



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 621 908 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.09.95**

Int. Cl.⁶: **C25D 3/16, C25D 3/18**

Anmeldenummer: **93902188.7**

Anmeldetag: **14.01.93**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/00063

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/15241 (05.08.93 93/19)

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERNICKELTER FORMTEILE.

Priorität: **25.01.92 DE 4202003**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.94 Patentblatt 94/44

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.09.95 Patentblatt 95/36

Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**

Entgegenhaltungen:
**DE-A- 1 496 832
FR-A- 2 292 057
GB-A- 1 192 036
US-A- 2 647 866**

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)**

Erfinder: **SCHWENDEMANN, Volker
Am Haeuselberg 20
D-6730 Neustadt (DE)
Erfinder: GLASER, Klaus
T3, 8
D-6800 Mannheim 1 (DE)
Erfinder: TSCHANG, Chung-Ji
In der Fuerth 3
D-6702 Bad Duerkheim (DE)
Erfinder: BURKHART, Bernd
Ruchheimer Strasse 10
D-6704 Mutterstadt (DE)
Erfinder: OFTRING, Alfred
Im Roehrich 49
D-6702 Bad Duerkheim (DE)
Erfinder: DUNG, Bernhard
Koenigsberger Strasse 4
D-6718 Gruenstadt (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).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wäßrig-sauren Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, ein oder mehrere anorganische Säuren und mindestens zwei Glanzmittel enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung eine hierzu verwendbare Glanzmittelmischung.

Es ist bekannt, daß saure Nickelelektrolyte in geringer Menge organische Substanzen enthalten müssen, wenn bei der galvanischen Nickelabscheidung eine glänzende, duktile und an der Oberfläche ebene Abscheidung des Metalls erzielt werden soll. Derartige Glanzmittel, die man in der Regel in primäre Glanzmittel ("Glanzträger") und sekundäre Glanzmittel ("Glanzbildner") unterteilt, werden üblicherweise als Kombination aus mehreren dieser Mittel eingesetzt, um die Wirkung zu steigern.

In der Literaturstelle "Praktische Galvanotechnik", Eugen G. Lenze Verlag, Saulgau, 4. Auflage 1984, Seite 268 bis 271 (1) werden Substanzklassen für übliche Glanzmittel für Nickelelektrolyte beschrieben. Eine Einteilung in primäre und sekundäre Glanzmittel und Einebner wird zwar getroffen, es wird aber gleichzeitig darauf hingewiesen, daß diese Einteilung nicht immer eindeutig vorgenommen werden kann. Als glanzerzeugende Substanzklassen werden genannt:

- Sulfonimide, z.B. Benzoesäuresulfimid
- Sulfonamide
- Benzolsulfonsäuren, z.B. Mono-, Di- und Tribenzolsulfonsäure
- Naphthalinsulfonsäuren, z.B. Mono-, Di- und Trinaphthalinsulfonsäure
- Alkylsulfonsäuren
- Sulfinsäure
- Arylsulfonsulfonate
- aliphatische Verbindungen mit Ethylen- und/oder Acetylenverbindungen, z.B. Butindiol
- ein- und mehrkernige stickstoffhaltige Heterocyclen, welche noch weitere Heteroatome wie Schwefel oder Selen enthalten können
- Cumarin
- Amine und quaternäre Ammoniumverbindungen als Einebnungsmittel
- Saccharin.

In der DE-B 11 91 652 (2) werden ein- oder mehrkernige heterocyclische Stickstoffbasen vom aromatischen Typ in quaternisierter Form wie Pyridiniumsalze, z.B. 2-Pyridinium-1-sulfatoethan, als Einebnungsmittel, d.h. Glanzmittel, für saure galvanische Nickelbäder beschrieben. Diese Mittel werden zusammen mit üblichen Grundglanzmitteln wie Benzol-m-disulfonsäure, Diaryldisulfimiden oder Sulfonamiden verwendet.

In der US-A 2 647 866 (3) werden Mischungen von N-substituierten Pyridiniumverbindungen, z.B. N-Allyl- oder N-Methallylpyridinium halogeniden, mit bestimmten schwefelhaltigen Verbindungen, z.B. Allylsulfonsäure, als gut wirksame Glanzmittel bei der galvanischen Abscheidung von Nickel beschrieben. Dabei wird für Allylsulfonsäure eine Einsatzkonzentration von 4 bis 12 g/l empfohlen.

