

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3777401号
(P3777401)

(45) 発行日 平成18年5月24日(2006.5.24)

(24) 登録日 平成18年3月10日(2006.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 327/18 (2006.01)

C O 7 C 327/18

C 2 5 D 3/46 (2006.01)

C 2 5 D 3/46

請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-534007
 (86) (22) 出願日 平成9年3月20日(1997.3.20)
 (65) 公表番号 特表2000-507942(P2000-507942A)
 (43) 公表日 平成12年6月27日(2000.6.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/001389
 (87) 国際公開番号 W01997/035840
 (87) 国際公開日 平成9年10月2日(1997.10.2)
 審査請求日 平成14年4月9日(2002.4.9)
 (31) 優先権主張番号 19611565.5
 (32) 優先日 平成8年3月23日(1996.3.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 プラスベルク オベルフラーシェンテクニ
 ーク ゲー エム ベー ハー
 ドイツ D-42699 ゴリンゲン メ
 ルシャイダー ストラッセ 165
 (74) 代理人
 弁理士 釜田 淳爾
 (74) 代理人
 弁理士 塩澤 寿夫
 (74) 代理人
 弁理士 今村 正純
 (72) 発明者 ナーク エベルハート
 ドイツ D-40764 ランゲンフェル
 ト キルシュストラッセ 42

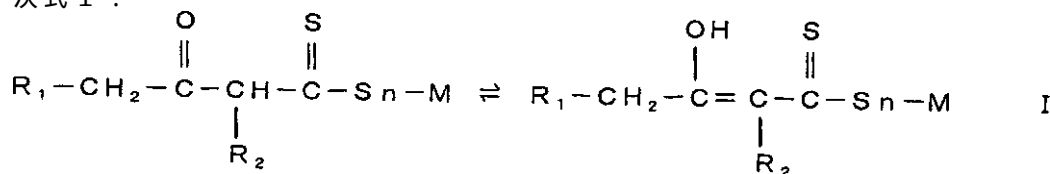
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難水溶性金属塩、およびその調製方法、ならびにこれを金属電着用光沢剤として使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

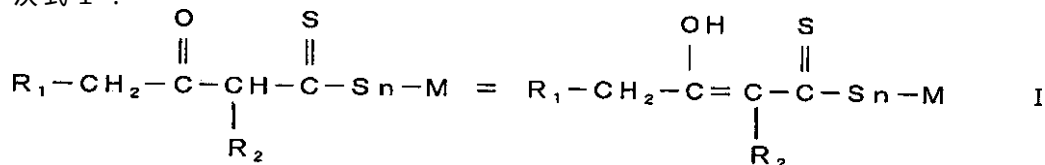
次式 I :



(ただし、 R_1 と R_2 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3の低級アルキル基を表し、Mは銀、銅、鉛、ビスマス、アンチモン、コバルト、鉄、亜鉛、パラジウム、モリブデン、錫および金からなる群より選択される金属の陽イオンを表し、nは1または2の整数を表す。)で表される難水溶性金属塩、およびその混合物。

【請求項2】

次式 I :

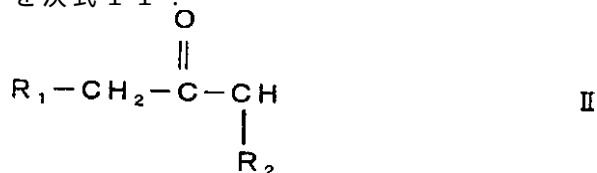


10

20

(ただし、 R_1 と R_2 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3の低級アルキル基を表し、Mは銀、銅、鉛、ビスマス、アンチモン、コバルト、鉄、亜鉛、パラジウム、モリブデン、錫および金からなる群より選択される金属の陽イオンを表し、nは1または2の整数を表す。)で表される難水溶性金属塩、およびその混合物を調製する方法であって、

強アルカリの存在下、ならびに必要に応じて不活性非水溶媒を添加した上で、二硫化炭素を次式 I I :



10

(ただし、 R_1 と R_2 は前記に同じ。)で表されるケトン類と反応させ、しかる後に金属Mの塩の水溶液を添加することにより前記式 I の難水溶性金属塩を沈殿させることを特徴とする方法。

