
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8203371**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Additief; basisch zinkelektroplateringsbad; werkwijze voor het gebruiken daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C 93/00, C07C 97/02, C07D 233/06, C25D 3/22.
- ⑦1 Aanvrager: Occidental Chemical Corporation te Warren, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8203371.
- ②2 Ingediend 30 augustus 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 8 september 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 300316 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 5 april 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Additief; basisch zinkelektroplateringsbad; werkwijze voor het gebruiken daarvan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een basisch zinkelektroplateringsbad en op een werkwijze, alsmede op nieuwe organische verbindingen die als additieven daarin bruikbaar zijn. De nieuwe verbinding volgens de uitvinding is een gealkyleerde hydroxyl-
5 arylverbinding die met voordeel gebruikt kan worden voor een glansgevende en/vlekken verhinderende werking in cyanide-houdende of cyanide-vrije basische zinkelektroplateringsbaden.

De basische zinkelektroplatering wordt gewoonlijk uitgevoerd in basische baden die cyanide bevatten, hetwelk een gunstig effect
10 heeft doordat een glanzende, uniforme zinkplatering over een breed gebied van stroomdichtheden wordt gerealiseerd. De stijgende kosten echter van het gebruik van cyanide-houdende baden met de daaraan verbonden problemen van afvalverwerking heeft geleid tot de ontwikkeling van cyanide-vrije plateringsbaden. Een techniek voor cyanide-vrije basische
15 zinkelektroplatering omvat het gebruik van een plateringbad dat natriumzinkaat-elektrolyt omvat. Helaas zijn cyanide-vrije baden in het algemeen gevoelig voor een opeenhoping van zowel metallische als organische verontreinigingen in het plateringssysteem. Hoewel het bad aanvankelijk goed kan werken, is het onderhevig aan een verslechtering van zijn wer-
20 king doordat steeds donkerder afzettingen kunnen optreden bij volgende glanzende dompelpassiveringsstappen.

Volgens de onderhavige uitvinding is een nieuwe verbinding gevonden die in brede zin bruikbaar is als additief in basische zinkelektroplateringsbaden. De nieuwe verbinding volgens de onderhavige
25 uitvinding is derhalve bruikbaar als glansgevend en anti-vlekvormingsadditief aan cyanide-houdende basische zinkelektroplateringsbaden en is bijzonder bruikbaar als glansgevend en anti-vlekvormingsadditief aan basische zinkplateringsbaden die cyanide-vrij zijn zoals natriumzinkaatbaden. De plateringsbaden volgens de uitvinding zijn geschikt
30 voor zinkplatering over een breed stroomdichtheidsgebied en zijn bruikbaar met alle typen omzettingsbekledingen, waaronder chromaat en niet-chromaat omzettingsbekledingen.

Een verder begrip van de onderhavige uitvinding zal

worden verkregen aan de hand van de volgende beschrijving waarin alle delen en percentages op het gewicht betrekking hebben, tenzij specifiek anders is aangegeven.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe
 5 verbindingen, op zinkelektroplateringsbaden die de verbindingen bevatten en op elektroplateringswerkwijzen waarbij de verbindingen worden gebruikt. De nieuwe verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn gealkyleerde hydroxylarylverbindingen, bijvoorbeeld vanilline dat gealkyleerd is met 3-chloor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride. De nieuwe ver-
 10 bindingen zijn bijvoorbeeld bruikbaar gebleken als additieven in basische zinkelektroplateringsbaden, als glans-gevend en/of anti-vlekvoormings-additief over een breed stroomdichtheidsgebied. Een basisch zinkelektroplateringsbad volgens de onderhavige uitvinding omvat de nieuwe additiefverbinding. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat
 15 elektrolytische afzetting van een zinkafzetting uit het bad volgens de onderhavige uitvinding op een substraatoppervlak.

De nieuwe verbindingen volgens de onderhavige uitvinding hebben de structuur volgens formule I van het formuleblad, waarin R_1 gekozen is uit waterstof, alkyl met 1 - 4 koolstofatomen en alkoxy
 20 met 1 tot 4 koolstofatomen; R_2 gekozen is uit een aldehydegroep en een bisulfietadduct van een aldehydegroep; R_3 gekozen is uit alkyl met 1 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkyl met 2 tot 6 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 6 koolstofatomen, alkynyl met 2 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkenyl met 3 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkynyl met 3 tot 6 koolstofato-
 25 men, oxoalkyl met 2 tot 6 koolstofatomen, en oxoalkenyl met 3 tot 6 koolstofatomen; Y gekozen is uit de groep met formule II en de groep met formule III; X halogeen of sulfaat is; R_4 gekozen is uit alkyl, hydroxyalkyl, en carboxyalkyl, waarbij telkens alkyl 1 tot 4 koolstofatomen heeft; en R_5 waterstof of een andere aanliggende gecondenseerde
 30 aromatische zesring is.