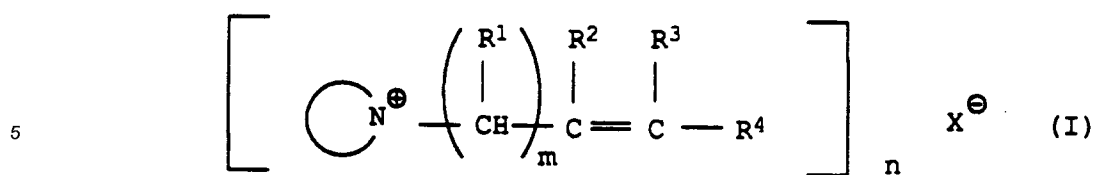
Nachteilig bei den aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln sind allerdings zum einen die in der Regel relativ hohen Einsatzkonzentrationen in den verwendeten Nickelelektrolyt-Bädern, zum anderen sind der Glanz und die Einebnung, die mit diesen Mitteln erzielt werden können, noch verbesserungsbedürftig.

In der GB-A-1192036 werden Nickelbäder mit einem Acetylen derivat als primärem Glanzbildner und einem Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-derivat als sekundärem Glanzbildner beschrieben.

Der Erfindung lag daher als Aufgabe zugrunde, den geschilderten Mängeln des Standes der Technik abzuweichen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wäßrig-sauren Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, eine oder mehrere anorganische Säuren und mindestens zwei Glanzmittel enthalten, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Glanzmittel eine Mischung aus

- A) 2 bis 98 Gew.-% einer oder mehrerer cyclischer N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der das N-Atom Bestandteil eines Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-Ringsystems ist, welches zusätzlich ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylsubstituenten oder Halogenatome tragen kann,

R¹, R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

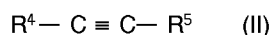
m für eine Zahl von 0 bis 4 steht,

n für eine Zahl von 1 bis 4 steht

und

X[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet, und

B) 98 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer acetylenisch ungesättigter Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der die Reste R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und durch Hydroxyl, Sulfo, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen, wobei Hydroxylgruppen mit 1 bis 10 mol eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids oder einer Mischung solcher Alkylenoxide umgesetzt sein können und einer der Reste R⁴ oder R⁵ auch Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl sein kann,

einsetzt.

Als C₁- bis C₄-Alkylreste kommen generell n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und vor allem Methyl und Ethyl in Betracht.

Als alkylsubstituierte oder halogensubstituierte heterocyclische Ringsysteme für I seien beispielhaft genannt:

2-, 3- oder 4-Methylpyridinium,

2-, 3- oder 4-Chlorpyridinium,

2-, 3- oder 4-Brompyridinium,

2-, 3- oder 4-Ethylpyridinium,

3- oder 4-n-Propylpyridinium,

3- oder 4-iso-Propylpyridinium,

3- oder 4-n-Butylpyridinium,

4-tert.-Butylpyridinium,

2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylpyridinium,

3-Methyl-4-isopropylpyridinium,

4-tert.-Butyl-3-methylpyridinium,

2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Methylchinolinium,

2- oder 6-Bromchinolinium,

2,4-Dichlorchinolinium,

2,4-, 2,8- oder 5,8-Dimethylchinolinium und

1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Methylisochinolinium.

Der Begriff Halogenatom umfaßt hierbei Fluor, Jod und vor allem Brom und Chlor.

Bevorzugt wird unsubstituiertes Pyridinium.

Die Reste R¹, R³ und R⁴ stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

Die Variable m steht vorzugsweise für 1.

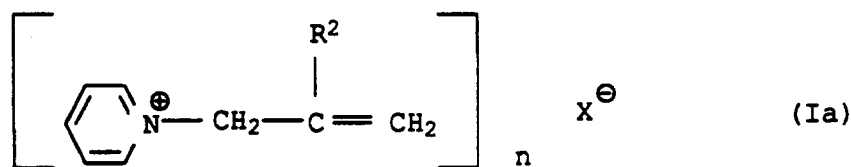
Als n-wertige Anionen X kommen die üblichen, normalerweise die Wasserlöslichkeit fördernden anorganischen oder organischen Anionen in Betracht, so vor allem Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, 2-Hydroxyethansulfonat, p-Toluolsulfonat, Nitrat, Tetrafluorborat, Perchlorat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Dihydrogenphosphat, Phosphat, Formiat, Acetat, Oxalat und Tartrat.

Hiervon werden ein- oder zweifach ($n = 1$ oder 2) geladene Anionen, vor allem Fluorid, Sulfat, Methansulfonat, Nitrat und Tetrafluoroborat, insbesondere jedoch Chlorid und Bromid bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Komponente A cyclische N-Allylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel Ia

5

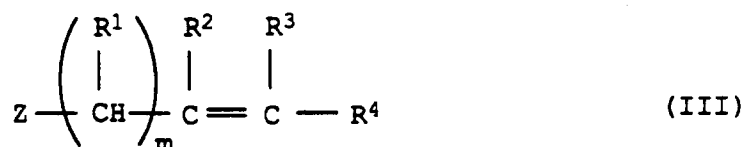
10



15 in der R^2 , n und $\text{X}^\ominus$ die oben genannten Bedeutungen haben, ein.

