



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 343 559 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **31.03.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 3/02, C25D 3/38,
C25D 3/12**

(21) Anmeldenummer: **89109164.7**

(22) Anmeldetag: **22.05.89**

(54) Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen als galvanotechnische Hilfsstoffe.

(30) Priorität: **25.05.88 DE 3817722**

(73) Patentinhaber: **Raschig AG
Mundenheimer Strasse 100
W-6700 Ludwigshafen/Rhein(DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.11.89 Patentblatt 89/48

(72) Erfinder: **Clauss, Wolfgang
Ginsterweg 3
W-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: Kurze, Werner
Wiesenstrasse 17
W-6708 Neuhofen(DE)
Erfinder: Leifeld, Ferdinand
Eduard Jost Strasse 21
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Wasserberg, Willy
Speyerer Wingert 47
W-6708 Neuhofen(DE)**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
31.03.93 Patentblatt 93/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
**GB-A- 2 159 539
US-A- 2 830 014
US-A- 3 280 130**

(74) Vertreter: **Berendt, Thomas, Dr.rer.nat.
Dipl.-Chem.
Patentanwälte Dr.rer.nat. Dipl.-Chem. Th. Be-
rendt Dr.Ing. Hans Leyh Dipl.-Ing. Hartmut
Hering Innere Wiener Strasse 20
W-8000 München 80 (DE)**

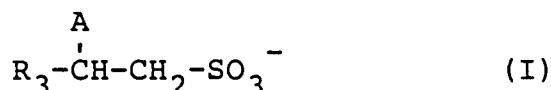
EP 0 343 559 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen der allgemeinen Formel I

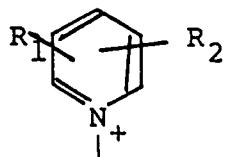
5



10

und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, wobei R_3 einen C₁-C₄-Niederalkylrest darstellt und A
1.) ein Pyridinium-Rest

15

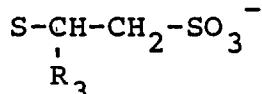


20

ist, dessen Substituenten R₁ und R₂ Wasserstoff oder einen C₁-C₃-Niederalkylrest bedeuten, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Pyridiniumrest einen kondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring bilden oder

25 2.) ein Mercaptorest -S-R₄ ist, in dem R₄ Wasserstoff oder die Gruppe

30



ist,

als galvanotechnische Hilfsstoffe.

Einige dieser Verbindungen, nämlich solche der Formel I mit A-Pyridinium und $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ (Can. J.

35 Chem. 1984, 62 (19), Seiten 1977-95) und $\text{R}_3 = n - \text{C}_4\text{H}_9$ (J. Am. Chem. Soc. 76, (1954) Seite 3945) sind zwar bekannt, aber nicht für galvanotechnische Zwecke.

Andererseits sind Propansulfonverbindungen mit einem Pyridiniumsubstituenten bzw. einem Chinolin-substituenten in 3-Stellung für galvanotechnische Zwecke als Glanzbildner und Einebner in sauren Nickelbädern bekannt (vgl. DE-PS 1 004 011). Überraschenderweise zeigen erfindungsgemäß verwendete 2-substituierte Ethansulfonverbindungen mit einer Alkylkettenverzweigung am C2 gute Glanzbildung und Einebnung insbesondere von Nickel- und Kupferüberzügen, obwohl die sterische Hinderung schlechte Ergebnisse erwarten lässt. Auf diese Weise ist durch zahlreiche Substanzvarianten Anpassung und Optimierung an verschiedene galvanische Forderungen möglich.

Die Herstellung solcher erfindungsgemäß verwendeter Verbindungen erfolgt durch gleichzeitiges Umsetzen von Verbindungen AH oder A mit einem Olefin $\text{R}_3-\text{CH} = \text{CH}_2$ mit Schwefeltrioxid in einem inerten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch oder durch Sulfonieren des Olefins im Gemisch mit Dioxan in einem Fallfilmreaktor und Umsetzen des erhaltenen 1,2-Sulfons mit der Verbindung AH oder A.

Beide Verfahrensweisen sind Gegenstand älterer nicht vorveröffentlichter Schutzrechte.