Verbindingen volgens de uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden gemaakt door een hydroxyalkylverbinding zoals vanilline te alkyleren met een trialkylammonio-halogeen-alkylhalogenidezout zoals 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride onder toepassing van
 35 conventionele technieken. Een verder begrip van de verbindingen en hun bereiding kan worden verkregen uit de specifieke voorbeelden I tot III.

Specifieke en geprefereerde verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn:

de verbinding volgens voorbeeld I, nl. 3-(4-formylfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride;

5 de verbinding van voorbeeld II, nl. 3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride; en

de verbinding van voorbeeld III, nl. 3-(3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyl)-1-methylimidazoliumchloride, bisulfiet-adduct.

10 De verbindingen volgens de uitvinding zijn bruikbaar als additieven door basische zinkelektrolytbadplateringsbaden in het algemeen en kunnen met voordeel worden gebruikt in cyanidevrije basische zinkelektrolytbadplateringsbaden. De additieven zijn bijvoorbeeld bruikbaar als glans-gevend middel en om de ontwikkeling na volgende glansdompelpassiveringsstappen van donkere vlekken op een zinkplatering, afgezet uit
15 een cyanide-vrij basisch zinkbad dat het additief omvat, te verhinderen of te verminderen. Bovendien verschaffen de additieven een glans-gevende werking in een cyanidehoudend bad en kunnen als anti-vlekformingsadditief daarin worden gebruikt wanneer vlekvorming van koper of andere
20 metaalionen zou optreden. De additieven zijn effectief over een breed stroomdichtheidsgebied.

De additieven volgens de uitvinding worden in het werkende bad gebruikt in een concentratie waarmee het gewenste effect van het additief wordt verkregen, bijvoorbeeld een anti-vlekformings-
25 effect of een glans-gevend effect. In het algemeen worden de additieven gebruikt in een concentratie in het gebied van ongeveer 0,1 g/l tot ongeveer 10 g/l, en bij voorkeur van ongeveer 0,5 g/l tot ongeveer 5 g/l.

Behalve de additieve verbinding, omvat een plateringsbad volgens de uitvinding zinkionen of zinkaationen voor de afzetting
30 van zinkmetaal daaruit. De zinkbron in het bad kan op een conventionele wijze worden geleverd. Zo zijn bijvoorbeeld geprepareerde geconcentreerde oplossingen van zinkaationen in de handel verkrijgbaar. Anderzijds kunnen zinkaationen worden verkregen door zeer zuiver zinkmetaal op te lossen in natriumhydroxyde van voldoende hoge zuiverheid teneinde
35 het zink te complexeren. Het zal natuurlijk duidelijk zijn dat zink of zinkaationen hier worden gebruikt in een hoeveelheid waarmee zink elek-

trolytisch wordt afgezet tot aan een hoeveelheid waarbij niet langer bevredigende elektrolytische afzettingen worden verkregen. Typerend worden concentraties van ongeveer 2 tot ongeveer 30 g/l, bij voorkeur van ongeveer 4 tot ongeveer 15 g/l (gebaseerd op zinkmetaal) in het werkbad gebruikt. Typerende concentraties van natriumhydroxyde bedragen ongeveer 50 tot ongeveer 90 g/l en typerende concentraties van natriumcyanide bedragen ongeveer 8 tot ongeveer 112 g/l.

Het werkbad of oplossing kan ook een of meerdere extra glans-gevende middelen omvatten. In het bijzonder versterkt de verbinding volgens de uitvinding de glans en schittering van de zinkafzetting wanneer hij samen wordt gebruikt met een glans-gevend middel, gekozen uit polyvinylalcohol, polyethyleenpolyaminen of quaternaire zouten daarvan, gequaterniseerde pyridinecarbonzuren, condensatiepolymeren van een epichloorhydrine en een heterocyclische verbinding met tenminste twee stikstofatomen, en mengsels daarvan.