Die cyclischen N-Allyl- oder N-Vinylanmoniumverbindungen I bzw. Ia lassen sich am besten in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Vorstufe der allgemeinen Formel

20



25

in der Z eine nucleofuge Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor oder Brom, darstellt, mit einem Heterocyclus der allgemeinen Formel IV

30



35 und gewünschtenfalls anschließenden Austausch des Anions $\text{Z}^\ominus$ gegen $\text{X}^\ominus$ herstellen.

Die Umsetzung der Komponenten III und IV wird zweckmäßigerweise in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Petrolether, Ligroin, Cyclohexan, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Essigsäureethylester oder Benzoesäuremethylester oder in einer Mischung hieraus durchgeführt. Man kann die Umsetzung aber auch in Wasser oder in einem einphasigen oder 40 zweiphasigen Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, vornehmen. Bei Zweiphasengemischen kann ein üblicher Phasentransferkatalysator eingesetzt werden. Man arbeitet in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 130°C , insbesondere bei 60 bis 110°C , und bei Normaldruck.

Als Komponente B setzt man acetylenisch ungesättigte Verbindungen II ein, die mindestens eine polare funktionelle Gruppe, vorzugsweise in der α -Position der C_1 - bis C_4 -Alkylreste, tragen. Nicht funktionalisierte 45 acetylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind hauptsächlich wegen ihrer geringen Löslichkeit in wäßrigen Medien und ihrer hohen Flüchtigkeit ungeeignet.

Bei Verwendung von Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen II können diese durch ein C_2 - bis C_4 -Alkylenoxid wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder eine Mischung solcher Alkylenoxide alkoxyliert sein. Der Alkoxylierungsgrad beträgt hierbei vorzugsweise 1 bis 3 , insbesondere 1 .

50

Sulfogruppenhaltige Verbindungen II können in Form der freien Säure oder vorzugsweise in Form ihrer Alkalimetall-, z.B. Natrium- oder Kalium-, oder Ammoniumsalze eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Komponente B acetylenisch ungesättigte Verbindungen II ein, bei denen die Reste R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und durch Hydroxyl, Sulfo oder Dimethyl- oder Diethylamino substituiertes Methyl oder Ethyl bezeichnen, wobei Hydroxylgruppen mit 1 bis 55 3 mol eines C_2 - bis C_4 -Alkylenoxids oder einer Mischung solcher Alkylenoxide umgesetzt sein können und einer der Reste R^4 oder R^5 auch Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sein kann.

Als Beispiele für Verbindungen II lassen sich nennen:

Prop-2-in-1-ol,

But-2-in-1,4-diol,
 Hex-3-in-2,5-diol,
 Prop-2-in-1-ol-ethoxylat,
 Prop-2-in-1-ol-propoxylat,
 5 But-2-in-1,4-diol-monoethoxylat,
 But-2-in-1,4-diol-diethoxylat,
 But-2-in-1,4-diol-monopropoxylat,
 But-2-in-1,4-diol-dipropoxylat,
 Prop-2-in-1-sulfonsäure,
 10 1-Dimethylamino-prop-2-in,
 1-Diethylamino-prop-2-in,
 1-Diethylamino-pent-2-in-4-ol und
 1-Amino-1,1-dimethylprop-2-in.

Unter Ethoxylat, Monoethoxylat, Diethoxylat, Propoxylat, Monopropoxylat und Dipropoxylat sind hier
 15 jeweils die Umsetzungsprodukte mit 1 mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe in den Verbindungen II zu verstehen.

Die Mischung aus den cyclischen N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen I und den acetylenisch ungesättigten Verbindungen II setzt sich vorzugsweise aus 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 75 Gew.-% der Komponente A und 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere 75 bis 25 Gew.-% der Komponente B
 20 zusammen. Ganz besonders bevorzugt wird eine Mischung aus 28 bis 50 Gew.-% A und 72 bis 50 Gew.-% B.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Mischung aus einer oder mehreren cyclischen N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen I als Komponente A und mindestens drei, insbesondere drei bis sieben acetylenisch ungesättigten Verbindungen II als Komponente B ein.

25 Weiterhin können die Mischungen aus den Komponenten A und B zusätzlich noch zusammen mit anderen üblichen Glanzmitteln eingesetzt werden, beispielsweise mit Saccharin, Allylsulfonsäure oder ihren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen, Vinylsulfonsäure oder ihren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen, Bisbenzolsulfonylimid oder handelsüblichen Glanzmitteln auf Basis einer Thioverbindung.

Die verwendeten wäßrig-sauren Nickelelektrolyt-Bäder enthalten ein oder meist mehrere Nickelsalze,
 30 z.B. Nickelsulfat und Nickelchlorid, eine oder mehrere anorganische Säuren, vorzugsweise Borsäure und Schwefelsäure, als Glanzmittel die Mischung aus den Komponenten A und B allein oder in Kombination mit weiteren üblichen Glanzmitteln sowie gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel und Zusätze in den hierfür üblichen Konzentrationen, z.B. Netzmittel und Porenverhütungsmittel. Gebräuchlich wäßrig-saure Nickel-elektrolyte ("Watts-Elektrolyte") haben die folgende Grundzusammensetzung:

35 200 bis 350 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 30 bis 150 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 30 bis 50 g/l H_3BO_3 .

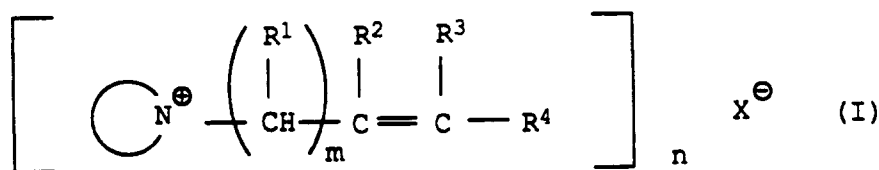
Der pH-Wert der Elektrolyt-Bäder liegt üblicherweise zwischen 3 und 6, vorzugsweise zwischen 4 und 5. Zur Einstellung dieses pH-Wertes dient zweckmäßigerweise eine starke Mineralsäure, vorzugsweise
 40 Schwefelsäure.

Die Mischung aus den Komponenten A und B liegt in den Elektrolyt-Bädern in niedrigen Konzentrationen, in der Regel zwischen 0,05 und 1,0 g/l, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,5 g/l, vor. Die Konzentrationen weiterer üblicher Glanzmittel liegen normalerweise im Bereich von jeweils 0,1 bis 10 g/l, insbesondere 0,1 bis 2,0 g/l.

45 Mit den beschriebenen Nickelelektrolyt-Bädern können vor allem Nickelüberzüge auf Formteilen aus Stahl, daneben aber auch auf Formteilen aus anderen Materialien, beispielsweise Messing, die wie üblich vorbehandelt worden sind, galvanisch erzeugt werden. Hierzu arbeitet man in der Regel bei Temperaturen von 30 bis 80 °C, vorzugsweise 40 bis 60 °C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Glanzmittelmischung für wäßrig-saure galvanische Bäder zur Abscheidung von Nickel, enthaltend eine Mischung aus

50 A) 2 bis 98 Gew.-% einer oder mehrerer cyclischer N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der das N-Atom Bestandteil eines Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-Ringsystems ist, welches zusätzlich ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylsubstituenten oder Halogenatome tragen kann,

R¹, R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

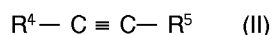
m für eine Zahl von 0 bis 4 steht,

n für eine Zahl von 1 bis 4 steht

und

X[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet, und

B) 98 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer acetylenisch ungesättigter Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der die Reste R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und durch Hydroxyl, Sulfo, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen, wobei Hydroxylgruppen mit 1 bis 10 mol eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids oder einer Mischung solcher Alkylenoxide umgesetzt sein können und einer der Reste R⁴ oder R⁵ auch Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl sein kann.

Die erfindungsgemäße Glanzmittelmischung zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Glanzbildung aus. Man erreicht mit ihr in der Regel einen stärkeren Glanz und eine bessere Einebnung als mit den üblichen Glanzbildnern bei deutlich niedrigerer Dosierung in den Nickelelektrolyt-Bädern.

Anwendungsbeispiele

Die in der folgenden Tabelle als Beispiele 1 bis 11 aufgeführten Mischungen wurden als Glanzmittel in schwach sauren galvanischen Bädern zur Abscheidung von Nickel eingesetzt.

Der dabei verwendete wäßrige Nickelelektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

300 g/l NiSO₄ • 7 H₂O

60 g/l NiCl₂ • 6 H₂O

45 g/l H₃BO₃

0,5 g/l eines Fettalkoholderivates der Formel C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉-O-(CH₂CH₂O)₂-SO₃Na als Netzmittel

Die jeweiligen Konzentrationen an Glanzbildnern sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mit Schwefelsäure auf 4,2 eingestellt.

Es wurden Messingbleche verwendet, die vor der Beschichtung mit Nickel in einem alkalischen Elektrolyten nach den üblichen Methoden kathodisch entfettet wurden. Die Nickelabscheidung erfolgte in einer 250 ml-Hull-Zelle bei 55 °C und einer Stromstärke von 2A während eines Zeitraums von 10 Minuten. Anschließend wurden die Bleche mit Wasser gespült und mit Preßluft getrocknet.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Man erkennt, daß mit der erfindungsgemäßen Glanzmittelmischung ein stärkerer Glanz und eine bessere Einebnung erzielt wurde als mit den Glanzbildnern des Standes der Technik, und das zum Teil bei deutlich niedrigerer Dosierung in den Nickelelektrolyt-Bädern.

Tabelle

Prüfergebnisse der galvanischen Nickelabscheidung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Bsp. Nr.	Glanzmittel	Konzen- tration [g/l]	Glanz [Note]	Eineb- nung [Note]
1	Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: But-2-in-1,4-diol weitere Glanzmittel: Saccharin	0,1 0,15 2	5	2
2	Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: But-2-in-1,4-diol-monopropoxy- lat weitere Glanzmittel: Natriumallylsulfonat	0,1 0,25 6	5	2
3	Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: But-2-in-1,4-diol Prop-2-in-1-ol Prop-2-in-1-ol-ethoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumallylsulfonat Bisbenzolsulfonylimid	0,1 0,1 0,02 0,04 2 4 0,5	5	2
4	Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: But-2-in-1,4-diol-monopropoxy- lat Prop-2-in-1-ol-ethoxylat But-2-in-1,4-diol-diethoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumallylsulfonat	0,1 0,08 0,015 0,015 2 4	5	2
5	Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: Prop-2-in-1-ol But-2-in-1,4-diol-monopropoxy- lat Prop-2-in-1-sulfonsäure, Na- Salz Prop-2-in-1-ol-propoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumallylsulfonat	0,1 0,01 0,08 0,05 0,02 2 4	5	2

55

Bsp. Nr.	Glanzmittel	Konzen- tration [g/l]	Glanz [Note]	Eineb- nung [Note]
5 10 15 20	6 Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: Prop-2-in-1-ol-ethoxylat But-2-in-1,4-diol-monoethoxylat 1-Diethylamino-prop-2-in Prop-2-in-1-sulfonsäure, Na- Salz Prop-2-in-1-ol-propoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumvinylsulfonat Bisbenzolsulfonylimid handelsübliches Glanzmittel auf Basis einer Thioverbindung	0,1 0,015 0,015 0,01 0,1 0,01 2 1 0,5 0,01	5	2
25 30 35	7 Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: Prop-2-in-1-ol Prop-2-in-1-ol-ethoxylat But-2-in-1,4-diol-monopropoxy- lat But-2-in-1,4-diol-monoethylat 1-Diethylamino-prop-2-in Prop-2-in-1-sulfonsäure, Na- Salz Prop-2-in-1-ol-propoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumvinylsulfonat Bisbenzolsulfonylimid handelsübliches Glanzmittel auf Basis einer Thioverbindung	0,1 0,015 0,02 0,05 0,01 0,01 0,03 0,01 2 0,8 0,05 0,01	5	2
40 45 50	8 Komponente A: N-Methallylpyridiniumchlorid Komponente B: But-2-in-1,4-diol-monopropoxy- lat But-2-in-1,4-diol-monoethoxylat Prop-2-in-1-ol-ethoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumallylsulfonat	0,1 0,08 0,015 0,015 2 4	5	2

Bsp. Nr.	Glanzmittel	Konzentration [g/l]	Glanz [Note]	Einebnung [Note]
9	Komponente A: N-Methallylpyridiniumchlorid Komponente B: Prop-2-in-1-ol But-2-in-1,4-diol-monopropoxy- lat Prop-2-in-1-sulfonsäure, Na- Salz Prop-2-in-1-ol-ethoxylat weitere Glanzmittel: Saccharin Natriumallylsulfonat	0,1 0,01 0,08 0,05 0,02 2 4	5	2
10	Komponente A: N-Allylpyridiniumchlorid Komponente B: Prop-2-in-1-sulfonsäure, Na- Salz	0,1 0,25	5	2
11	Komponente A: N-Methallylpyridiniumchlorid Komponente B: Prop-2-in-1-sulfonsäure, Na- Salz	0,1 0,25	5	2
zum Vergleich:				
A	N-Allylpyridiniumchlorid Natriumallylsulfonat	0,1 6	4	1
B	N-Methallylpyridiniumchlorid Natriumallylsulfonat	0,1 6	4	1

Die Vergleichsmischungen A und B sind aus der Literaturstelle (3) bekannt.

Benotungsschema für den Glanz:

- 5 = hervorragend (perfekter Spiegelglanz)
- 4 = gut (nahezu Spiegelglanz)
- 3 = mäßig
- 2 = schlecht
- 1 = kein Glanz

Benotungsschema für die Einebnung:

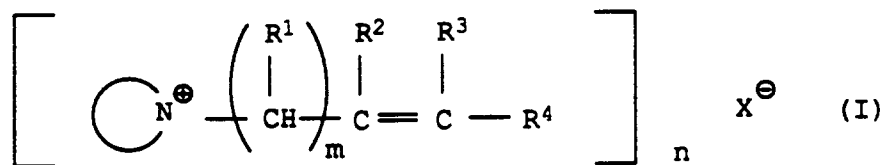
- 2 = hoch
- 1 = mittel
- 0 = mäßig

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wäßrig-sauren Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, eine oder mehrere

anorganische Säuren und mindestens zwei Glanzmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzmittel eine Mischung aus

A) 2 bis 98 Gew.-% einer oder mehrerer cyclischer N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der das N-Atom Bestandteil eines Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-Ringsystems ist, welches zusätzlich ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylsubstituenten oder Halogenatome tragen kann,

R¹, R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

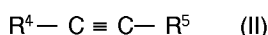
m für eine Zahl von 0 bis 4 steht,

n für eine Zahl von 1 bis 4 steht

und

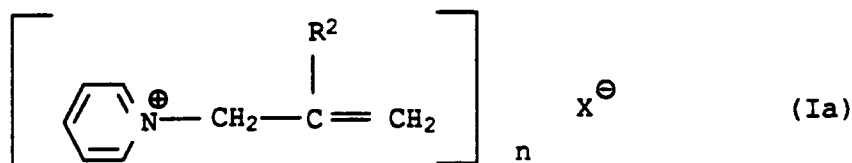
X[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet, und

B) 98 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer acetylenisch ungesättigter Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der die Reste R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und durch Hydroxyl, Sulfo, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen, wobei Hydroxylgruppen mit 1 bis 10 mol eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids oder einer Mischung solcher Alkylenoxide umgesetzt sein können und einer der Reste R⁴ oder R⁵ auch Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl sein kann, einsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A cyclische N-Allylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel Ia



in der R², n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

3. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente B acetylenisch ungesättigte Verbindungen II einsetzt, bei denen die Reste R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und durch Hydroxyl, Sulfo oder Dimethyl- oder Diethylamino substituiertes Methyl oder Ethyl bezeichnen, wobei Hydroxylgruppen mit 1 bis 3 mol eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids oder einer Mischung solcher Alkylenoxide umgesetzt sein können und einer der Reste R⁴ oder R⁵ auch Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sein kann.

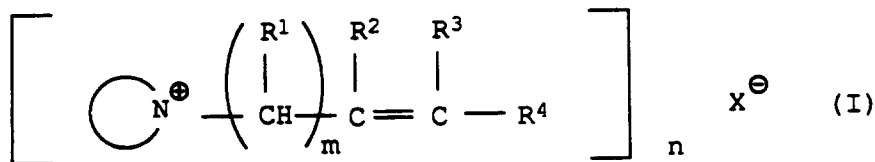
4. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus einer oder mehreren cyclischen N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen I als Komponente A und mindestens drei acetylenisch ungesättigten Verbindungen II als Komponente B einsetzt.

5. Glanzmittelmischung für wäßrig-saure galvanische Bäder zur Abscheidung von Nickel, enthaltend eine Mischung aus

A) 2 bis 98 Gew.-% einer oder mehrerer cyclischer N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I

5

10



15

in der das N-Atom Bestandteil eines Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-Ringsystems ist, welches zusätzlich ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylsubstituenten oder Halogenatome tragen kann,

R¹, R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

m für eine Zahl von 0 bis 4 steht,

n für eine Zahl von 1 bis 4 steht

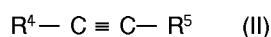
20

und

X[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet, und

B) 98 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer acetylenisch ungesättigter Verbindungen der allgemeinen Formel II

25



30

in der die Reste R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und durch Hydroxyl, Sulfo, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen, wobei Hydroxylgruppen mit 1 bis 10 mol eines C₂- bis C₄-Alkylendioxyds oder einer Mischung solcher Alkylendioxyde umgesetzt sein können und einer der Reste R⁴ oder R⁵ auch Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl sein kann,

einsetzt.

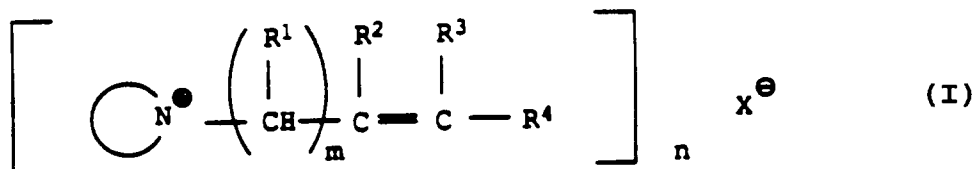
35 Claims

1. A process for producing nickelized shaped articles by electrodeposition of nickel from aqueous acidic baths containing as essential constituents one or more nickel salts, one or more inorganic acids and at least two brighteners, which comprises using as brighteners a mixture of

40

A) from 2 to 98% by weight of one or more cyclic N-allylammonium or N-vinylammonium compounds of the general formula I

45



50

where the nitrogen atom is part of a pyridine, quinoline or isoquinoline ring system which may additionally carry one or two C₁- to C₄-alkyl substituents or halogen atoms,

R¹, R³ and R⁴ are each hydrogen or C₁- to C₄-alkyl,

R² is hydrogen or methyl,

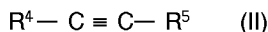
55

m is from 0 to 4,

n is from 1 to 4, and

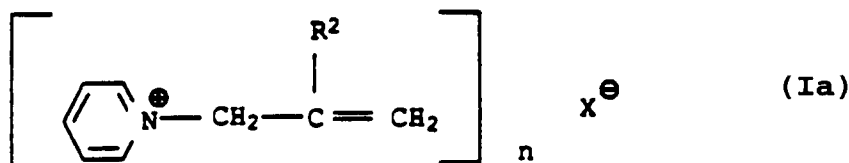
X[⊖] is an n-valent inorganic or organic anion which promotes solubility in water, and

B) from 98 to 2% by weight of one or more acetylenically unsaturated compounds of the general formula II



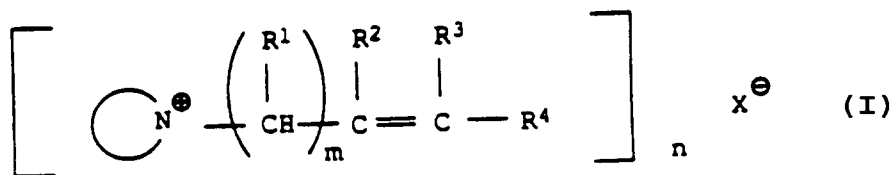
where R^4 and R^5 are identical or different and each is C_1 - to C_4 -alkyl substituted by hydroxyl, sulfo, amino, C_1 - to C_4 -alkylamino or di(C_1 - to C_4 -alkyl)-amino, although hydroxyl groups may have been reacted with from 1 to 10 mol of a C_2 - to C_4 -alkylene oxide or a mixture of such alkylene oxides and one of the radicals R^4 and R^5 may also be hydrogen or C_1 -to C_4 -alkyl.

2. A process for producing nickelized shaped articles as claimed in claim 1, wherein component A comprises cyclic N-allylammonium compounds of the general formula Ia



where R^2 , n and X^- are each as defined above.

3. A process for producing nickelised shaped articles as claimed in claim 1 or 2, wherein component B comprises acetylenically unsaturated compounds II where R^4 and R^5 are identical or different and each is hydroxyl-, sulfo-, dimethylamino- or diethylamino-substituted methyl or ethyl, although hydroxyl groups may have been reacted with from 1 to 3 mol of a C_2 - to C_4 -alkylene oxide or a mixture of such alkylene oxides and one of the radicals R^4 and R^5 may also be hydrogen, methyl or ethyl.
4. A process for producing nickelized shaped articles as claimed in any of claims 1 to 3, wherein component A is a mixture of one or more cyclic N-allylammonium or N-vinylammonium compounds I and component B is at least three acetylenically unsaturated compounds II.
5. A brightener mixture for aqueous acidic electornickelizing baths, comprising a mixture of
A) from 2 to 98% by weight of one or more cyclic N-allylammonium or N-vinylammonium compounds of the general formula I



where the nitrogen atom is part of a pyridine, quinoline or isoquinoline ring system which may additionally carry one or two C_1 - to C_4 -alkyl substituents or halogen atoms,

R^1 , R^3 and R^4 are each hydrogen or C_1 - to C_4 -alkyl,

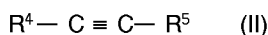
R^2 is hydrogen or methyl,

m is from 0 to 4,

n is from 1 to 4, and

X^- is an n -valent inorganic or organic anion which promotes solubility in water, and

B) from 98 to 2% by weight of one or more acetylenically unsaturated compounds of the general formula II



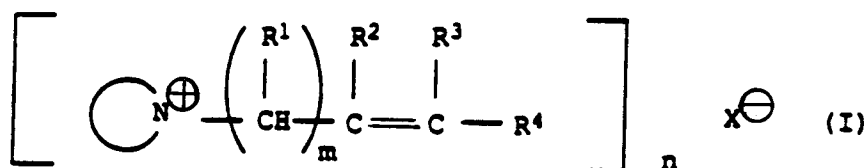
where R^4 and R^5 are identical or different and each is C_1 - to C_4 -alkyl substituted by hydroxyl, sulfo,

amino, C₁- to C₄-alkylamino or di(C₁- to C₄-alkyl)-amino, although hydroxyl groups may have been reacted with from 1 to 10 mol of a C₂- to C₄-alkylene oxide or a mixture of such alkylene oxides and one of the radicals R⁴ and R⁵ may also be hydrogen or C₁-to C₄-alkyl.

5 Revendications

1. Procédé de fabrication d'articles moulés nickelés par le dépôt galvanique de nickel à partir de bains aqueux-acides, qui contiennent, à titre de constituants essentiels un ou plusieurs sels de nickel, un ou plusieurs acides inorganiques et au moins deux lustrants, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de lustrant, un mélange constitué de

A) 2 à 98% d'un ou plusieurs composés de N-alkyl- ou N-vinylammonium cycliques, de la formule générale I



dans laquelle l'atome d'azote M fait partie d'un système cyclique pyridinique, quinoléinique ou isoquinoléinique, qui peut complémentaiement porter un ou deux substituants alkyle en C₁ à C₄ ou un ou deux atomes d'halogènes,

R¹, R³ et R⁴ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄,

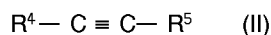
R² représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle,

m représente un nombre dont la valeur varie de 0 à 4,

n représente un nombre dont la valeur varie de 1 à 4 et

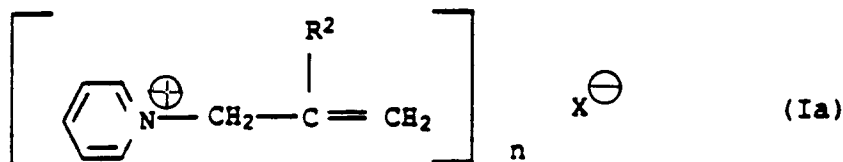
X^o représente un anion organique ou inorganique n-valent, qui favorise l'hydrosolubilité et

B) 98 à 2% en poids d'un ou plusieurs composés acétyléniques de la formule générale II



dans laquelle les symboles R⁴ et R⁵ peuvent avoir des significations identiques ou différentes et représentent chacun un radical alkyle en C₁ à C₄ substitué par des radicaux hydroxyle, sulfo, amino, alkylamino en C₁ à C₄, ou di(alkyl en C₁ à C₄)-amino, où des radicaux hydroxyle peuvent avoir réagi avec de 1 à 10 moles d'un oxyde d'alkylène en C₂ à C₄, ou avec un mélange de tels oxydes d'alkylène et l'un des substituants R⁴ et R⁵ peut aussi représenter un atome d'hydrogène ou radical alkyle en C₁ à C₄.

2. Procédé de fabrication d'articles moulés nickelés suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de composant A, des composés de N-allylammonium cycliques de la formule générale Ia

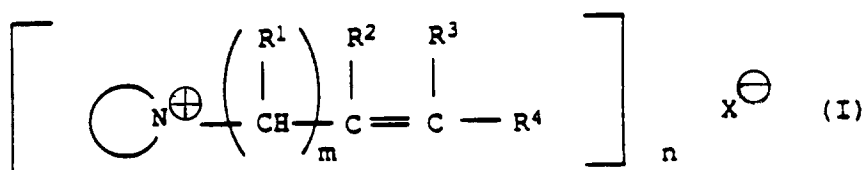


dans laquelle R², n et X^o possèdent les significations qui leur ont été attribuées dans la revendication 1.

3. Procédé de fabrication d'articles moulés nickelés suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de composant B, des composés acétyléniquement insaturés II dans lesquels les restes R⁴ et R⁵ peuvent être identiques ou différents et représentent le radical méthyle ou éthyle substitué par des groupes hydroxyle, sulfo, diméthylamino ou diéthylamino, où des groupes hydroxyle peuvent avoir réagi avec de 1 à 3 moles d'un oxyde d'alkylène en C₂ à C₄ ou d'un mélange de tels

oxydes d'alkylène et l'un des symboles R^4 et R^5 peut également représenter un atome d'hydrogène, le radical méthyle ou éthyle.

4. Procédé de fabrication d'articles moulés nickelés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange d'un ou plusieurs composés de N-allyl- ou N-vinylammonium cycliques I à titre de composant A et au moins trois composés acétyléniquement insaturés II à titre de composant B.
5. Mélange lustrant pour des bains galvaniques aqueux-acides destinés au dépôt de nickel, contenant un mélange constitué de
 - a) 2 à 98% en poids d'un ou plusieurs composés de N-allyl- ou N-vinylammonium cycliques, de la formule générale I



dans laquelle l'atome d'azote N fait partie d'un système cyclique pyridinique, quinoléinique ou isoquinoléinique, qui peut complémentaiement porter un ou deux substituants alkyle en C_1 à C_4 ou un ou deux atomes d'halogènes,

R^1 , R^3 et R^4 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4 ,

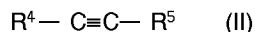
R^2 représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle,

m représente un nombre dont la valeur varie de 0 à 4,

n représente un nombre dont la valeur varie de 1 à 4 et

$X^{\ominus}$ représente un anion organique ou inorganique n-valent, qui favorise l'hydrosolubilité et

B) 98 à 2% en poids d'un ou plusieurs composés acétyléniques de la formule générale II



dans laquelle les symboles R^5 et R^5 peuvent avoir des significations identiques ou différentes et représentent chacun un radical alkyle en C_1 à C_4 substitué par des radicaux hydroxyle, sulfo, amino, alkylamino en C_1 à C_4 , ou di(alkyl en C_1 à C_4)-amino, où des radicaux hydroxyle peuvent avoir réagi avec de 1 à 10 moles d'un oxyde d'alkylène en C_2 à C_4 , ou avec un mélange de tels oxydes d'alkylène et l'un des substituants R^4 et R^5 peut aussi représenter un atome d'hydrogène ou radical alkyle en C_1 à C_4 .