

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 526 497 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.02.95**

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 3/18**

(21) Anmeldenummer: **91907848.5**

(22) Anmeldetag: **22.04.91**

(96) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE91/00336

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/16474 (31.10.91 91/25)

(54) **SAURE NICKELBÄDER, ENTHALTEND 1-(2-SULFOETHYL)-PYRIDINIUMBETAIN.**

(30) Priorität: **23.04.90 DE 4013349**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.02.93 Patentblatt 93/06

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.02.95 Patentblatt 95/06

(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 621 157
US-A- 2 876 177
US-A- 4 673 472

(73) Patentinhaber: **ATOTECH Deutschland GmbH**
Erasmusstrasse 20-24
D-10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder: **DAHMS, Wolfgang**
Hermisdorfer Str. 53a
D-1000 Berlin 26 (DE)

(74) Vertreter: **Effert, Udo, Dipl.-Ing.**
Patentanwalt
Drosselweg 36
D-16761 Stolpe Süd (DE)

EP 0 526 497 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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft saure Nickelbäder, enthaltend 1-(2-sulfoethyl)-pyridiniumbetain.

Saure Nickelbäder sind bekannt, beispielsweise aus den Schriften US-PS 3,862,019, DE-PS 36 32 514, EP-A- 0343 559, DD-PS 0266 814, EP-A 0 341 167 und DE-OS 16 21 157.

Es ist ebenfalls bekannt, daß sauren, insbesondere schwach sauren Nickelelektrolyten, bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt werden, um statt einer matten Abscheidung eine glänzende Nickelabscheidung zu erhalten.

Eine Gruppe der Zusätze, auch Grundglänzer genannt, sind ungesättigte, meist aromatische Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Sulfonamide, beziehungsweise deren Salze. Die bekanntesten Verbindungen sind zum Beispiel m-Benzoldisulfonsäure oder Benzoesäuresulfimid (Saccharin).

Diese Zusätze (Grundglanzbildner) erzeugen, allein dem galvanischen Bad zugesetzt, über einen gewissen Stromdichtebereich einen glänzenden, aber nicht eingeebneten Niederschlag. Ihre alleinige Anwendung hat deshalb keinerlei praktische Bedeutung, da die Qualität der mit ihnen erhaltenen Nickelüberzüge nicht den heutigen Anforderungen entspricht.

Ihr offensichtlicher Mangel ist die Fähigkeit, raue Oberflächen einzuebnen, ohne den Niederschlag zu verspröden.

Es sind auch hier Substanzen bekannt, die als Einebner bezeichnet werden. Sie werden praktisch immer zusammen mit einem oder mehreren Grundglänzern angewendet.

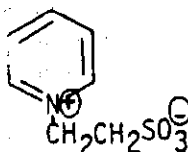
Bekannte Einebner sind zum Beispiel dreifach ungesättigte Alkohole oder dreifach ungesättigte Amine. Sie zeigen vor allem beim Dauerbetrieb und schon bei leichter Überdosierung dunkle Abscheidungen im niedrigen Stromdichtebereich. Häufig tritt sogar der Fall ein, daß keine Abscheidung im niedrigen Stromdichtebereich auftritt und das Untergrundmaterial sichtbar bleibt.

Weiter sind quarternäre, aromatische stickstoffhaltige Verbindungen wie Pyridinium- oder Chinoliniumverbindungen als Einebner bekannt. Allen diesen Einebnern ist gemeinsam, daß sie entweder schon beim Ansatz, meist aber im Dauerbetrieb den Nickelniederschlag verspröden. Dadurch ist ein nachträgliches Verformen der vernickelten Teile nicht mehr möglich, es entstehen auch spontan Risse, die bis in das Grundmaterial reichen und dadurch Korrosion (zum Beispiel Rost) hervorrufen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese beschriebenen Nachteile zu vermeiden und ein Bad bereitzustellen, das bei ausreichend guter Tiefenstreuung eine gute Einebnung und bei längerem Betrieb der sauren Nickelbäder die Abscheidung spröder Niederschläge verhindert, bei geringstem Verbrauch an Badinhaltsstoffen.

Diese Aufgabe wird durch den Erfindungsgegenstand gemäß den Patentansprüchen gelöst.

