



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91108396.0

[51] Int.Cl⁵

C25D 3/12

[43] 公开日 1992年5月13日

[22] 申请日 91.11.2

[30] 优先权

[32] 90.11.2 [33] DE [31] P4034788.5

[71] 申请人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

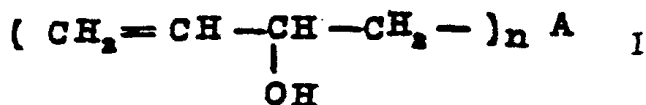
[72] 发明人 N·格赖夫 K·奥彭兰达 M·费希
尔 张聪智 K·格拉泽[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 罗才希

说明书页数: 11 附图页数:

[54] 发明名称 镍化物品的生产

[57] 摘要

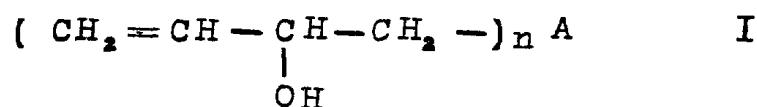
镍化物品是由含有一种或多种镍盐、一种或多种无机酸和一种或多种增亮剂作为基本成分的酸性水浴进行镍的电沉积生产的, 其中用作增亮剂的是通式 I 的含 2-羟基-3-丁烯基的化合物



其中 n 是 1、2 或 3 且变量 A 有如说明书中所指出的含义。

权 利 要 求 书

1、一种用于从含有一种或多种镍盐、一种或多种无机酸和一种或多种增亮剂作为基本成分的酸性水浴进行镍的电沉积生产镍化物品的工艺，该工艺包括使用通式 I 的一种含 2-羟基-3-丁烯基的化合物作为增亮剂



式中 n 是 1、2 或 3 且变量 A 有如下含义：

当 n = 1 时，为

—羟基

—通式 —OR¹ 的基团，其中 R¹ 是 C₁ ~ C₄ 烷基（可以是磺基取代的），苯基，3-或 4-磺基苯基，α-或 β-萘基，3-，4-，5-，6-或 7-磺基-α-萘基或 4-，5-，6-，7-或 8-磺基-β-萘基

— —O—PO(OR)₂ 或 —O—PO(OR)₂ 的含磷基团，其中 X 是氢或一个碱金属或铵阳离子

—通式 —SO₃X 的磺基

—通式 —NH₂、—NHR¹ 或 —N(R¹)₂ 的胺基，其中，如果该 N 原子上有两个 R¹ 基团，则它们可以相同也可以不同

当 n = 2 时，为

—通式 —NH— 或 —NR¹— 的胺基

— 二价氧原子

当 n = 3 时，为

— 三价氮原子。

2、权利要求 1 的工艺，其中，在化合物 I 中使用的 n 是 1 或 3，且变量 A 有如下含义：

当 $n=1$ 时, 为

—羟基

—通式 $-OR^2$ 的基团, 其中 R^2 是 2-磺基乙基, 3-磺基苯基或 4-磺基苯基

—通式 $-SO_2X$ 的磺基

—通式 $-NHR^2$ 的胺基

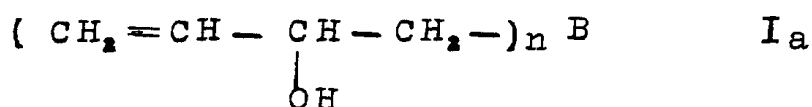
当 $n=3$ 时, 为

—三价氮原子。

3、权利要求 1 的工艺, 其中, 除了化合物 I 外, 还使用至少又一种增亮剂。

4、权利要求 3 的工艺, 其中, 除了化合物 I 外, 还以季铵化形式使用芳族类型的一环或多环杂环氮碱作为进一步的增亮剂。

5、通式 I_a 的一种含 2-羟基-3-丁烯基的化合物



式中 n 是 1、2 或 3 且变量 B 有如下含义:

当 $n=1$ 时, 为

—通式 $-OR^3$ 的基团, 其中 R^3 是 $C_1 \sim C_4$ 烷基 (还另有磺基取代), 3-或 4-磺基苯基, α -或 β -萘基, 3-, 4-, 5-, 6-或 7-磺基- α -萘基或 4-, 5-, 6-, 7-或 8-磺基- β -萘基