【請求項 3】

前記式 I の難水溶性金属塩を電解銀メッキ浴の光沢剤として使用する方法。

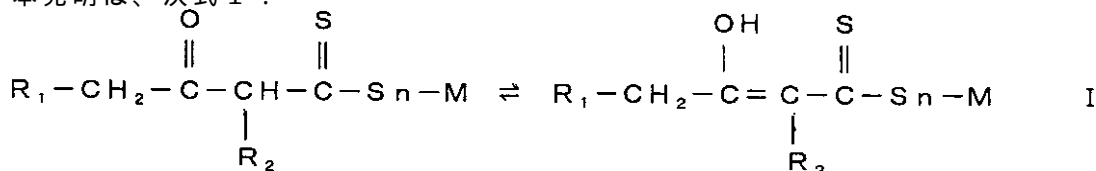
【請求項 4】

電解銀メッキ浴に光沢剤として添加される前記難水溶性金属塩が銀塩であることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

本発明は、次式 I :



(ただし、 R_1 と R_2 は水素原子または炭素数1～3の低級アルキル基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、Mは難水溶性スルフィドを形成する金属陽イオンを表し、nは1または2の整数を表す。)で表される難水溶性金属塩、その混合物、その調製方法、ならびにこれを金属電着用光沢剤として使用する方法に関する。

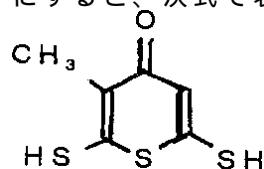
30

DE - PS - 885, 036 号公報に、光沢のある銀析出物を得る方法が開示されている。この方法によると、たとえば二硫化炭素のようなイオウ含有化合物(および他のイオウ含有化合物)をケトンならびに強アルカリと反応させ、続いて酸性化、沈殿を行い、さらに必要に応じてアルカリ再溶解後に無機酸による再沈殿を行い、この沈殿物を銀メッキ浴の添加剤として使用する。かかる銀メッキ浴には、ホルムアルデヒドやロート油が添加される場合も多い。

また DE - PS - 27 31 595 号公報には、ケトンの縮合化合物、アルカリ水酸化物、および二硫化炭素をナフタレンスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合化合物の水溶性塩と混合することにより上記のメッキ浴が改善できる旨が記載されている。特に、シアン化物型の銀メッキ浴に添加した場合には、光沢に優れた銀析出物を得ることができる。

40

Berichte 第37巻, 第1599ページ(1904年)、同誌第38巻, 第288ページ(1905年)、および同誌第41巻, 第4028ページ(1908年)に報告された Apitzsch の研究によると、ケトンと二硫化炭素とを縮合させた後に酸性にすると、次式で表されるような環状化合物が得られる。



50

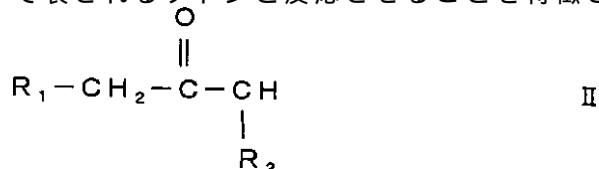
これまでは、上記の環状化合物が銀メッキ浴における光沢生成に寄与しているものと考えられてきた。上記の反応混合物の質量スペクトルにもとづく研究からも、上記の環状化合物が実際に生成していることが確認されている。したがって以前は、特に光沢剤に添加することを目的として、この環状化合物の含量比を高める試みがなされてきた。

しかし本願出願人が鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、光沢生成に寄与しているのは上記の環状化合物ではなく、酸性化の前段階で副生成物として生じていた式 I の化合物であることがわかった。ここで、M は金属陽イオンであり、これがスルフィド化合物を水に易溶としている。ケトンと二硫化炭素との縮合生成物の製造方法としてこれまでに報告あるいは実用化されている方法はいずれも、水溶性アルカリ金属塩、または酸で沈殿可能な難溶性環状化合物のいずれかを生成させるものであった。

今回さらに立証されたことは、本発明におけるこれらの副生成物は難水溶性塩として沈殿させれば安定化され、分解させずに単離できることである。難溶性塩は、金属により優先的に生成するが、この金属は難溶性スルフィドも同時に生成させる。したがって金属としては銀以外にも、特に銅、鉛、ビスマス、アンチモン、コバルト、鉄、亜鉛、パラジウム、モリブデン、錫、金を使用することができる。

さらに、これらの難溶性金属塩は従来は不安定とされていたが、今回明らかとなったところでは上記の副生成物や環状化合物に比べて安定であるばかりか、光沢剤としての作用に大変優れており、ロート油、あるいはホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸といった通常の主光沢剤を不要とすることすら可能である。これら既知の主光沢剤を併用するか否かはともかく、銀薄膜の光沢はかなり改善される。これらの難溶性金属塩は電解浴に再溶解させることができ、その溶解の程度は光沢剤としての機能を発揮するに十分である。

この新規な金属塩は、わずか 0.005 ~ 0.3 g/l の濃度で有効である。もっとも、電解浴の他の何らかの成分がこの難溶性金属塩の溶解度を再溶解可能なまでに上昇させることは明らかである。式 I で示される難溶性金属塩の調製方法は、二硫化炭素を次式 II で表されるケトンと反応させることを特徴とする。



ただし、 R_1 と R_2 については前述のとおりである。このとき、強アルカリ、好ましくは水酸化カリウムの存在下で、不活性非水溶媒を添加してもよい。この後、金属 M の塩の水溶液を添加し、式 I の難水溶性金属塩を沈殿させる。

二硫化炭素とケトンのモル比は、厳密なものではないが、アルカリ性水酸化物は常に十分用量を用いることが肝要である。難溶性金属塩の沈殿については、水溶性金属塩の水溶液を反応混合物に添加するだけでよいので、全く問題はない。分量比や反応条件がそれぞれ、 $n = 1$ あるいは $n = 2$ の化合物の生成比にある種の影響を与えるようであるが、大抵は、両化合物が同時に得られる。式 I の難溶性金属塩の沈殿および分離は、常法により行うことができる。必要に応じて洗浄や乾燥を行ってもよく、後で使用する時までこの状態で保存することができる。

式 I の難溶性金属塩は、最初の沈殿で得られた状態のままでも十分に安定なので、特に精製や乾燥を経ることなくそのままメッキ用電解浴の添加剤として用いることができる。

以下の実施例で、上記の塩とその調製方法について詳しく説明する。

実施例 1

メチルエチルケトン 1 モル、二硫化炭素 0.65 モル、および水酸化カリウム 1.35 モルを混合し、反応温度を二硫化炭素の沸点近傍まで上昇させた状態で環流を行った。2 ~ 3 時間反応させた後、反応混合物を冷却し、上澄みの液相を固体から分離し、銀塩水溶液を用いてこの液相から難溶性銀塩を沈殿させた。さらに水洗や乾燥を行ってもよい。あるいはこの沈殿を直ちに 1% シアン化物溶液に再溶解し、光沢剤として銀メッキ浴に添加することができる。この銀塩を光沢メッキ浴の添加剤として使用する場合は、濃度は、0.0

5 ~ 0.3 g / l で十分である。

実施例 2

アセトン 1 モルを、二硫化炭素 0.65 モル、および水酸化カリウム 1.35 モルと反応させた。実施例 1 と同様、1 M 硝酸銀溶液 20 ml を用いて液相から難溶性銀塩を分離した。銀塩 0.1 ~ 1 g / l と、主光沢剤であるホルムアルデヒド / ナフタレンスルホン酸縮合物 10 ml / l とを含む銀光沢メッキ浴に、この難溶性銀塩を添加した。

実施例 3

メチルエチルケトン 1 モル、二硫化炭素 0.65 モル、および水酸化カリウム 1.35 モルを互いに反応させた。得られた液相に硝酸銀溶液 25 ml を添加して沈殿を得た。主光沢剤としてホルムアルデヒド / ナフタレンスルホン酸縮合物 1 ml / l を含む銀光沢メッキ浴に、この沈殿 0.01 g / l を添加した。

10

実施例 4

実施例 3 と同様にして銀光沢メッキ浴を調製し、さらにロート油 10 ml / l を添加した。

実施例 5

メチルエチルケトン 0.15 モル、二硫化炭素 0.6 モル、および水酸化カリウム 0.6 モルを反応させ、得られた液相から硝酸銀溶液を用いて銀塩を沈殿させた。

比較のために、残存する固体を水中に懸濁させ酸を添加すると、遊離の酸が沈殿した。この固体沈殿物を直ちにアルカリ溶液に再溶解し、再び酸で沈殿させた後、乾燥した。得られた固体を水酸化カリウム溶液に溶解し、これを基本光沢剤として本発明の銀塩と共にシアン化物系の銀メッキ浴に添加した。

20

実施例 6

更なる反応として、液相と固相の双方を水中で攪拌し、この液から硝酸銀を用いて難溶性銀塩を沈殿させた。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘイヤー ヨーチム

ドイツ D—5 3 8 1 9 ナインキルシェン—シールシェイド アイム グランド 2 5

(72)発明者 クラインフェルド マーリース

ドイツ D—4 2 1 0 5 ブッペルタル グルーネヴォルダー ベルグ 3 0

(72)発明者 ファン ヴィンガーデン クリステル

ドイツ D—4 2 6 9 9 ゾリンゲン ヘルゾークストラッセ 9 6

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 米国特許第 2 6 6 6 7 3 8 (U S , A)

Tetrahedron, 1 9 7 4 年, Vol.30,p.93-104

Bull.Soc.Chim.Fra., 1 9 7 1 年, No.1,p.43-50

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C327/18

C25D 3/46

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)