(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**

(86) 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

(84) 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**
Hermsdorfer Str. 53a
D-1000 Berlin 26 (DE)

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

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).

EP 0 526 497 B1

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, rauhe 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.

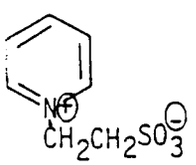
Bekannte Einebner sind zum Beispiel dreifach ungesättigte Alkohole oder dreifach ungesättigte Amine. Sie zeigen vor allem beim Dauerbetrieb und schon bei leichter Überdosierung dunkle Abscheidungen im niedrigen Stromdichtebereich. Häufig tritt sogar der Fall ein, daß keine Abscheidung im niedrigen Stromdichtebereich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

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-Sulfopropyl)-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 ($NiSO_4 \cdot 7H_20$)

30 - 200 g/l Nickelchlorid ($NiCl_2 \cdot 6H_20$)

30 - 50 g/l Borsäure (H_3B0_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/dm^2 betragen.

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 Einebnern (Tabelle 1 und 2). Man kann so über den gesamten für die Praxis erforderlichen Stromdichtebereich eine ausgezeichnete Einebnung erzielen, ohne daS die Niederschläge im Dauerbetrieb verspröden.

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.

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.

Tabelle 1

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

Benzolsulfinsäure
m-Benzoldisulfonsäure
Phenylpropinsulfonsäure
Vinylsulfonsäure
Allylsulfonsäure
Propinsulfonsäure
p-Toluolsulfonsäure
p-Toluolsulfinsäure
p-Toluolsulfonamid
Benzoesäuresulfimid
1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure
N-Benzoylbenzolsulfonamid
Sulfonessigsäurebutindiolester

Tabelle 2

Beispiele für Einebner, die dem Bad zugesetzt werden können.

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

2-Butindiol-mono(hydroxy-isopropyläther)
2,5 Hexindiol
2-(3-Propin-(1)-oxy)-propanol

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1,0

Zu einem Elektrolyten mit folgender Zusammensetzung
270 g/l Nickelsulfat ($NiSO_4 \cdot 7H_20$)
40 g/l Nickelchlorid ($NiCl_2 \cdot 6H_2o$)
40 g /lBorsäure (H_3B0_3)
0,5 g/l 2-Äthylhexylsulfat, Natriumsalz als Netzmittel
werden 0,25 g/l 1-(2-Sulfoethyl)-pyridiniumbetain zugesetzt.

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

BEISPIEL 1,1

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/dm^2.

BEISPIEL 2,0

Zu einem Elektrolyten mit der Zusammensetzung
250 g/l Nickelsulfat ($NiSO_4 \times 7H_20$)
80 g/l Nickelchlorid ($NiS0_4 \times 6H_20$)
40 g/l Borsäure (H_3BO_3)
0,5 g/l 2-Äthylhexylsulfat, Natriumsalz als Netzmittel,
werden 0,1 g/l N,N-Diäthylaminopropin und 1 g/l Saccharin (Benzoesäuresulfimid, Natriumsalz) zugesetzt.

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

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/dm^2 eine hochglänzende und sehr gute eingeebnete Abscheidung.

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/dm^2 eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

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/dm^2 eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

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/dm^2 eine hochglänzende und sehr gut eingeebnete Abscheidung.

BEISPIEL 2,5

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

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/dm^2 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/dm^2 eine hochglänzende und gut eingeebnete Abscheidung.

BEISPIEL 3

Ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung
270 g/l Nickelsulfat ($NiSO_4 \times 7H_20$)
40 g/l Nickelchlorid ($NiCl_2 \times 6H_20$)
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/dm^2 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)-pyridiumbetain 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 Hydroxypropinsulfonsäure 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, caractérises 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, caractérises 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.