— $-O-PO(OX)H$ 或 $-O-PO(OX)_2$ 的含磷基团, 其中 X 是氢或一个碱金属或铵阳离子

—通式 $-NHR^3$ 的胺基

—具有两个相同 R^4 基团的通式 $-N(R^4)_2$ 的胺基，其中 R^4 是 R^3 或苯基

当 $n = 2$ 时，为

—通式 $-NH-$ 的胺基

—通式 $-NR^3-$ 的胺基

当 $n = 3$ 时，为

—三价氮原子。

6、一种用于含有权利要求 1 所提出的化合物 I 和季铵化形式芳族类型的一环或多环杂环氮碱作为基本成分的酸性电镍化水浴的增亮剂混合物。

镍 化 物 品 的 生 产

本发明涉及通过从含有一种或多种镍盐、一种或多种无机酸和一种或多种增亮剂作为基本成分的酸性水浴进行镍的电沉积生产镍化物品的一种改进工艺，这些增亮剂中有一些是新型化合物。本发明进一步涉及一种可用于此目的的增亮剂混合物。

大家知道，如果镍的电沉积是要产生该金属的一层光亮、有延性和平整的覆盖膜，那么，酸性镍电解质就必须含有低水平的有机物质。这样的增亮剂一般分为一次增亮剂和二次增亮剂，为了增加效果，习惯上以多种增亮剂组合的形式使用。不过，用这种方式得到的亮度仍需要进一步改进。

DE-B 1191652 (1) 描述了季铵化形式芳族类型的一环或多环杂环含氮碱，例如像 2-吡啶鎓-1-硫酸根合乙烷这样的吡啶鎓盐，用作酸性电镍化浴的平整化剂，即增亮剂。这些化合物是同惯用增亮剂如苯间二磺酸、二芳基二磺酰亚胺或磺酰胺一起使用的。

专著《Praktische Galvanotechnik》(Eugen G. Lenze Verlag, Saulgau, 1984 年第 4 版, 268~271 (2) 页) 描述了镍电解质的数类惯用增亮剂。尽管所讨论的这些物质分成一次增亮剂、二次增亮剂和平整化剂，但要承认，毫不含糊的分类并非总是可能的。所提到的产生亮度的物质是：

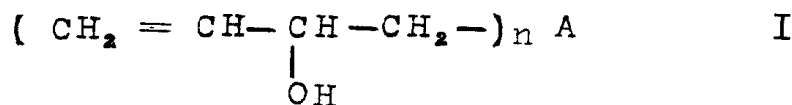
- 磺酰亚胺类，如苯并磺酰亚胺
- 磺酰胺类
- 苯磺酸类，如一、二和三苯磺酸

- 萘磺酸类，如一、二和三萘磺酸
- 链烷磺酸类
- 亚磺酸
- 磺化芳基砷类
- 有双键和/或叁键的脂族化合物，如丁炔二醇
- 可额外地进一步含有硫或硒等杂原子的一环和多环含氮杂环
- 香豆素
- 作为平整化剂的胺类和季铵化合物
- 蔗糖

实际上惯用的增亮剂是链烯基磺酸类，如乙烯基磺酸钠或烯丙基磺酸钠，且与炔丙醇、2-丁炔-1,4-二醇、丙炔磺酸或2-吡啶鎓-1-磺酸根合乙烷等其它增亮剂并用。

本发明的一个目的是提供一种用于生产除具有同等良好的延性和表面平整性外还具有较高亮度的镍化物品的改进工艺。

我们发现，用以实现这一目的的是一种用于从含有一种或多种镍盐、一种或多种无机酸和一种或多种增亮剂作为基本成分的酸性水浴进行镍的电沉积生产镍化物品的工艺，这包括使用通式 I 的含 2-羟基-3-丁烯基的化合物作为增亮剂



式中 n 是 1, 2 或 3 且变量 A 有如下含义：

当 $n = 1$ 时，为

- 羟基
- 通式 $-\text{OR}^1$ 的基团，其中 R^1 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基 (可以是磺基

