

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 558

(21) PV 3047-87.Y
(22) Přihlášeno 29 04 87

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 03 09 91

(11)

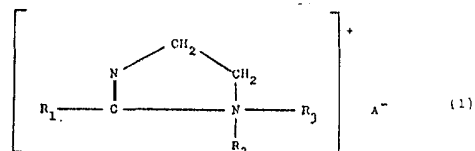
(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 25 D 3/12

(75) Autor vynálezu DOSTÁL JAROSLAV ing., PRAHA
NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA

(54) Leskutvorná přísada

(57) Leskutvorná přísada je složena z alken-sulfonanů alkalických kovů, solí aromatických sulfokyselin s alkalickými kovy nebo jejich derivátů, alkinpolyolů a alkinpolyolů ethoxylovaných do jednoho i více stupňů, adičních produktů substituovaných aminoacetylenů s minerálními kyselinami, alkinsulfonanů alkalických kovů, vody a sloučenin obecného vzorce 1, kde znamená R_1 - alifatický alkyl o počtu uhlíků 1 až 18, R_2 - -H, -COOH; vzorec 2; kde m - 1 až 5, R_3 - -H, -COOH; vzorec 3, vzorec 4; vzorec 5, kde n - 1 až 5; A^- - OH^- , Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} . Obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin a vodu. Vzhledem k obsahu derivátů imidazolu má schopnost potlačovat zabudování rozkladných produktů organických sloučenin s obsahem vázané síry a umožňuje tak vylučovat lesklé niklové povlaky s obsahem síry nižším než 0,07 % hmot.



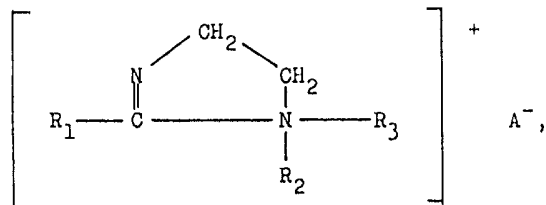
Vynález se týká leskutvorné přísady do lázní, složených ze síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého a kyseliny borité.

Korozní odolnost niklových povlaků závisí na jejich celkové tloušťce a elektrochemické ušlechtilosti, kterou výrazně ovlivňuje obsah zabudovaných nečistot, především síry. Nečistoty se do povlaku dostávají při elektrokrytalizaci, tj. elektrolytickém vylučování niklu na základním kovu - obvykle oceli. V krystalové mřížce niklu zůstávají zabudovány zbytky rozkladných produktů organických sloučenin, používaných jako součásti leskutvorných přísad, které jsou nositeli technických parametrů povlaků, například lesku, vyrovnávání, tažnosti a podobně. Leskutvorné přísady jsou obvykle formulovány tak, že jedna skupina obsahuje pouze sloučeniny zařazené do tzv. 1. třídy, zajišťující vyrovnávání a nízkou hodnotu vnitřního pnutí povlaků - jsou to například alkensulfonany alkalických kovů, deriváty aromatických sulfokyselin, thiosloučeniny a další organické kyslíkaté sloučeniny síry. Druhá skupina obsahuje pouze zčásti sloučeniny 1. třídy pro krytí výnosu z lázně na zboží a dále sloučeniny zařazené do tzv. 2. třídy, zajišťující především lesk. Jsou to například alkinpolyoly, ethoxylované alkinpolyoly, alkinsulfonany alkalických kovů, heterocyklické sloučeniny s obsahem dusíku nebo síry atd.

Největším zdrojem síry jsou aromatické sulfokyseliny a jejich deriváty, které v niklovacích lázních slouží ke snižování vnitřního pnutí povlaků, zanedbatelný není ani vliv alkensulfonanů, popřípadě tenzidů obsahujících sulfoskupinu, používaných ke snižování povrchového napětí.

Byla již učiněna řada pokusů, jak omezit zabudování síry do povlaků, především pečlivou volbou organických sloučenin. Místo derivátů aromatických sulfokyselin byly použity například ftalanhydrid nebo ftalimid, ale bez většího úspěchu. Při výběru tenzidů byly alkylsulfonany a alkylarylsulfonany nahrazeny například alkylfenolpolyglykoethery. Avšak vzhledem k tomu, že dosud nebyl vyřešen nejdůležitější problém, tj. náhrada derivátů aromatických sulfokyselin, jsou všechna dosud navržená opatření problematická. V povlácích vylučovaných z běžně používaných niklovacích lázní se obsah síry pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,4 % hmot.

