



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.02.1970 (P. 138710)

Pierwszeństwo: 10.02.1969 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.05.1976

MKP C23b 5/46

Int. Cl.² C25D 3/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Derek Martin Lyde

Uprawniony z patentu: Albright and Wilson Limited, Oldbury (Wielka
Brytania)

Kąpiel galwaniczna do nakładania powłok niklowych

1

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel galwaniczna do nakładania powłok niklowych, zwłaszcza powłok błyszczących.

Znane są różne związki acetylenowe dodawane do kąpiei galwanicznych niklowych jako substancje blaskotwórcze. Stwierdzono również, że błyszczące powłoki uzyskuje się przy równoczesnej obecności w kąpiei organicznej związków siarkowo-tlenowych. W brytyjskim opisie patentowym nr. 747 908 opisano zastosowanie substancji blaskotwórczych w kąpielach galwanicznych zawierających różne alkohole acetylenowe, szczególnie 2-butyndiol-1,4 w połączeniu z organicznymi związkami siarkowo-tlenowymi. W brytyjskim opisie patentowym nr. 864 287 opisano zastosowanie jako dodatków do kąpiei niklujących, produktów kondensacji alkinoli z epoksydami w połączeniu z organicznymi związkami siarkowo-tlenowymi. W obu opisach patentowych wyszczególniono dużą liczbę organicznych związków siarkowo-tlenowych, użytecznych w łącznym zastosowaniu z wyszczególnionymi związkami acetylenowymi. Wśród tych ostatnich jako szczególnie użyteczny wymieniono kwas naftaleno-1,3,6-trójsulfonowy.

Zestawy dodatków, opisane w powyższych opisach patentowych stosowano głównie do kąpiei Wattsa, to jest do elektrolitu zawierającego siarczan niklawy (225—350 g/l), chlorek niklawy (30—50 g/l) i kwas borowy (20—45 g/l). Błyszczące powłoki

2

uzyskiwano dodając do tej kąpiei soli sodowej kwasu naftalenotrójsulfonowego i 2-butyndiolu-1,4 lub produktu kondensacji 2-butyndiolu-1,4 z dwoma molami tlenu etylenu, zwanego 1,4-dwu(β-5 -hydroksyetoxy)-2-butyne. Stosując te dodatki w przypadku kąpiei o dużej zawartości chlorku niklawego (150—350 g/l) nie uzyskuje się zadowalających wyników; powłoki są kruche i pękają. Zmiany stężenia dodatków organicznych nie poprawiają jakości powłok.

Zgodnie z wynalazkiem stwierdzono, że doskonałe, błyszczące i równomierne powłoki nikłowe można uzyskać również z kąpiei o wysokim stężeniu chlorków, stosując dodatki określonych związków acetylenowych w połączeniu z minimalną 15 ilością odpowiedniego typu organicznego związku siarkowo-tlenowego. Dodatki te wprowadzone do kąpiei dają lepsze wyniki niż dodatki opisane we wspomnianych patentach. Stanowią one mieszaniny, w określonych proporcjach, związku α-hydroksy-20 acetylenowego i produktu kondensacji tego związku z tlenkiem alkilenu oraz sacharyny względnie jej pochodnej, w ilości co najmniej 1 g/l.

Zestaw dodatków według wynalazku wprowadza 25 się do wodnego roztworu elektrolitu do niklowania zawierającego (a) co najmniej 30 g/l soli niklawej, (b) 0,1—1,0 g/l mieszaniny związków acetylenowych, w skład której to mieszaniny wchodzi związek α-hydroksyacetylenowy i produkt 30 kondensacji tlenu alkilenu ze związkiem α-hy-

droksyacetylenowym: stosunek wagowy produktu kondensacji do związku α -hydroksyacetylenowego waha się w granicach od 1,5:1 do 7:1 i (c) 1,0–5,0 g/l sacharyny lub jej pochodnej.

Wynalazek znajduje zastosowanie w przypadkach elektrolitów zawierających sól niklową w ilości co najmniej 30 g/l. Takim elektrolitem może być przykładowo kąpiel Watta o składzie: 225–350 g/l siarczanu niklawego, 30–50 g/l chlorku niklawego i 20–45 g/l kwasu borowego. Szczegółne zastosowanie znajduje wynalazek do elektrolitów o wysokim stężeniu (150–350 g/l) chlorku niklawego. Pożądany skład takiego elektrolitu jest następujący: 50–225 g/l siarczanu niklawego, 150–200 g/l chlorku niklawego i 30–50 g/l kwasu borowego. Stosowane mogą być elektrolity zawierające 150–350 g/l chlorku niklawego jako jedyną sól niklu oraz elektrolity zawierające inne sole niklu takie jak amidosulfonian niklawy.