取代的)，苯基，3-或4-磺基苯基， α -或 β -萘基，3-，4-，5-，6-或7-磺基- α -萘基或4-，5-，6-，7-或8-磺基- β -萘基

- $-O-PO(OX)H$ 或 $-O-PO(OX)_2$ 的含磷基团，其中X是氢或一个碱金属或铵阳离子
- 通式 $-SO_2X$ 的磺基
- 通式 $-NH_2$ 、 $-NHR^1$ 或 $-N(R^1)_2$ 的胺基，其中，如果在N原子上有两个 R^1 基团，则它们可以相同，也可以不同

当 $n=2$ 时，为

- 通式 $-NH-$ 或 $-NR^1-$ 的胺基
- 一个二价氧原子

当 $n=3$ 时，为

- 一个三价氮原子。

可额外带有一个磺基的 C_1-C_4 烷基 R^1 具体地说，是甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，磺甲基，2-磺基乙基，3-磺基丙基或4-磺基丁基，磺基通常呈游离酸形式，呈碱金属盐，尤其是钠盐或钾盐形式，或呈铵盐形式。特别好的结果是用2-磺基乙基得到的。

带有通式 $-O-PO(OX)H$ 的含磷基团的化合物 I 是一种亚磷酸一酯或其盐，而带有通式 $-O-PO(OX)_2$ 的含磷基团的化合物 I 是一种磷酸一酯或其盐。

变量X是氢或一个碱金属阳离子，尤其是钠或钾，或一个铵阳离子。由于按照本发明，化合物I是在酸性介质中，尤其是在弱酸性介质中使用的，因此，在碱金属盐或铵盐 and 对应游离酸之间必然存在一

种平衡。

在本发明的一个较好实施方案中，所用的化合物 I 的 n 等于 1 或 3 且变量 A 有如下含义：

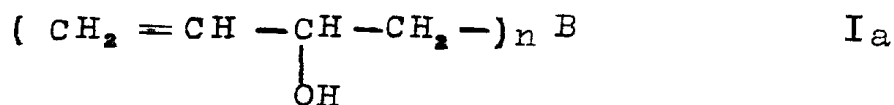
当 $n=1$ 时，为

- 羟基
- 通式 $-OR^2$ 的基团，其中 R^2 是 2-磺基乙基，3-磺基苯基或 4-磺基苯基
- 通式 $-SO_2X$ 的磺基
- 通式 $-NHR^2$ 的胺基

当 $n=3$ 时，为

- 一个三价氮原子。

本发明进一步提供通式 Ia 的新型含 2-羟基-3-丁烯基的化合物



式中 n 是 1、2 或 3 且变量 B 有如下含义：

当 $n=1$ 时，为

- 通式 $-OR^3$ 的基团，其中 R^3 是 C_1-C_4 烷基（可另有磺基取代），3-或 4-磺基苯基， α -或 β -萘基，3-，4-，5-，6-或 7-磺基- α -萘基或 4-，5-，6-，7-或 8-磺基- β -萘基
- $-O-PO(OX)H$ 或 $-O-PO(OX)_2$ 的含磷基团，其中 X 是氢或一个碱金属或铵阳离子
- 通式 $-NHR^3$ 的胺基

- 具有两个相同 R^4 基团的通式 $-N(R^4)_2$ 的胺基，其中 R^4 是 R^3 或苯基

当 $n=2$ 时，为

- 通式 $-NH-$ 的胺基
- 通式 $-NR^3-$ 的胺基

当 $n=3$ 时，为

- 一个三价氮原子。

额外再带一个磺基的 C_1-C_4 烷基 R^3 ，具体地说，是磺甲基，2-磺基乙基，3-磺基丙基或4-磺基丁基，磺基通常呈游离酸形式，呈碱金属盐、尤其钠盐或钾盐形式，或呈铵盐形式。

化合物 I 和 Ia 可按如下制备：使乙烯基环氧乙烷、4-氯-3-羟基-1-丁烯或4-溴-3-羟基-1-丁烯以正确摩尔比和含有正确亲核基团的反应物反应。这样的反应物（例如）是：

- 水
- C_1-C_4 烷醇
- 羟基甲磺酸、2-羟基乙磺酸（羟乙磺酸），3-羟基丙磺酸或4-羟基丁磺酸的盐
- 苯酚和 α -或 β -萘酚
- 3-或4-磺基苯基和3-，4-，5-，6-或7-磺基- α 萘酚或4-，5-，6-，7-或8-磺基- β -萘酚的盐
- 亚磷酸或亚磷酸氢盐
- 磷酸或磷酸氢盐或二氢盐
- 亚硫酸或亚硫酸氢盐
- 氨

- 每个烷基有 1—4 个碳原子的一或二烷基胺
- 氨基甲磺酸、2—氨基乙磺酸(牛磺酸)、3—氨基丙磺酸或 4—氨基丁磺酸的盐
- 苯胺和 α —或 β —萘胺
- 间氨基苯磺酸或对氨基苯磺酸和 3—, 4—, 5—, 6—或 7—磺基— α —萘胺或 4—, 5—, 6—, 7—或 8—磺基— β —萘胺及它们的盐。

反应一般在对环氧化物和卤代醇惯用的条件下进行, 详见(例如)

M. S. Malinovskii, Epoxides and their Derivatives, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1965, 或 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volume VI/3 (Oxygen Compounds I, Part 3), Thieme Verlag Stuttgart, 1965.

在本发明的一个较好实施方案中, 化合物 I 是与至少一种进一步的增亮剂一起使用的。由于化合物 I 主要起一次增亮剂的作用, 所以, 它们与二次增亮剂如炔丙基醇、2—丁炔—1, 4—二醇、丙炔磺酸或较好是季铵化形式芳族类型的一环或多环杂环氮碱(如 2—吡啶鎓—1—硫酸根合乙烷)的组合产生特别高的亮度。然而, 用某些一次增亮剂如蔗糖也有可能检出增强的效果。

所使用的酸性镍电解质水浴含有一种或通常不止一种镍盐, 如硫酸镍和氯化镍, 一种或多种无机酸, 较好是硼酸和硫酸, 单独或较好进一步与惯用增亮剂组合的增亮剂化合物 I, 及任选地进一步含有为此目的惯用浓度的惯用助剂和添加剂, 如湿润剂和乳抑制剂。惯用酸性镍电解质水溶液(Watts 电解质)有如下基本组成:

200~350克/升 $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$

30~150克/升 $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

30~50克/升 H_3BO_3 。

电解质浴的 pH 通常在 3~6 的范围，较好在 4~5 的范围。这个 pH 可方便地用一种强无机酸、较好是硫酸调制。

化合物 I 一般以 0.1~2.0 克/升这一范围，较好在 0.2~1.3 克/升这一范围的浓度存在于电解质浴中。进一步惯用增亮剂的浓度通常也在 0.1~2.0 克/升的范围内。

所述的镍电解质浴尤其能用来在钢物品上产生镍镀层，但也能在已经过用普通方法电涂预处理的，由其它材料如黄铜构成的物品上产生镍镀层。这一般是在 30~80°C，较好在 40~60°C 进行的。

本发明进一步提供一种用于以上述浓度含有化合物 I 和季铵化形式芳族类型的一环或多环杂环氮碱作为基本成分的酸性电镍化水浴的增亮剂混合物。

按照本发明使用的化合物 I 对于极高亮度的形成来说是值得注意的。它们比惯用增亮剂产生更高的亮度。在某些情况下，甚至在镍电解质浴中以较低浓度存在时也如此。

制备实例 1~6

实 例 1

1, 2-二羟基-3-丁烯的制备

32.7 克乙烯基环氧乙烷、70 克水和 0.5 克 96% (重量) 浓硫酸作为催化剂，在 85~90°C 搅拌 5 小时。然后，用 50% (重量) 浓氢氧化钠溶液中和硫酸。少量未转化的乙烯基环氧乙烷在 50°C，在射水真空下，连同过量的水一起蒸馏掉，留下 40 克呈粘稠液体形式

的产品。

实 例 2

4-(2'-羟基-3'-丁烯-1'-基氧)苯磺酸钠的制备

267.7克65%(重量)浓对羟基苯磺酸和100克水一起蒸馏,再与80克50%(重量)浓氢氧化钠溶液混合。然后,在70~80℃搅拌,用30分钟时间滴加70克乙烯基环氧乙烷。随后,在同一温度下,将混合物搅拌8小时。然后,在射水真空下将水除去,留下195克产物。再将该产物吸收在水中,并调节到50%(重量)的浓度。