Popsané nedostatky jsou odstraněny řešením podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do leskutvorné přísady s obsahem sloučenin zařazených do 1. a 2. třídy určené pro vylučování lesklých niklových povlaků, jsou přidány deriváty imidazolu. Leskutvorná přísada je potom složena z alkensulfonanů alkalických kovů - vinylsulfonanu sodného, allylsulfonanu sodného, 1,3-butadien-1-sulfonanu sodného, solí aromatických sulfokyselin s alkalickými kovy nebo jejich derivátů - benzen-mono-, di- nebo trisulfonanu sodného, naftalen-mono-, di- nebo tri-sulfonanu sodného, 2-naftol-6,8-disulfonanu sodného, p-toluensulfamidu, benzensulfamidu, o-benzoylsulfimidu, bis-benzensulfonylimidu, alkinpolyolů a alkinpolyolů ethoxylovaných do jednoho i více stupňů - 2-butin-1,4-diolu, 2-propin-1-olu, 3-hexin-2,5-diolu, monoethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, monoethoxylovaného 2-propin-1-olu, adičních produktů substituo- vaných aminoacetylenů s minerálními kyselinami - N,N-diethyl-2-propin-1-amin sulfát, N,N-diethyl-2-pentin-1-amin sulfát, alkinsulfonanů alkalických kovů - 2-propin-1-sulfonanu sodného, 3-pentin-1-sulfonanu sodného, 2-butin-1,4-disulfonanu sodného a derivátů pyridinu obecného vzorce



kde znamenají - R_1 - alifatický alkyl o počtu uhlíků 1 až 18

R_2 - -H, -COOH, $-(CH_2)_mCOOH$, kde m - 1 až 5

R_3 - -H, -COOH, $-(CH_2)_nCOOH$, $-(CHOH)_nCH_2SO_3H$, $-(CH_2)_nOH$, kde n - 1 až 5

A^- - OH^- , Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}

Přísada obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin a dále vodu.

Bylo zjištěno, že tato leskutvorná přísada má vzhledem k obsahu derivátů imidazolu schopnost potlačovat zabudování rozkladných produktů organických sloučenin s obsahem vázané síry a umožňuje tak vylučovat lesklé niklové povlaky s obsahem síry nižším, než 0,07 % hmot. Důsledkem je vzrůst elektrochemické ušlechtilosti, a tím i korozní odolnosti povlaků vyloučených z leskle niklovacích lázní s obsahem této leskutvorné přísady.

Podrobné vysvětlení je podáno na následujících příkladech.

Příklad 1

Do niklovací lázně o složení 300 g síranu nikelnatého, 60 g chloridu nikelnatého, 40 g kyseliny borité, 2 g allylsulfonanu sodného, 2,5 g o-benzoylsulfimidu a 0,2 g ethoxylovaného a sulfonovaného alkoholu o 12 až 14 uhlících jako tenzidu v 1 000 ml roztoku byly přidány 2 g leskutvorné přísady o složení 10 % hmot. allylsulfonanu sodného, 20 % hmot. o-benzoylsulfimidu, 5 % hmot. 2-naftol-6,8-disulfonanu sodného, 1,5 % hmot. 2-butin-1,4-diolu, 2,25 % hmot. diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, 0,15 % hmot. N,N-diethyl-2-propin-1-amin-hydrochloridu, 2,5 % hmot. 2-propin-1-sulfonanu sodného, zbytek do 100 % hmot. voda. V této lázni byl při teplotě 60 °C, pH 3,9 a katodické proudové hustotě 300 A na m² pokoven vyleštěný plech vyrobený z nerezové oceli o ploše 0,02 m² na tloušťku povlaku 30 μm. Po usušení byl povlak sejmут, rozpuštěn v koncentrované kyselině dusičné a v roztoku byl stanoven obsah síranů. Nalezený obsah síry v povlaku byl 0,12 % hmot.