Es zeigte sich, daß der Zusatz von 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain als Nickelglanzbildner



sich besonders gut eignet. 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain ist eine bekannte Substanz (US-PS 3 131,189, J. Org. Chem., 29, 2489 (1964), J. Org. Chem., 26, 4520 (1961) und unterscheidet sich von 1-(3-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain (DE- PS 1004011) durch eine bessere Wirksamkeit im Ansatz und Verbrauch.

Mit dieser Verbindung gelingt es in hervorragender Weise, eine sehr gute Einebnung in Verbindung mit einem hervorragenden Glanz zu erzielen. Eine Versprödung tritt nicht auf. Durch Kombination mit den Einebnern aus Tabelle 2 mit einer dreifach ungesättigten Gruppe kann der Glanzbereich bis in den niedrigsten Stromdichtebereich erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Bad zur Abscheidung von Nickelniederschlägen besteht im allgemeinen aus einer Nickelsalzlösung, der man zusätzlich eine schwache Säure zur Pufferung zusetzt.

In der Praxis wird hauptsächlich der Watts'sche Ansatz verwendet, der etwa folgende Zusammensetzung hat:

200 - 400 g/l Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

30 - 200 g/l Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

30 - 50 g/l Borsäure (H_3BO_3)

Der pH-Wert liegt zwischen 3 und 5, 5, hauptsächlich zwischen 4 und 5. Die Temperatur kann zur Erhöhung der Stromdichten bis zu 75 °C betragen, in der Regel liegt sie zwischen 50 ° und 60 °C.

Hochleistungselektrolyte haben einen Chloridgehalt von 10 - 50 g/l und zeigen beim Verwenden des erfindungsgemäßen Bades die besten Ergebnisse. Das Nickelchlorid kann teilweise oder ganz durch Natriumchlorid ersetzt werden. Die Stromdichte kann bei 55 °C bei den bezeichneten Hochleistungselektrolyten bis zu 10 A/dm² betragen.

5 Das erfindungsgemäße Bad kann zwar ohne die bekannten Grundglanzbildner und Einebner betrieben werden, optimale Ergebnisse erzielt man jedoch erst durch Kombination mit bekannten Grundglänzern und Einebner (Tabelle 1 und 2). Man kann so über den gesamten für die Praxis erforderlichen Stromdichte-
bereich eine ausgezeichnete Einebnung erzielen, ohne daß die Niederschläge im Dauerbetrieb verspröden.

10 Die Konzentration von 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain im Nickelelektrolyten ist sehr gering und kann zwischen 0,005 und 5 g/l, in der Regel zwischen 0,05 und 0,4 g/l liegen. Die Konzentration liegt besonders im unteren Bereich, wenn das erfindungsgemäße Bad unter Zusatz von Grundglänzern und dreifach ungesättigten Verbindungen angewendet wird.

15 Die Grundglänzer nach Tabelle 1 werden in der Regel in Mengen von 0,1 - 10 g/l, dem Elektrolyten zugesetzt. Einebner nach Tabelle 2 werden zweckmäßigerweise zwischen 0,005 und 0,25 g/l dosiert. Netzmittel zur Verhinderung einer porigen Abscheidung können in Mengen bis zu 10 g/l zugesetzt werden.

Beispiel 1,0

Zu einem Elektrolyten mit folgender Zusammensetzung

270 g/l Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

5 40 g/l Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

40 g/l Borsäure (H_3BO_3)

0,5 g/l 2-Äthylhexylsulfat, Natriumsalz als Netzmittel

werden 0,25 g/l 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain zugesetzt.

10 Die alleinige Zugabe bewirkt bereits eine noch glänzende und eingeebnete Abscheidung in einem Stromdichtebereich von 2 - 5 A/dm². Die Prüfung erfolgte in der Hull-Zelle bei 55 °C mit Luftleinblasung. Ein gekratztes Kupferblech 7 x 10 cm wurde 10 Minuten bei 2,5 Ampere galvanisiert.

BEISPIEL 1,1

15 Zum Elektrolyten nach Beispiel 1,0 wird zusätzlich als Grundglänzer 1 g/l Saccharin, Natriumsalz zugesetzt. Das Blech zeigt eine hochglänzende und gut eingeebnete Abscheidung im Stromdichtebereich von 2-8 A/dm².

BEISPIEL 2,0

20

Zu einem Elektrolyten mit der Zusammensetzung

250 g/l Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

80 g/l Nickelchlorid ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

40 g/l Borsäure (H_3BO_3)

25 0,5 g/l 2-Äthylhexylsulfat, Natriumsalz als Netzmittel,

werden 0,1 g/l N,N-Diäthylaminopropin und 1 g/l Saccharin (Benzoessäuresulfimid, Natriumsalz) zugesetzt.

Man erzielt eine glänzende, etwas eingeebnete Abscheidung in einem Stromdichtebereich von 0,1 - 8 A/dm². Durch Zugabe von nur 0,1 g/l 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain erhält man in diesem Bereich eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

30

BEISPIEL 2,1

Ersetzt man im Beispiel 2,0 das N,N-Diäthylaminopropin durch 0,07 g/l 2-Butindiol(1.4) so erhält man in dem Bereich von 0,3 bis 8 A/dm² eine hochglänzende und sehr gute eingeebnete Abscheidung.

35

BEISPIEL 2,2

Ersetzt man im Beispiel 2,0 das N,N-Diäthylaminopropin durch 0,05 g/l 2-Butindiol-bis-hydroxyäthyläther (1.4), so erhält man in dem Bereich von 0,2 bis 8,2 A/dm² eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

40

BEISPIEL 2,3

Ersetzt man im Beispiel 2,0 das N,N-Diäthylaminopropin durch 0,03 g/l Äthylenglycolmonopropargyläther, so erhält man in dem Bereich von 0,2 bis 8,2 A/dm² eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

45

BEISPIEL 2,4

Ersetzt man im Beispiel 2,0 N,N-Diäthylaminopropin durch 0,007 g/l Propargylalkohol, so erhält man in dem Bereich von 0,3 bis 7,2 A/dm² eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

50

BEISPIEL 2,5

Ersetzt man im Beispiel 2,0 das N,N-Diäthylaminopropin durch 0,15 g/l Hydroxypropionsulfonsäure, Natriumsalz, so erhält man in dem Bereich von 0,1 bis 8 A/dm² eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

55

Tabelle 1

5 Beispiele für Grundglänzer (die zumeist in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt werden), die dem Bad zugesetzt werden können.

- 10 Benzolsulfonsäure
- m-Benzoldisulfonsäure
- Phenylpropionsulfonsäure
- Vinylsulfonsäure
- 15 Allylsulfonsäure
- Propionsulfonsäure
- p-Toluolsulfonsäure
- 20 p-Toluolsulfonsäure
- p-Toluolsulfonamid
- Benzoessäuresulfimid
- 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure
- 25 N-Benzoylbenzolsulfonamid
- Sulfonessigsäurebutindiolester

30 Tabelle 2

Beispiele für Einebner, die dem Bad zugesetzt werden können.

- 35 Propargylalkohol
- 2-Butindiol (1,4)
- Äthylenglycolmonopropargyläther
- Äthylenglycol - bis - propargyläther
- 40 Diäthylenglycol - monopropargyläther
- N,N,-Dimethylaminopropin
- N,N-Diäthylaminopropin
- 45 2-Butindiol-bis (hydroxyäthyläther)

2-Butindiol-mono(hydroxy-isopropyläther)

50 2,5 Hexindiol

2-(3-Propin-(1)-oxy)-propanol

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

BEISPIEL 2,6

Ersetzt man im Beispiel 2,0 das N,N-Diäthylaminopropin durch 0,05 g/l Propinsulfonsäure, Natriumsalz, so erhält man in dem Bereich von 0,2 bis 9 A/dm² eine hochglänzende und gut eingeebnete Abscheidung.

BEISPIEL 2,7

Ersetzt man im Beispiel 2,0 N,N-Diäthylaminopropin durch 0,25 g/l Vinylsulfonsäure, Natriumsalz, so erhält man in dem Bereich von 0,1 bis 10 A/dm² eine hochglänzende und gut eingeebnete Abscheidung.

BEISPIEL 3

Ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung

270 g/l Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)

40 g/l Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)

40 g/l Borsäure (H_3BO_3)

0,5 g/l 2-Äthylhexylsulfat, Natriumsalz als Netzmittel

1 g/l Saccharin, Natriumsalz

1 g/l Formalin (37%ig) und

0,3 g/l 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain

wird im Dauerbetrieb mit 4 A/dm² belastet. Die jeweils fehlende Menge an Zusätzen wird nach der Prüfung in der Hull-Zelle ergänzt. Der Verbrauch liegt bei 50 g an Betain bezogen auf einen Ladungsdurchgang von 1000 Ah.

BEISPIEL 3,1

Ersetzt man im Beispiel 3 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain durch 1-(3-Sulfopropyl)pyridiniumbetain, so wird ein Verbrauch von 60 g bezogen auf einen Ladungsdurchgang von 1000 Ah ermittelt. Somit erzielt man durch die Verwendung von 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain bei gleichem galvanotechnischen Effekt eine mengenmäßige Einsparung.

Patentansprüche

1. Saure Nickelbäder, enthaltend 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain.

2. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 1, enthaltend 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain in einer Konzentration von 0,005 bis 5 g/l.

3. Saure Nickelbäder gemäß Ansprüchen 1 und 2 enthaltend Grundglänzer in Konzentrationen von 0,005 bis 10 g/l.

4. Saure Nickelbäder gemäß Ansprüchen 1 und 2, enthaltend Einebner in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

5. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 4, enthaltend Propargylalkohol in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

6. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 4, enthaltend 2-Butindiol(1,4) in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

7. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 4, enthaltend Äthylenglycolmonopropargyläther in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

8. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 4, enthaltend N,N-Diäthylaminopropin in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

9. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 4, enthaltend 2-Butindiol-bis-(hydroxyäthyläther) oder 2-Butindiol-mono(hydroxyisopropyläther) in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

10. Saure Nickelbäder gemäß Anspruch 4, enthaltend Hydroxypropionsulfonsäure oder 2,5-Hexindiol oder deren Salze in Konzentrationen von 0,005 bis 0,25 g/l.

11. Saure Nickelbäder gemäß Ansprüchen 1 und 2, enthaltend Netzmittel in Konzentrationen bis zu 10 g/l.

Claims

1. Acidic nickel baths, containing 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine.

2. Acidic nickel baths according to claim 1, containing 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine in a concentration of between 0.005 and 5 g/l.

3. Acidic nickel baths according to claims 1 and 2, containing conventional brightening agents in concentrations of between 0.005 and 10 g/l.

4. Acidic nickel baths according to claims 1 and 2, containing levelling agents in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

5. Acidic nickel baths according to claim 4, containing propargyl alcohol in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

6. Acidic nickel baths according to claim 4, containing 2-butyne diol(1,4) in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

7. Acidic nickel baths according to claim 4, containing ethylene glycol monopropargyl ether in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

8. Acidic nickel baths according to claim 4, containing N,N-diethyl aminopropyne in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

9. Acidic nickel baths according to claim 4, containing 2-butyne diol-bis-(hydroxyethyl ether) or 2-butyne diol-mono(hydroxyisopropyl ether) in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

10. Acidic nickel baths according to claim 4, containing hydroxypropyne sulphonic acid or 2,5-hexyne diol or salts thereof in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

11. Acidic nickel baths according to claims 1 and 2, containing wetting agents in concentrations of up to 10 g/l.

Revendications

1. Bains de nickel acides, caractérisés en ce qu'ils contiennent de la 1-(2-sulfoéthyl)-pyridinium-bétaïne.

2. Bains de nickel acides selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent de la 1-(2-sulfoéthyl)-pyridinium-bétaïne dans une concentration de 0,005 à 5 g/l.

3. Bains de nickel acides selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent des additifs de glaçage dans des concentrations de 0,005 à 10 g/l.

4. Bains de nickel acides selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent des additifs lissants dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.

5. Bains de nickel acides selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'alcool propargylique dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.

6. Bains de nickel acides selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent du 2-butine (1,4) diol dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.

7. Bains de nickel acides selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'éther monopropargylique d'éthylène-glycol dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.
8. Bains de nickel acides selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent de la N,N-diéthylaminopropyne dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.
9. Bains de nickel acides selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'éther bis-(hydroxyéthyl éther) 2-butine diol ou de l'éther mono-(hydroxy isopropyléther) 2-butine diol dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.
10. Bains de nickel acides selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'acide sulfurique d'hydroxypropyne dans des concentrations de 0,005 à 0,25 g/l.
11. Bains de nickel acides selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent des mouillants dans des concentrations allant jusqu'à 10 g/l.

For official use

Your reference ETO 1711

Notes

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071 438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

the whole description

those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

**The
Patent
Office**

Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)

Form 54/77

Patents Act 1977

1 European Patent number

1 Please give the European Patent number:

0526497

2 Proprietor's details

2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH

Address

ERASMUSSTRASSE 20-24

D-10553 BERLIN,

GERMANY

Postcode

ADP number (if known):

3 European Patent Bulletin date

3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date

08/02/1995

(day month year)

THE PATENT OFFICE

31 MAR 1995

RECEIVED BY POST

Please turn over



4 Agent's details

- 4 Please give name of agent (if any):
POTTS, KERR & CO.

5 Address for service

Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

Name
POTTS, KERR & CO.
Address
15 HAMILTON SQUARE
BIRKENHEAD
WIRRAL
MERSEYSIDE

Postcode L41 6BR

ADP number (if known) 1313002

Signature

Signed

Potts, Kerr & Co.

Date 30/03/1995

(day month year)

Reminder

Have you attached:

- ☒ one duplicate copy of this form?
- ☒ two copies of the translation including any drawing (verified to the satisfaction of the Comptroller)?
- ☐ any continuation sheets (if appropriate)?

5 An address for service in the United Kingdom must be supplied.

Please sign here



PATENTS ACT, 1977

IN THE MATTER OF European
Patent No. 0526497 in the
name of ATOTECH Deutschland
GmbH.

CERTIFICATION OF JENNIFER ANN MCCAIG

I, Jennifer Ann McCaig, Translator of Potts, Kerr &
Co., 15, Hamilton Square, Birkenhead, Merseyside, L41
6BR, do hereby certify that:

1. I am well acquainted with the English and German
languages, and that

2. to the best of my knowledge and belief, the
following is a true translation by me of European Patent
No. 0526497 which has granted on European Patent
Application No. 91907848.5.

DATED this Twenty-eighth day of MARCH, 1995

...Jennifer A. McCaig.....

The invention relates to acidic nickel baths, containing 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine.

Acidic nickel baths are known, for example from the documents US-PS 3,862,019, DE-PS 36 32 514, EP-A 0 343 559, DD-PS 0266 814, EP-A 0 341 167 and DE-OS 16 21 157.

It is also known for specific organic substances to be added in small quantities to acidic, more especially weakly acidic nickel electrolytes, in order to obtain a shiny nickel deposition instead of a matt deposition.

A group of the additions, also called conventional brightening agents, are unsaturated, mostly aromatic sulphonic acids, sulphinic acids, sulphonamides, or respectively their salts. The most well-known compounds are, for example, m-benzene disulphonic acid or benzoic acid sulphimide (saccharin).

Only when added to the electroplating bath do these additions (conventional brightening agents) produce a shiny, but not smoothened deposit over a certain current density range. In consequence, they have no practical significance when used on their own, since the quality of the nickel coatings obtained thereby does not meet present-day requirements.

Their obvious deficiency is the ability to smoothen rough surfaces without embrittling the deposit.

Substances are also known here, which are called smoothening agents. They are practically always used together with one or more conventional brightening agents.

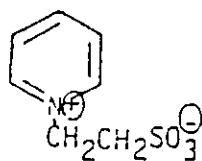
Known smoothening agents are, for example, triple unsaturated alcohols or triple unsaturated amines. They exhibit dark depositions in the low current density range, especially during continuous operation and even with a slight overdose. It even frequently happens that no deposition occurs in the low current density range, and the underlying material remains visible.

Furthermore, quaternary, aromatic, nitrogen-containing compounds, such as pyridinium or chinolinium compounds, are known as smoothening agents. Common to all of these smoothening agents is the fact that they embrittle the nickel deposit either already during the preparation, but mainly during continuous operation. In consequence, a subsequent deformation of the nickel-plated parts is no longer possible; cracks are also spontaneously produced, which extend to the base material and thereby cause corrosion (for example rust).

An object of the present invention is to overcome these described disadvantages and to prepare a bath which prevents good smoothening with an adequately good depth dispersion and the deposition of brittle deposits during a relatively long operation of the acidic nickel baths, with minimal consumption of bath ingredients.

This object is achieved by the subject-matter of the invention according to the claims.

It became evident that the addition of 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine is particularly well suited for use as nickel brightening agents.



1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine is a known substance (US-PS 3,131,189, J. Org. Chem., 29, 2489 (1964), J. Org. Chem., 26, 4520 (1961) and differs from 1-(3-sulphopropyl)-pyridinium betaine (DE-PS 1004011) by being more effective in preparation and use.

With this compound it is possible to obtain in an excellent manner a very good smoothening in conjunction with an excellent brightness. There is no embrittlement. The brightness range can be achieved down to the lowermost current density range as a result of a combination with the smoothening agents of Table 2 having a triple unsaturated group.

The bath of the invention for the deposition of nickel deposits generally comprises a nickel salt solution, to which a weak acid is additionally added for buffering purposes.

The Watts preparation is mainly used in practice and has substantially the following composition:

200 - 400 g/l nickel sulphate ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
30 - 200 g/l nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
30 - 50 g/l boric acid (H_3BO_3).

The pH value lies between 3 and 5.5, mainly between 4 and 5. The temperature may be up to 75°C to increase the current densities, and it generally lies between 50° and 60°C.

High-performance electrolytes have a chloride content of 10 - 50 g/l and provide the best results when the bath of the invention is used. The nickel chloride may be partially or wholly replaced by sodium chloride. At 55°C the current density may be up to 10 A/dm² with said high-

performance electrolytes.

The bath of the invention may indeed be operated without the known conventional brightening agents and smoothening agents, but optimum results are only obtained by a combination with known conventional brightening agents and smoothening agents (Tables 1 and 2). In consequence, an excellent smoothening may be achieved over the entire current density range required for practical use without the deposits embrittling during continuous operation.

The concentration of 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine in the nickel electrolyte is very small and may lie between 0.005 and 5 g/l, generally between 0.05 and 0.4 g/l. The concentration lies particularly in the lower range when the bath of the invention is used with the addition of conventional brightening agents and triple unsaturated compounds.

The conventional brightening agents of Table 1 are generally added to the electrolyte in quantities of between 0.1 and 10 g/l. Smoothening agents according to Table 2 are advantageously apportioned between 0.005 and 0.25 g/l. Wetting agents for preventing a porous deposition may be added in quantities of up to 10 g/l.

Table 1

Examples of conventional brightening agents (which are mostly used in the form of their sodium or potassium salts) which may be added to the bath:

benzene sulphinic acid
m-benzene disulphonic acid
phenyl propene sulphonic acid
vinyl sulphonic acid

allyl sulphonic acid
propene sulphonic acid
p-toluene sulphonic acid
p-toluene sulphinic acid
p-toluene sulphonamide
benzoic acid sulphimide
1,3,6-naphthalene trisulphonic acid
N-benzoyl benzene sulphonamide
sulphonic acetic acid butene diol ester

Table 2

Examples of smoothening agents which may be added to the bath:

propargyl alcohol
2-butene diol (1,4)
ethylene glycol monopropargyl ether
ethylene glycol-bis-propargyl ether
diethylene glycol-monopropargyl ether
N,N,-dimethyl aminopropene
N,N-diethyl aminopropene
2-butene diol-bis-(hydroxyethyl ether)
2-butene diol-mono(hydroxyisopropyl ether)
2,5 hexene diol
2-(3-propene-(1)-oxy)-propanol

The following Examples serve to illustrate the invention more fully:

Example 1.0

0.25 g/l 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine is added to an electrolyte having the following composition:

270	g/l	nickel sulphate ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
40	g/l	nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
40	g/l	boric acid (H_3BO_3)
0.5	g/l	2-ethyl hexyl sulphate, sodium salt as the wetting agent.

The single addition already provides a still shiny and smoothened deposition in a current density range of 2 - 5 A/dm^2 . The test was carried out in the Hull cell at 55°C with an injection of air. A scratched copper plate measuring 7 x 10 cm was electroplated for 10 minutes at 2.5 ampere.

Example 1.1

1 g/l saccharin, sodium salt, is additionally added as the conventional brightening agent to the electrolyte of Example 1.0. The plate exhibits a very shiny and well smoothened deposition in the current density range of 2 - 8 A/dm^2 .

Example 2.0

0.1 g/l N,N-diethyl aminopropene and 1 g/l saccharin (benzoic acid sulphimide, sodium salt) are added to an electrolyte having the composition:

250	g/l	nickel sulphate ($\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)
80	g/l	nickel chloride ($\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$)
40	g/l	boric acid (H_3BO_3)
0.5	g/l	2-ethyl hexyl sulphate, sodium salt as the wetting agent.

A shiny, somewhat smoothened deposition is obtained in a current density range of 0.1 - 8 A/dm^2 . By adding only 0.1 g/l 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine, a very

shiny and very well smoothened deposition is obtained in this range.

Example 2.1

If the N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.07 g/l 2-butene diol(1.4), a very shiny and very well smoothened deposition is obtained in the range of between 0.3 and 8 A/dm².

Example 2.2

If the N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.05 g/l 2-butene diol-bis-hydroxyethyl ether (1.4), a very shiny and very well smoothened deposition is obtained in the range of between 0.2 and 8.2 A/dm².

Example 2.3

If the N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.03 g/l ethylene glycol monopropargyl ether, a very shiny and very well smoothened deposition is obtained in the range of between 0.2 and 8.2 A/dm².

Example 2.4

If N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.007 g/l propargyl alcohol, a very shiny and very well smoothened deposition is obtained in the range of between 0.3 and 7.2 A/dm².

Example 2.5

If the N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.15 g/l hydroxypropene sulphonic acid, sodium salt, a very shiny and very well smoothened

deposition is obtained in the range of between 0.1 and 8 A/dm².

Example 2.6

If the N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.05 g/l propene sulphonic acid, sodium salt, a very shiny and well smoothened deposition is obtained in the range of between 0.2 and 9 A/dm².

Example 2.7

If N,N-diethyl aminopropene in Example 2.0 is replaced by 0.25 g/l vinyl sulphonic acid, sodium salt, a very shiny and well smoothened deposition is obtained in the range of between 0.1 and 10 A/dm².

Example 3

An electrolyte having the following composition:

270	g/l	nickel sulphate (NiSO ₄ x 7H ₂ O)
40	g/l	nickel chloride (NiCl ₂ x 6H ₂ O)
40	g/l	boric acid (H ₃ BO ₃)
0.5	g/l	2-ethyl hexyl sulphate, sodium salt as the wetting agent
1	g/l	saccharin, sodium salt
1	g/l	formalin (37%) and
0.3	g/l	1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine

is charged with 4 A/dm² during continuous operation. The missing quantity of additions is supplemented after the test in the Hull cell. The consumption of betaine is 50 g relative to a charge throughput of 1000 Ah.

Example 3.1

If 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine in Example 3 is replaced by 1-(3-sulphopropyl)pyridinium betaine, a consumption of 60 g is determined relative to a charge throughput of 1000 Ah. In consequence, a saving in quantity is obtained by using 1-(2-sulphoethyl)-pyridium betaine with the same electroplating effect.

CLAIMS

1. Acidic nickel baths, containing 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine.
2. Acidic nickel baths according to claim 1, containing 1-(2-sulphoethyl)-pyridinium betaine in a concentration of between 0.005 and 5 g/l.
3. Acidic nickel baths according to claims 1 and 2, containing conventional brightening agents in concentrations of between 0.005 and 10 g/l.
4. Acidic nickel baths according to claims 1 and 2, containing smoothening agents in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.
5. Acidic nickel baths according to claim 4, containing propargyl alcohol in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.
6. Acidic nickel baths according to claim 4, containing 2-butene diol(1,4) in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.
7. Acidic nickel baths according to claim 4, containing ethylene glycol monopropargyl ether in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.
8. Acidic nickel baths according to claim 4, containing N,N-diethyl aminopropene in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.
9. Acidic nickel baths according to claim 4, containing 2-butene diol-bis-(hydroxyethyl ether) or

2-butene diol-mono(hydroxyisopropyl ether) in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

10. Acidic nickel baths according to claim 4, containing hydroxypropene sulphonic acid or 2,5-hexene diol or salts thereof in concentrations of between 0.005 and 0.25 g/l.

11. Acidic nickel baths according to claims 1 and 2, containing wetting agents in concentrations of up to 10 g/l.

REGISTER ENTRY FOR EP0526497

European Application No EP91907848.5 filing date 22.04.1991

Application in German

Priority claimed:

23.04.1990 in Federal Republic of Germany - doc: 4013349

PCT EUROPEAN PHASE

PCT Application PCT/DE91/00336 Publication No WO91/16474 on 31.10.1991

Designated States BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE AT

Title ACID NICKEL BATHS CONTAINING 1-(2-SULFOETHYL)-PYRIDINIUM BETAINE.

Applicant/Proprietor

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN, Müllerstrasse 170/178
Postfach 65 03 11, W-1000 Berlin 65, Federal Republic of Germany

[ADP No. 50412402001]

Inventor

WOLFGANG DAHMS, Hermsdorfer Str. 53a, W-1000 Berlin 26, Federal Republic
of Germany

[ADP No. 60559952001]

Classified to

C25D

Address for Service

POTTS, KERR & CO, 15 Hamilton Square, BIRKENHEAD, Merseyside, L41 6BR,
United Kingdom

[ADP No. 00001313002]

EPO Representative

DIPL.-ING. UDO EFFERT, Patentanwalt Drosselweg 36, D-16761 Stolpe Süd,
Federal Republic of Germany

[ADP No. 58900010001]

Publication No EP0526497 dated 10.02.1993 and granted by EPO 08.02.1995.

Publication in German

Examination requested 08.09.1992

Patent Granted with effect from 08.02.1995 (Section 25(1)) with title ACID

NICKEL BATHS CONTAINING 1-(2-SULFOETHYL)-PYRIDINIUM BETAINE. Translation
filed 31.03.1995

05.11.1993 Notification from EPO of change of EPO Representative details from

to

DIPL.-ING. UDO EFFERT, Patentanwalt Drosselweg 36, D-16761 Stolpe
Süd, Federal Republic of Germany

[ADP No. 58900010001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

05.11.1993 Notification from EPO of change of Applicant/Proprietor details

from

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN, Müllerstrasse
170/178 Postfach 65 03 11, W-1000 Berlin 65, Federal Republic of
Germany [ADP No. 50412402001]

to

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH, Erasmusstrasse 20-24, D-10553 Berlin,
Federal Republic of Germany [ADP No. 61126579001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

19.09.1994 POTTS, KERR & CO, 15 Hamilton Square, BIRKENHEAD, Merseyside, L41
6BR, United Kingdom [ADP No. 00001313002]

registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. SS1 Auth ID. AA

06.01.1995 Notification from EPO of change of Inventor details from

WOLFGANG DAHMS, Hermsdorfer Str. 53a, W-1000 Berlin 26, Federal
Republic of Germany [ADP No. 60559952001]

to

WOLFGANG DAHMS, Hermsdorfer Str. 53a, D-1000 Berlin 26, Federal
Republic of Germany [ADP No. 62682869001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

**** END OF REGISTER ENTRY ****

OA80-01
EP

OPTICS - PATENTS

12/05/95 09:41:26
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER

EP0526497

PROPRIETOR(S)

ATOTECH Deutschland GmbH, Erasmusstrasse 20-24, D-10553 Berlin,
Federal Republic of Germany

DATE FILED

22.04.1991

DATE GRANTED

08.02.1995

DATE NEXT RENEWAL DUE

22.04.1996

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL

15.03.1995

YEAR OF LAST RENEWAL

05

STATUS

PATENT IN FORCE

**** END OF REPORT ****