实 例 3

2-羟基-3-丁烯磺酸钠的制备

在80℃搅拌,用20分钟时间,将21.5克乙烯基环氧乙烷滴加到80.4克39%(重量)浓亚硫酸氢钠水溶液和23.6克水的混合物中。然后,在同一温度下将该混合物搅拌8小时。少量未转化的乙烯基环氧乙烷和水在射水真空下除去,留下40克产物。将该产物吸收在水中,并调节到50%(重量)的浓度。

实 例 4

三(2-羟基-3-丁烯-1-基)胺的制备

在70~80℃搅拌,用20分钟时间把126克乙烯基环氧乙烷添加到40.8克25%(重量)浓氨水和170克水的混合物中。随后,在同一温度将该混合物搅拌5小时。然后,在射水真空下将其缩减至172克。这留下一一种粘稠液体,产物含量为78%(重量)。

实 例 5

2-N-(2'-羟基-3'-丁烯-1'-基)氨基乙磺酸钠的制备

在70~80℃搅拌，用30分钟时间，把70克乙烯基环氧乙烷滴加到313克47%（重量）浓2-氨基乙磺酸（牛磺酸）钠盐水溶液中。随后，在同一温度将该混合物搅拌6小时。然后，在射水真空下脱水。这留下218克产物。再将产物吸收在水中，把溶液调节到50%（重量）的产品含量。

实 例 6

2-N, N-二（2'-羟基-3'-丁烯-1'-基）氨基乙磺酸钠的制备

用两倍量的乙烯基环氧乙烷重复实例5，在反应已经发生且反应混合物已在射水真空下浓缩之后，给出287克产物，再将该产物吸收于水中，把溶液调节到50%（重量）的产品含量。

实 例 7

4-N-（2'-羟基-3'-丁烯-1'-基）氨基苯磺酸钠的制备

在70~80℃搅拌，用30分钟时间，把70克乙烯基环氧乙烷滴加到173克4-氨基苯磺酸（磺胺酸）、200克水和80克50%（重量）浓氢氧化钠水溶液的混合物中。随后在同一温度下将该混合物搅拌4小时，给出520克具有53%（重量）产品含量的溶液。

应用实例8~14和对比例A和B

便用实例1~7中制备的产物作为弱酸性电镀浴中的增亮剂。

所使用的镍电解质水溶液有如下组成：

300克/升 $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$

60克/升 $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

45克/升 H_2BO_3

2 克/升蔗糖

0.3克/升 2-吡啶鎓-1-硫酸根合乙烷

X 克/升增亮剂，如表所示

0.5克/升通式 $C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}-O-(CH_2CH_2O)_2-SO_3Na$

的脂肪醇衍生物，作为湿润剂

该电解质的 pH 用硫酸调至 4.2。

要镍化的物品是黄铜片，在镀镍之前，用普通方法在碱性电解质中使之阴极脱脂。镍化在一个 250 毫升 Hull 电解池中于 55℃、电流强度为 2 安培进行 10 分钟。然后用水漂洗这些试片，用压缩空气干燥。

下表表示这些实验的结果。可以看出，按照本发明使用的增亮剂或增亮剂混合物比先有技术药剂产生更高的亮度，在一些情况，甚至在镍电解质浴中以较低浓度存在时也如此。

表 镍电沉积的试验结果

实例号	增亮剂 (实例号)	浓 度 X [克/升]	亮 度 [等级]
8	1	0.3	4 ~ 5
9	2	0.8	4 ~ 5
10	3	0.8	4 ~ 5
11	4	0.3	5
12	5	0.6	5
13	6	0.8	5
14	7	1.2	4 ~ 5
用于比较:			
A	乙烯基磺酸钠	0.8	4
B	烯丙基磺酸钠	0.7	4

亮度分级标准:

5 = 优异 (完美的镜面光泽)

4 = 良好 (几乎是镜面光泽)

3 = 中等

2 = 差

1 = 无亮度

8 ~ 14 号所有实例及比较样品 A 和 B 的延性都非常好。

除了在实例 8 (发现有过度抑制的痕迹) 外, 不可能检测出对镍沉积过程的任何干扰。