Wie gefunden wurde, sind insbesondere die Pyridin- und Chinolinlderivate der 2-substituierten Ethansulfonbetaine besonders gute Glanzbildner und Einebner in sauren Nickelbädern, während die Mercaptoderivate als Glanzbildner in sauren Kupferbädern geeignet sind.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

55

Beispiel 1

Es wurde ein galvanisches Nickelbad wie folgt angesetzt:

5	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 10%;">50 g/l</td><td>Borsäure</td></tr> <tr><td>70 g/l</td><td>Nickelchlorid .6 H₂O</td></tr> <tr><td>330 g/l</td><td>Nickelsulfat .7 H₂O</td></tr> <tr><td>2 g/l</td><td>Saccharin</td></tr> <tr><td>0,2 g/l</td><td>Versuchsverbindung</td></tr> <tr><td>0,02 g/l</td><td>Einebner (Epichlorhydrin-Propargylalkohol-Addukt)</td></tr> </table>	50 g/l	Borsäure	70 g/l	Nickelchlorid .6 H ₂ O	330 g/l	Nickelsulfat .7 H ₂ O	2 g/l	Saccharin	0,2 g/l	Versuchsverbindung	0,02 g/l	Einebner (Epichlorhydrin-Propargylalkohol-Addukt)
50 g/l	Borsäure												
70 g/l	Nickelchlorid .6 H ₂ O												
330 g/l	Nickelsulfat .7 H ₂ O												
2 g/l	Saccharin												
0,2 g/l	Versuchsverbindung												
0,02 g/l	Einebner (Epichlorhydrin-Propargylalkohol-Addukt)												
10													

destilliertes Wasser auf 1 Liter, pH-Wert 4,0 mit Schwefelsäure eingestellt.

Es wurde jeweils 10 min. bei 2 A/dm² und 60 °C ein Messingblech in einer Hull-Zelle vernickelt. Das

15 Blech war vorher in alkalischer Lösung und nach dem Waschen mit Wasser bei 2,5 A 2 min. kathodisch entfettet worden. Anschließend wurden die Bleche mit Wasser gespült und 30 sec. in einen Beizentfetter getaucht und danach mit Zellstoff abgerieben und nochmals mit Wasser gespült. Die Bewegung des Bades geschah durch Lufteinperlen.

Es wurden als Versuchsverbindungen zum Beispiel

- 20 a.) 1-(2-Sulfopropyl)-pyridiniumbetaín und
b.) 1-(2-Sulfopentyl)-pyridiniumbetaín

eingesetzt.

Die Bleche zeigten nach der Vernickelung eine einheitliche Fläche, guten Glanz und Einebnung. Die Lagerstabilität der angesetzten Zusatzlösung bei 60 °C war gut.

Beispiel 2

Es wurde ein Bad aus

30	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 10%;">22,5 g/l</td><td>Kupfer als Sulfat</td></tr> <tr><td>185 g/l</td><td>Schwefelsäure und</td></tr> <tr><td>75 mg/l</td><td>Chlorid (als Salzsäure) sowie</td></tr> <tr><td>8 ml/l</td><td>nicht ionisches Netzmittel (Polyglykoltyp)</td></tr> </table>	22,5 g/l	Kupfer als Sulfat	185 g/l	Schwefelsäure und	75 mg/l	Chlorid (als Salzsäure) sowie	8 ml/l	nicht ionisches Netzmittel (Polyglykoltyp)
22,5 g/l	Kupfer als Sulfat								
185 g/l	Schwefelsäure und								
75 mg/l	Chlorid (als Salzsäure) sowie								
8 ml/l	nicht ionisches Netzmittel (Polyglykoltyp)								
35									

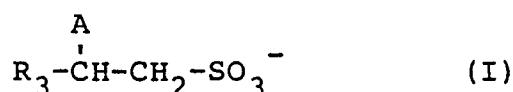
verwendet.

Hierzu wurden steigende Konzentrationen von Natrium-2-mercanto-propan-1-sulfonat eingesetzt. Es wurde eine Prüf-Zelle von 1,5 l Badinhalt verwendet. Die Versuchskupferbleche waren matt und gewinkelt. Sie wurden mit 0,8 m/min senkrecht zur Anode bewegt (3 cm Hub). Es wurde mit einer kathodischen 40 Stromdichte von 3 A/dm² 30 min bei 25 °C galvanisch verkupfert. Die Kathode bestand aus gewinkeltem Kupferblech.

Bei einer Konzentration von 0,2 bis 0,4 mg/l ergab die Verbindung einen sehr guten Glanz.

Patentansprüche

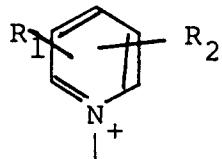
- 45 1. Verwendung von 2-substituierten Ethansulfonverbindungen der allgemeinen Formel I



und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, wobei R₃ einen C₁-C₄-Niederalkylrest darstellt und A

1.) ein Pyridinium-Rest

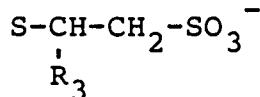
5



10 ist, dessen Substituenten R₁ und R₂ Wasserstoff oder einen C₁-C₃-Niederalkylrest bedeuten, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Pyridiniumrest einen kondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring bilden, oder

2.) ein Mercaptorest -S-R₄ ist, in dem R₄ Wasserstoff oder die Gruppe

15



20 ist,

als galvanotechnische Hilfsstoffe.

25 2. Verwendung von Verbindungen der Formel I mit A = (1) als Glanzbildner und Einebner in sauren galvanischen Nickelbädern.

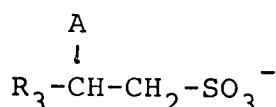
3. Verwendung von Verbindungen der Formel I mit A = (2) als Glanzbildner in sauren galvanischen Kupferbädern.

Claims

30

1. Use of 2-substituted ethane sulphone compounds of the general formula I.

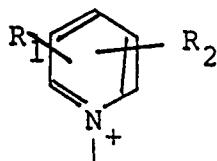
35



or the alkali or ammonium salts thereof wherein R₃ is a C₁-C₄ lower alkyl residue and A is

40 1.) a pyridinium residue

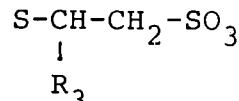
45



50 in which the substuents R₁ and R₂ mean hydrogen or a C₁-C₃ lower alkyl residue or R₁ and R₂ together with the pyridinium residue form a condensed 6-membered aromatic ring or

2.) a mercapto residue S-R₄ wherein R₄ is hydrogen or the group

55



as galvanotechnical adjuvants.

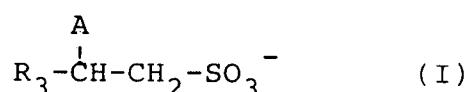
2. Use of the compounds of formula I wherein A = (1) as brighteners and levelling agents in acid nickel electroplating baths.
3. Use of the compounds of formula I. with A = (2) as brighteners in acid copper electroplating baths.

5

Revendications

1. Utilisation de composés éthanesulfonés substitués en position 2 de formule générale I

10

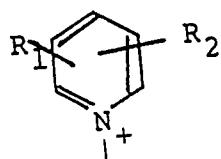


15

et de leurs sels alcaline ou d'ammonium, dans laquelle R₃ représente un alkyle inférieur en C₁-C₄ et A représente

- 1.) un reste pyridinium

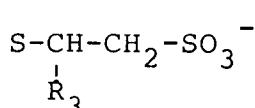
20



25

dont les substituants R₁ et R₂ représentent un hydrogène ou alkyle inférieur en C₁-C₃, ou R₁ et R₂ représentent ensemble avec la reste pyridinium, un cycle aromatique condensé à 6 chaînons, ou
2.) un reste mercapto -S-R₄, dans lequel R₄ représente un hydrogène ou le groupe

30



35

comme substance auxiliaire das les techniques galvaniques.

40

2. Utilisation de composés de formule I avec A = (1) comme agent de brillance et agent égalisateur das les bains galvaniques acides au nickel.
3. Utilisation de composés selon la revendication 1 avec A = (2) comme agent de brillance das les bains galvaniques acides au cuivre.

45

50

55