Natuurlijk kunnen ook andere optionele ingrediënten van het gewoonlijk in basische zinkelektroplateringsbaden toegepaste type in het werkbad volgens de uitvinding worden gebruikt. Derhalve kunnen korrelverfijners, bevochtigingsmiddelen, bufferstoffen, complexeermiddelen, en dergelijke daarin worden gebruikt.

Tijdens gebruik geeft het bad volgens de onderhavige uitvinding niet alleen een glanzende zinkafzetting met goede korrelverfijning, maar verdraagt het tevens een langdurig gebruik en de aanwezigheid van verontreinigende metaalionen zoals ijzer(III)ionen in het bad.

Elektroplatering van zink uit een bad volgens de onderhavige uitvinding kan op een conventionele wijze worden uitgevoerd. De platering kan worden uitgevoerd bij kathodestroomdichtheden van ongeveer 5 tot ongeveer 80 ASF (54 - 861 A/m²) met of zonder agitatie. Het bad wordt gewoonlijk gebruikt bij kamertemperatuur, hoewel temperaturen tot aan 55°C kunnen worden gebruikt. Bij voorkeur wordt het bad of de oplossing gebruikt bij een temperatuur van ongeveer 20 tot ongeveer 35°C.

Een verder begrip van de onderhavige uitvinding zal aan de hand van de volgende voorbeelden worden verkregen.

35 Voorbeeld I

Op de volgende wijze werd een nieuwe verbinding volgens

de onderhavige uitvinding bereid:

Men mengde 15,9 g, 0,13 mol p-hydroxybenzaldehyde en 50 ml water en voegde daarna onder mengen 6,8 ml 50%-ig, 0,13 mol natriumhydroxyde toe. Het mengsel werd daarna tot 85°C verwarmd en in 5 3 uur tijd werd langzaam een 50%-ige waterige oplossing van 24 g, 0,13 mol 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride toegevoegd. Het reactieproduct was een verbinding met formule IV van het formuleblad, te weten de verbinding 3-(4-formylfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride.

10 Voorbeeld II

Men vermengde 10 g, 0,065 mol vanilline in 25 ml water met een equimolaire hoeveelheid natriumhydroxyde en voegde langzaam een 50%-ige waterige oplossing van 24,7 g, 0,065 mol 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride toe. Het mengsel werd gedurende 1½ uur 15 onder terugvloeiokoeling gekookt. Het reactieproduct was een verbinding met formule V van het formuleblad, te weten de verbinding 3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride.

Voorbeeld III

Men voegde 1 equivalent zoutzuur (52 ml, 0,628 mol) toe 20 aan 50 ml, 0,628 mol 1-methylimidazool en druppelde daarna langzaam een equimolaire hoeveelheid epichloorhydrine (68,5 ml, 0,628 mol) bij. Het mengsel werd gedurende 5 uur onder terugvloeiokoeling gekookt en daarna toegevoegd aan een oplossing van vanillinenatriumzout (95,45 g, 0,628 mol vanillan, 32,8 ml 50%-ig NaOH en 100 ml H₂O), kookte gedurende 3 uur 25 onder terugvloeiokoeling en koelde daarna af, waarbij een gele vaste stof werd verkregen die (40 g, 0,122 mol, 100 ml water) in reactie werd gebracht met 12,4 g, 0,13 mol natriumbisulfiet om de oplosbaarheid in water te vergroten. Het reactieproduct was een verbinding met formule VI van het formuleblad, te weten de verbinding 3-(3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyl)-1-methylimidazoliumchloride, bisulfietadduct. 30

Voorbeeld IV

Men bereidde een zinkplateringbad met de volgende samenstelling:

	zinkmetaal	7,8 g/l
35	natriumhydroxyde	83 g/l
	3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride	1 g/l

8203371

Men reinigde een gepolijst staalpaneel en plateerde in een 267 ml Hull cel bij een celstroom van 2 Ampère gedurende 10 minuten bij een temperatuur van 28°C zonder de oplossing te agiteren. De zinkplatering was glanzend beneden 30 ASF (323 A/ m²) terwijl door nabehandeling een helder omzettingsbekledingpassivaat werd verkregen.

Voorbeeld V

Overeenkomstig de procedure van voorbeeld IV werd elektrolytisch een zinkplatering afgezet uit een bad dat met de volgende samenstelling was bereid:

10	zinkmetaal	9 g/l
	natriumhydroxyde	90 g/l
	3-(3-(4-formyl-32-me- thoxyfenoxo)-2-hydroxy- propyl)-1-methylimida- zoliumchloride, bisul- fietadduct	0,9 g/l
15		

De zinkplatering was glanzend beneden 30 ASF (323 A/m²) en had een goede korrelverfijning tot aan 50 ASF (538 A/m²) terwijl door nabehandeling een helder omzettingsbekledingpassivaat werd verkregen.

20 Voorbeeld VI

Op de in voorbeeld IV beschreven wijze werd elektrolytisch een zinkplatering afgezet uit een bad dat met de volgende samenstelling was bereid:

	zinkmetaal	6 g/l
25	natriumhydroxyde	70 g/l
	ijzer(III)ionen	0,0075 g/l
	polyethyleenimine (molecuulgew. 1000)	0,5 g/l
30	reactieprodukt met 3-chloro-2-hydroxy- propyltrimethylammo- niumchloride (volgens het Amerikaanse oc- trooischrift 3.853.718)	

35 De zinkplatering was glanzend tot halfglanzend tussen 1 en 40 ASF (11 - 431 A/m²), en halfglanzend tot 80 ASF (861 A/m²). Na onderdompeling in een blauwglanzend omzettingsbekledingsbad verkleurde de zinkplatering op niet-uniforme wijze met donkerbruine vlekken en plekken zonder specificiteit met betrekking tot de stroomdichtheid.

Aan het bad werd vervolgens 0,5 g/l 3-(4-formyl-2-methoxyfenoxyl)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride toegevoegd en opnieuw werd een zinkplatering elektrolytisch uit het bad overeenkomstig de procedure van voorbeeld IV afgezet. De zinkafzetting was glanzend en uniform vrij van donkere vlekken na een chromaatomzetting-bekledingsstap.

Voorbeeld VII

Men bereidde een zinkelektroplateringsbad met de volgende samenstelling:

10	zinkmetaal	35 g/l
	natriumhydroxyde	81 g/l
	natriumcyanide	88 g/l

Men reinigde een gepolijst stalen proefpaneel en plateerde gedurende 5 minuten bij een temperatuur van 26°C in een 267 ml Hull cel bij 1 Ampère zonder de oplossing te agiteren. De verkregen afzetting was dof tot halfglanzend en had geen uniform uiterlijk.

Aan dit bad werd toegevoegd:

20	3-(4-formyl-2-methoxyfenoxyl)-	1,0 g/l
	2-hydroxypropyltrimethyl-	
	ammoniumchloride	

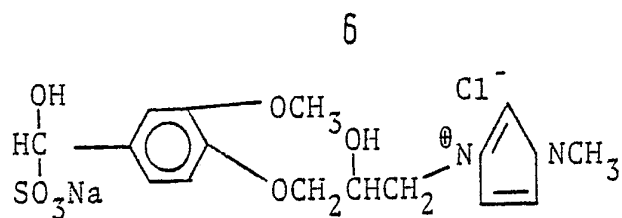
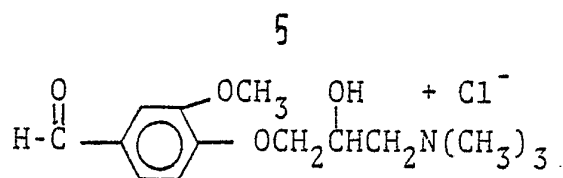
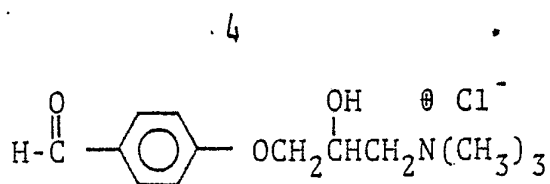
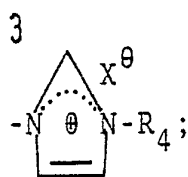
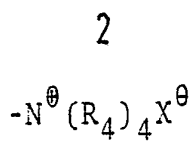
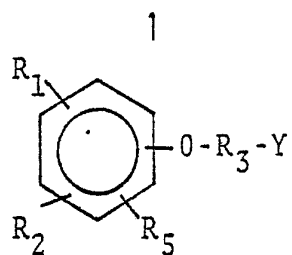
Een tweede paneel werd met de bovenstaande procedures geplateerd. De verkregen zinkafzetting was volledig glanzend en geschikt voor industriële of decoratieve toepassing in het stroomdichtheidsgebied van 1 tot 40 ASF (11 - 431 A/m²).

C O N C L U S I E S

=====

1. Verbinding met formule I van het formuleblad, waarin R_1 gekozen is uit waterstof, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen en alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen; R_2 gekozen is uit een aldehydegroep en een bisulfietadduct van een aldehydegroep; R_3 gekozen is uit alkyl met 1 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkyl met 2 tot 6 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 6 koolstofatomen, alkynyl met 2 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkenyl met 2 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkynyl met 3 tot 6 koolstofatomen, ketoalkyl met 2 tot 6 koolstofatomen, en ketoalkenyl met 3 tot 6 koolstofatomen; Y gekozen is uit de groep met formule II en de groep met formule III; X halogeen of sulfaat is; R_4 gekozen is uit alkyl, hydroxyalkyl en carboxyalkyl, waarbij telkens alkyl 1 tot 4 koolstofatomen heeft; en R_5 waterstof of een andere aanliggende gecondenseerde aromatische zesring is.
2. Verbinding volgens conclusie 1, te weten de verbinding 3-(4-formylfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride.
3. Verbinding volgens conclusie 1, te weten de verbinding 3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride.
4. Verbinding volgens conclusie 1, te weten de verbinding 3-(3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyl)-1-methylimidazoliumchloride, bisulfietadduct.
5. Basisch zinkelektroplateringsbad, omvattende een effectieve hoeveelheid van een verbinding met formule I van het formuleblad, waarin R_1 gekozen is uit waterstof, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen en alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen; R_2 gekozen is uit een aldehydegroep en een bisulfietadduct van een aldehydegroep; R_3 gekozen is uit alkyl met 1 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkyl met 2 tot 6 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 6 koolstofatomen, alkynyl met 2 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkenyl met 2 tot 6 koolstofatomen, hydroxyalkynyl met 3 tot 6 koolstofatomen, ketoalkyl met 2 tot 6 koolstofatomen, en ketoalkenyl met 3 tot 6 koolstofatomen; Y gekozen is uit de groep met formule II en de groep met formule III; X halogeen of sulfaat is; R_4 gekozen is uit alkyl, hydroxyalkyl en carboxyalkyl, waarbij telkens alkyl 1 tot 4 koolstofatomen heeft; en R_5 waterstof of een andere aanliggende gecondenseerde aromatische zesring is.

6. Bad volgens conclusie 5, waarin genoemde verbinding de verbinding 3-(4-formylfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride is.
7. Bad volgens conclusie 5, waarin genoemde verbinding de verbinding 3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride is.
8. Bad volgens conclusie 5, waarin genoemde verbinding de verbinding 3-(3-(4-formyl-2-methoxyfenoxy)-2-hydroxypropyl)-1-methylimidazoliumchloride, bisulfietadduct is.
- 10 9. Bad volgens conclusie 5, omvattende zinkaationen in een doelmatige hoeveelheid om daaruit zink elektrolytisch af te zetten.
10. Bad volgens conclusie 9, waarin de zinkaationen aanwezig zijn in een concentratie van ongeveer 2 g/l tot ongeveer 30 g/l gebaseerd op zinkmetaal.
- 15 11. Bad volgens conclusie 6, omvattende zinkaationen in een doelmatige hoeveelheid om daaruit zink elektrolytisch af te zetten.
12. Bad volgens conclusie 7, omvattende zinkaationen in een doelmatige hoeveelheid om daaruit zink elektrolytisch af te zetten.
13. Bad volgens conclusie 8, omvattende zinkaationen in een
- 20 doelmatige hoeveelheid om daaruit zink elektrolytisch af te zetten.
14. Bad volgens conclusie 11, waarin genoemde verbinding aanwezig is in een concentratie van ongeveer 0,1 g/l tot ongeveer 10 g/l.
15. Bad volgens conclusie 12, waarin genoemde verbinding aanwezig is in een concentratie van ongeveer 0,1 g/l tot ongeveer 10 g/l.
- 25 16. Bad volgens conclusie 13, waarin genoemde verbinding aanwezig is in een concentratie van ongeveer 0,1 g/l tot ongeveer 10 g/l.
17. Werkwijze voor het elektrolytisch afzetten van zink op een substraat uit een bad, gekenmerkt doordat een bad volgens een of meer van de conclusies 5 - 16 wordt gebruikt.



8203371