Stosowanymi jako dodatki związkami α -hydroksyacetylenowymi są związki zawierające grupę hydroksy w położeniu α w stosunku do wiązania acetylenowego. Pożądane jest stosowanie α -alkinoli o wzorze ogólnym $R_1 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} \equiv \text{CR}_2$, w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór, grupę alkilową, alkenylową lub alkinolową o 1 do 4 atomach węgla, która to grupa może z kolei zawierać podstawnik aminowy lub hydroksylowy. Takimi α -alkinolami są na przykład: 2-butyndiol-1,4; 1-butyndiol-3; alkohol propargilowy (2-propynol-1); 1-pentyndiol-3; 4-metoksy-3-butyndiol-1; 3-heksyndiol-2,5; 4-dwuetylamino-2-butyndiol-1; 2,4-heksadiyndiol-1,6. Szczególnie użyteczne są pierwsze trzy związki.

Produkty kondensacji związków α -hydroksyacetylenowych, znajdujące zastosowanie w niniejszym wynalazku uzyskuje się działając na 1 mol α -alkinolu 1–20 molami (najlepiej 1–4 molami) tlenku alkilenu. Szczególnie użyteczny jest tlenek etylenu, można jednak stosować również tlenek propylenu, epichlorohydrynę lub epibromohydrynę. Kondensację można prowadzić działając na α -alkinol równocześnie lub kolejno kilkoma tlenkami alkilenu. Stosuje się alkinole o wzorze ogólnym $R_1 \cdot \text{CHOH} \equiv \text{CR}_2$ najlepiej powyżej wymienione. Kondensację przeprowadza się metodami ogólnie stosowanymi dla uzyskania eteru polioksyalikilenowego z alkoholu i tlenku alkilenu. Szczególnie użyteczne są produkty kondensacji 2-butyndiolu-1,4, 1-butyndiolu-3 lub alkoholu propargilowego z około dwoma molami etylenu.

Wspomniane powyżej związki acetylenowe stosuje się, zgodnie z wynalazkiem, jako dodatki do elektrolitów, w ilości od 0,1 do 1,0 g/l. W większych ilościach dodaje się produktów kondensacji α -alkinolu z tlenkiem alkilenu. Stosunek wagowy produktu kondensacji do α -alkinolu może wahać się od 1,5:1 do 7:1, najkorzystniejszy jest stosunek 2:1–5,5:1. Przy wyższej wartości powłok przejawia się tendencja do odkładania powłok porowatych, podczas gdy przy stosunku poniżej 2:1 pogarsza się zdolność do wyrównywania powierzchni.

Elektrolit będący przedmiotem wynalazku zawiera od 1,0 do 5,0 g/l sacharyny lub podstawionej sacharyny. Przez sacharynę podstawioną rozumie się o-karboksybenzosulfimid z podstawnikiem na przykład alkilo-, halogeno-, lub sulfo- w pierścieniu benzenowym. Pożądane jest stosowanie sacharyny niepodstawionej. Stwierdzono, że dodatek sacharyny lub jej pochodnej jest istotny dla uzyskania z roztworu o wysokiej zawartości chlorków równomiernej i elastycznej powłoki. Zaleca się stosowanie sacharyny w stężeniu 1,5–2,5 g/l.

Dodatek innych związków siarkowo-tlenowych do elektrolitu nie jest konieczny, lecz ich obecność jest częstokroć pożądana, ponieważ zwiększa tolerancję w stosunku do zmian warunków procesu elektrolitycznego. Dodawanymi w tym celu związkami siarkowo-tlenowymi mogą być wyżej wymienione dodatki poprawiające połysk powłok, lecz lepsze efekty daje kwas naftaleno-1,3,6-trójsulfonowy względnie sól sodowa tego kwasu. Dobre wyniki uzyskuje się również stosując sól sodową kwasu benzenosulfonowego, benzenosulfonoamid, i p-toluenosulfonoamid. Dodatki te można stosować w ilościach konwencjonalnych, to jest 2–20 g/l w przypadku sulfonianów aromatycznych i 0,5–3 g/l w przypadku sulfonoamidów.

Warunki prowadzenia elektrolizy nie różnią się od ogólnie przyjętych w przypadku elektrolitów zawierających wymienione sole niklu. Wartość pH elektrolitów powinna zawierać się w granicach 2,5–5,5; najkorzystniejszy jest przedział 3,5–5,0, temperatura w granicach 40–70°C; najkorzystniejszy przedział 50–60°C. Gęstość prądu może się wahać w szerokich granicach na przykład 2–100 A/stopa kwadratowa (od 0,002–0,1 A/dm²). Przedmiot stanowiący katodę może być obracany w elektrolicie, względnie stosować można mieszanie elektrolitu, na przykład przepuszczając przez elektrolit powietrze.

Uzyskiwane metodą według wynalazku powłoki niklowe mogą być końcowym rezultatem procesu, bądź też stanowią podkład pod warstwę chromu.

Wynalazek ilustrowany jest następującymi przykładami.

Przykład I. Do kąpeli o wysokim stężeniu chlorków zawierającego 200 g/l chlorku niklawego, 50 g/l siarczanu niklawego i 40 g/l kwasu borowego dodano; 9,175 g/l produktu kondensacji 2-butyndiolu-1,4 (1 mol) z tlenkiem etylenu (2 mole); 0,089 g/l 2-butyndiolu-1,4; 2,5 g/l sacharyny oraz 50 g/l soli sodowej kwasu naftalenotrójsulfonowego.

Powyższy elektrolit, wykazujący wartość pH=4,5 poddano testowi Hulla w temperaturze 55°C. W zakresie gęstości prądu 2–100 A/dm² powłoki były błyszczące i równomierne. Przy gęstości prądu 40 A/dm² stopień wyrównania powierzchni wyniósł ponad 70% (mierzony jako procentowa poprawa chropowatości po nałożeniu warstwy niklu grubości 0,00127 cm) na powierzchnię o początkowej chropowatości 25–30 CLA (Centra Line Average), zdefiniowanej i mierzonej według British Standard Specification 1134. Podobny stopień wyrów-

kania powierzchni uzyskano w przypadku braku w kąpeli kwasu naftalenotrójsulfonowego.

Przykład II. Powtórzono przykład I, zmieniając ilości obu związków acetylenowych. Sumaryczne stężenie związków acetylenowych zwiększono o 50%, utrzymując stałą wartość stosunku produktu kondensacji do alkinolu. Stopień wyrównania powierzchni utrzymał się na poziomie 70—75%, natomiast niewielkiemu pogorszeniu uległa elastyczność nałożonej warstwy.

Przykład III. Powtórzono przykład I, z tym, że stężenie produktu kondensacji wyniosło 0,275 g/l, a 2-butyndiolu-1,4 0,05 g/l. Przy stosunku wagowym obu związków 5,5:1 stopień wyrównania powierzchni wyniósł około 70%. Zaobserwowano słabą tendencję do odkładania osadów porowatych, która to tendencja zanikła, gdy stosunek obu związków obniżono do wartości 4:1.

Przykład IV. Kąpiel galwaniczną typu Wattsa sporządzono z 250 g/l siarczanu niklawego, 50 g/l chlorku niklawego i 40 g/l kwasu borowego. Zastosowano dodatki poprawiające połysk powierzchni jak w przykładzie I. Wartość pH elektrolitu wynosiła 4,5. Badania prowadzono metodą Hulla w temperaturze 55°C. Przy gęstościach prądu w zakresie 2—180 A/stopa kwadratowa ($\approx 0,002$ — $0,18$ A/dm²) uzyskiwano błyszczące

powłoki o stopniu wyrównania powierzchni w granicach 70—75%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel galwaniczna do niklowania, zawierająca co najmniej jedną sól niklawą, co najmniej jeden związek acetylenowy i co najmniej jeden organiczny związek siarkowo-tlenowy, **znamienna tym**, że zawiera w ilościach 0,1—1,0 g/l mieszaninę związku α -hydroksyacetylenowego, najlepiej 2-butyndiolu-1,4 i produktu kondensacji tlenku alkilenu ze związkiem α -hydroksyacetylenowym, przy czym stosunek wagowy produktu kondensacji do związku α -hydroksyacetylenowego wynosi od 1,5:1 do 7:1, najlepiej od 2:1 do 5,5:1, oraz od 1,0 do 5,0 g/l sacharyny.

2. Kąpiel według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 130—350 g/l, najlepiej 150—200 g/l chlorku niklawego, 50—22⁵ g/l siarczanu niklawego i 20—45 g/l kwasu borowego.

3. Kąpiel według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że produkt kondensacji zawiera 1—4 jednostki oksyetylenowego i korzystnie jest produktem kondensacji 2-butyndiolu-1,4.

4. Kąpiel według zastrz. 1—3, **znamienna tym**, że zawiera drugi, organiczny związek siarkowo-tlenowy, najlepiej kwas naftaleno-1,3,6-trójsulfonowy lub sól tego kwasu.

Errata

lam 6, wiersz 20

jest niklawego, 50—22 g/l siarczanu niklawego
powinno być: niklawego, 50—225 g/l siarczanu
niklawego