Shodná zkouška byla provedena v niklovací lázni jako v předešlém případě, pouze s rozdílem, že do leskutvorné přísady bylo přidáno 0,15 % hmot. derivátu pyridinu, kde R_1 - $-(CH_2)_{17}CH_3$, R_2 - CH_2COOH , R_3 - $-CH_2CH_2OCH_2COOH$, A^- - Cl^- . Povlak byl na nerezovém plechu vyloučen za shodných podmínek, nalezený obsah síry v povlaku byl 0,065 % hmot.

Příklad 2

Do niklovací lázně o složení jako v příkladu 1 byly přidány 2 g leskutvorné přísady jako v příkladu 1 s tím, že do ní bylo přidáno 0,2 % hmot. derivátu pyridinu, kde R_1 - $-(CH_2)_9CH_3$, R_2 - -H, R_3 - $-CHOHCH_2SO_3H$, A^- - HSO_4^- . Povlak byl na nerezovém plechu vyloučen za shodných podmínek jako v příkladu 1, nalezený obsah síry v povlaku byl 0,055 % hmot.

Příklad 3

Do niklovací lázně o složení jako v příkladu 1 byly přidány 2 g leskutvorné přísady jako v příkladu 1 s tím, že do ní bylo přidáno 0,15 % hmot. derivátu pyridinu, kde R_1 - $-(CH_2)_7CH_3$, R_2 - $-(CH_2)_7COOH$, R_3 - $-(CH_2)_2OH$, A^- - Cl^- . Povlak byl na nerezovém plechu vyloučen za shodných podmínek jako v příkladu 1, nalezený obsah síry v povlaku byl 0,065 % hmot.

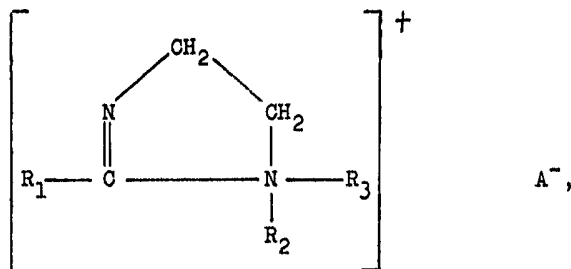
Vynález je možno využívat při galvanickém niklování výrobků v oblasti strojírenských a elektrotechnických podniků a výrobních družstev.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Leskutvorná přísada do lázní, složených ze síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého a kyseliny borité, obsahující alkensulfonany alkalických kovů, soli aromatických sulfokyselin s alkalickými kovy nebo jejich deriváty, alkinpolyoly a alkinpolyoly ethoxylované do jednoho i více stupňů, adiční produkty substituovaných aminoacetylenů s minerálními kyselinami a alkensulfonany alkalických kovů, vyznačující se tím, že sestává z

- 5,0 až 15 % hmot. vinylsulfonanu sodného, allylsulfonanu sodného, 1,3-butadien-1-sulfonanu sodného
- 2,0 až 25,0 % hmot. benzen-mono, di- nebo tri-sulfonanu sodného, naftalen-mono-, di- nebo tri-sulfonanu sodného, 2-naftol-6,8-disulfonanu sodného, p-toluensulfamidu, benzensulfamidu, o-benzoylsulfimidu, bis-benzensulfonylimidu
- 0,5 až 5,0 % hmot. 2-butin-1,4-diolu, 2-propin-1-olu, 3-hexin-2,5-diolu, monoethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, monoethoxylovaného 2-propin-1-olu
- 0,05 až 2,0 % hmot. N-N-diethyl-2-propin-1-amin-hydrochloridu, N,N-dimethyl-2-propin-1-amin-sulfátu, N,N-diethyl-2-pentin-1-amin sulfátu
- 0,5 až 5,0 % hmot. 2-propin-1-sulfonanu sodného, 3-pentin-1-sulfonanu sodného, 2-butin-1,4-disulfonanu sodného
- 40,0 až 95,0 % hmot. vody

a dále obsahuje 0,05 až 1,0 % hmot. sloučenin obecného vzorce



kde znamenají - R_1 - alifatický alkyl o počtu uhlíků 1 až 18

R_2 - -H, -COOH, $-(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, kde $m = 1$ až 5

R_3 - -H, -COOH, $-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $-(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, kde $n = 1$ až 5

A^- - OH^- , Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}

a obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin.