

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
08.04.87

⑤① Int. Cl. 4: **C 25 D 3/22**

②① Anmeldenummer: **83112804.6**

②② Anmeldetag: **20.12.83**

⑤④ **Saures galvanisches Zinkbad.**

③⑦ Priorität: **29.12.82 DE 3248503**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.08.84 Patentblatt 84/32

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.04.87 Patentblatt 87/15

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A-1 521 029
FR-A-2 086 320

⑦③ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑦② Erfinder: **Greif, Norbert, Dr., Im Woogtal 3, D-6719 Bobenheim (DE)**
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr., Otto-Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Hettche, Albert, Dr., Kleiststrasse 12, D-6717 Hessheim (DE)**
Erfinder: **Vamvakaris, Christos, Dr., Riedweg 6, D-6701 Kallstadt (DE)**

EP 0 115 020 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 ein wäßriges saures galvanisches Zinkbad, das neben den üblichen Zusätzen, wie Leitsalzen und Glanzbildnern, bestimmte Alkylphenoethoxylate, die sulfoniert und sulfatiert sind, als Tenside enthält.

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink auf metallische Substrate aus saurer Lösung, die in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung gewonnen hat, kommt es auf mehrere wichtige Kriterien an. Da aus saurer Lösung die entstehenden Zinküberzüge meistens matt und häufig auch unregelmäßig anfallen, müssen in den Bädern neben üblichen Leitsalzen (zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Bäder) sogenannte Glanzbildner zugegeben sein, die den Überzügen einen erhöhten Glanz verleihen, und die es darüber hinaus auch erlauben, bei geringeren Stromdichten zu arbeiten. Diese Glanzbildner, die den verschiedensten chemischen Stoffklassen zugeordnet werden können, sind häufig in Wasser und vor allem Salzlösungen schwer oder überhaupt nicht löslich, so daß man den Bädern bestimmte Tenside zusetzen muß, die als Emulgatoren dienen, die zu klaren, durchsichtigen Mikroemulsionen führen. Durch diese Maßnahmen erreicht man eine gleichmäßige Abscheidung des Zinks auf den Substraten. Für diese Zwecke sind bisher eine Reihe von nichtionischen Tensiden eingesetzt worden, wie beispielsweise aus der GB-A-1 149 106 bekannt ist. Des weiteren ist aus der JP-A-74 89 637 der Einsatz von Alkyldiphenyloxidsulfonsäuren bekannt, welche letztere zwar eine Abscheidung relativ gleichmäßiger Zinkschichten ermöglichen, wobei jedoch die Duktilität zu wünschen übrig läßt und im niedrigen Stromdichtebereich nichtdeckende Überzüge sich ergeben.

In der FR-A-2 086 320 werden sulfatierte Alkylphenoethoxylate zur Anwendung in galvanischen Zinkbädern, die weitere übliche Zusätze enthalten, beschrieben.

Das Ziel der Erfindung bestand darin, eine Tensidklasse aufzufinden, die die verwendeten Glanzbildner gut solubilisiert und es gestattet, aus sauren, galvanischen Zinkbädern, die übliche Zusätze und auch wasserunlösliche Glanzbildner enthalten, auch mit geringen Stromdichten gleichmäßige und duktile Zinküberzüge auf metallischen Substraten zu erhalten.

Dieses Ziel wurde durch ein wäßriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, das Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält und sich durch einen Gehalt an einem Tensid der Formel I, wie im Patentanspruch 1 definiert, auszeichnet, und die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Tensid in wäßrigen sauren galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern erreicht.

Dabei bedeutet R¹ vorzugsweise einen C₄- bis C₁₅-Alkylrest. Technisch von besonderem Interesse sind C₄- bis C₉-Alkylreste, von denen der Butyl-, tert.-Butyl-, Octyl- und Nonylrest speziell zu nennen sind. n steht für eine ganze Zahl von 5 bis 50, vorzugsweise 7 bis 30. Für den Fall, daß in der -SO₃H-Gruppe für H Zink steht, kann das Zink in dem Bade elektrolytisch mitverwertet werden. Vorzugsweise wählt man aber als Metallion ein Alkalimetallion, speziell das Natrium- oder Kaliumion.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside stellen somit sulfonierte und sulfatierte Alkylphenoethoxylate dar. Sie können einzeln oder in Gemischen mit bekannten Tensiden verwendet werden. Als zusätzliche bekannte Tenside kommen vor allem nichtionische Tenside, wie p-C₄H₉- bis C₁₂H₂₅-Alkylphenoethoxylate mit 10 bis 30 Ethylenoxideinheiten oder β-Naphthoethoxylate mit 5 bis 20 Ethylenoxideinheiten in Betracht. Diese werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 15 g/l eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

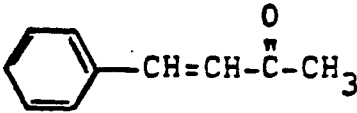
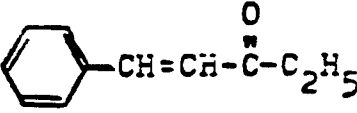
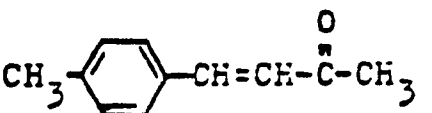
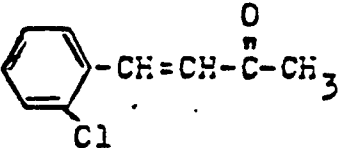
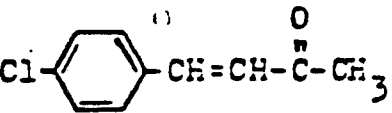
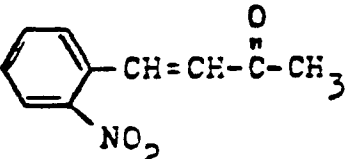
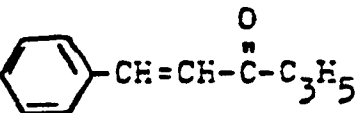
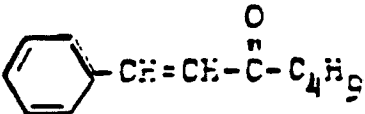
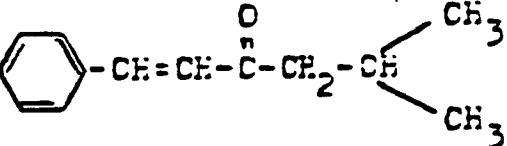
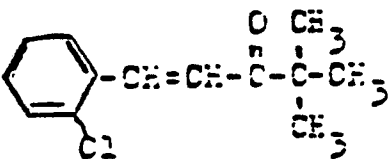
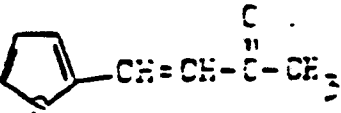
Die Zinkbäder enthalten üblicherweise Glanzbildner. Die verwendeten Glanzbildner können eingeteilt werden in sog. Grundglanzbildner und Spitzenglanzbildner. Als Grundglanzbildner sind zweckmäßig beispielsweise Polyethylenimine oder deren Derivate. Die Spitzenglanzbildner sind in der Regel im wäßrigen Zinkbad schlecht oder überhaupt nicht löslich. Hierzu gehören Vertreter der verschiedensten Stoffklassen, insbesondere bestimmte aromatische oder heteroaromatische Ketone, wie sie beispielsweise in der GB-A-1 149 106, JP-A-74 89 637 beschrieben sind.

Es sind dies zum Beispiel Verbindungen der Formel II



in der R³ einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls alkyl-, halogen- oder nitrosubstituierten Phenyl oder Thienylrest bedeutet und R⁴ für C₁- bis C₆-Alkyl stehen, oder diese Verbindungen enthaltende Rohprodukte, und/oder o-Chlorbenzaldehyd.

Diese Verbindungsklasse umfaßt Vertreter wie:

5		(Benzalacetone) Schmelzber.: 39 - 41°C
10		" 39 - 42°C
15		" 34 - 37°C
20		Schmelzbereich: 24°C
25		" 51°C
30		58 - 59°C
35		Oel
40		41°C
45		Oel
50		53 - 55°C
55		30 - 35°C

Davon ist das Benzalaceton bevorzugt. Darüber hinaus kann als Glanzbildner o-Chlorbenzaldehyd allein oder in Mischung mit einer Verbindung der Formel II verwendet werden.

Die Zinkbäder enthalten Glanzbildner zweckmäßig in einer Gesamtmenge von 1 bis 10 g/l. Sie enthalten Spitzenglanzbildner in einer Menge von 0,1 bis 2,0 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 1 g/l.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside sind in den Bädern in einer Menge von 4 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15 g/l enthalten.

Im übrigen weisen die Bäder die üblichen Zusammensetzungen auf. Sie enthalten z.B. 50 bis 150 g/l Zinkchlorid oder die äquivalente Menge Zinksulfat, 100 bis 250 g/l Kaliumchlorid (Leitsalz), 15 bis 25 g/l Borsäure, 1 bis 8 g/l Natriumbenzoat und ggf. 1 bis 4 g/l Agens zur Erhöhung der Streuung, wie Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Andere Bäder können auch 10 bis 160 g/l Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid enthalten. Der pH-Wert der Bäder liegt in der Regel bei pH 3 bis 6.

Die erfindungsgemäßen Bäder liefern über den gesamten Stromdichtenbereich hochglänzende und duktile Zinküberzüge.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

In galvanischen Bädern der folgenden Zusammensetzung werden die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Tenside aufgezeigt, wobei die Beispiele 1 bis 3 in der nachfolgenden Tabelle 1 Vergleichsbeispiele darstellen:

Bad 1:

Zinkchlorid	100	g/l
Kaliumchlorid	200	g/l
Borsäure	20	g/l
Natriumbenzoat	2	g/l
erfindungsgemäßes Tensid	10	g/l
Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukt (handelsübliches Produkt)	2	g/l
Grundglanzbildner (Polyethyleniminderivat, handelsübliches Produkt)	5	g/l
Spitzenglanzbildner Benzalaceton	0,4	g/l

Bad 2:

Zinkchlorid	86	g/l
Ammonchlorid	154	g/l
Natriumbenzoat	6	g/l
Grundglanzbildner Polyethyleniminderivat	5	g/l
erfindungsgemäßes Tensid	15	g/l
Benzalaceton	0,4	g/l

Bad 3:

Dieses Bad entspricht Bad 1, jedoch enthält es neben 10 g/l erfindungsgemäßem Tensid zusätzlich 5 g/l handelsüblich Tensid.

Die eingesetzten Bleche werden 10 Minuten in einer Hullzelle mit 1 Ampere bei Raumtemperatur (ca. 23°C) gefahren.

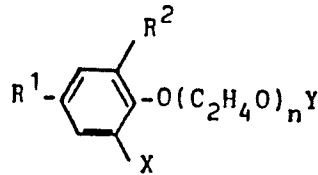
Vergleichsbeispiel 6

In einem Bad der Zusammensetzung 3 wurde als Tensid ein alkyliertes Diphenylether-disulfonat (handelsübliches Produkt) eingesetzt. Der Trübungspunkt des Bades bei 5 g/l und 10 g/l Tensid lag über 100°C.

Ein Testblech wurde 10 Min. in der Hullzelle mit 1 A bei Raumtemperatur (ca. 23°C) darin gefahren.

Neben geringen Glanz (Note 2) und Schleier wurde eine sehr schlechte Duktilität (Note 1) der Abscheidungen beobachtet. Im niedrigen Stromdichtebereich konnten keine deckenden Überzüge erzielt werden.

Tabelle 1



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	n	Y	TP. °C	Bad 1 Glanz	Duk- tili- tät	TP.	Bad 2 Glanz	Duk- tili- tät	Bad 3 TP.	Glanz	Duk- tili- tät
1*)	C ₉ H ₁₉	H	H	20	H	53	4	5	50	3	2-3	-	-	-
2*)	C ₉ H ₁₉	H	H	20	SO ₃ Na	> 100	3-4	4	-	-	-	73	4	4
3*)	C ₈ H ₁₇	H	H	25	SO ₃ Na	> 100	4	3	> 100	4	3	78	4	3
4	C ₉ H ₁₉	H	SO ₃ Na	10	SO ₃ Na	> 100	5	5	> 100	4	3-4	85	5	5
5	C ₉ H ₁₉	H	SO ₃ Na	20	SO ₃ Na	> 100	5	5	> 100	4	3	75	4-5	4-5

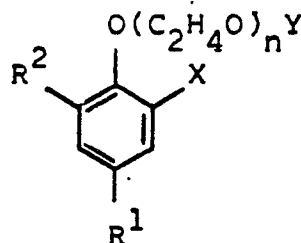
TP. = Trübungspunkt

1 = schlecht, 2 = gering, 3 = mäßig, 4 = gut, 5 = sehr gut

*) Vergleich

Patentansprüche

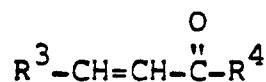
1. Wäßriges saures galvanisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Zink, das Leitsalze, Glanzbildner und Tenside enthält, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Tensid der Formel I



I ,

in der R¹ einen C₄- bis C₂₀-Alkylrest, R² ein Wasserstoff, X und Y einen Rest der Formel -SO₃H, wobei das Wasserstoffatom durch ein Alkali-, ein Äquivalent Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zinkmetallatom ersetzt sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 50 bedeuten.

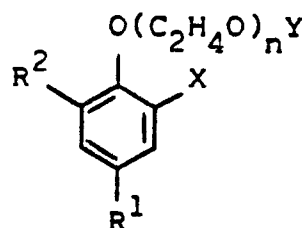
2. Bad nach Anspruch 1, enthaltend als Glanzbildner eine Verbindung der Formel II



II ,

in der R³ einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest und R⁴ C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten, und/oder o-Chlorbenzaldehyd.

3. Verwendung einer Verbindung der Formel

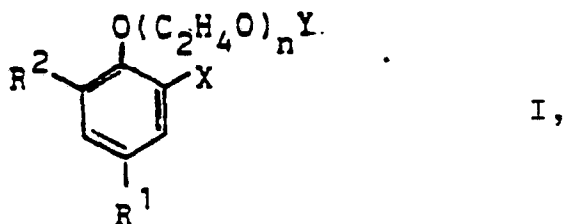


I ,

in der R¹ einen C₄- bis C₂₀-Alkylrest, R² ein Wasserstoff, X und Y einen Rest der Formel -SO₃H, wobei das Wasserstoffatom durch ein Alkali-, ein Äquivalent Erdalkalimetallatom oder ein Äquivalent Zinkmetallatom ersetzt sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 50 bedeuten, als Tensid in wäßrigen sauren galvanischen Bädern nur elektrolytischen Abscheidung von Zink in Gegenwart von Glanzbildnern.

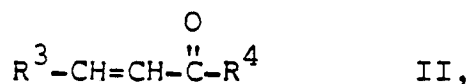
Claims

1. An aqueous acidic plating bath for the electrolytic deposition of zinc, which contains conductive salts, brighteners and surfactants, wherein one of the surfactants is a surfactant of the formula I



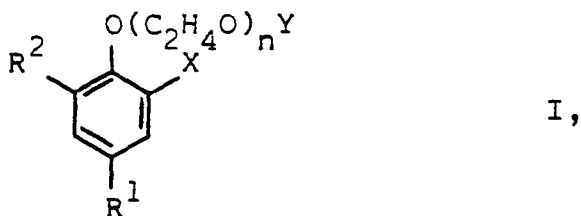
where R¹ is C₄-C₂₀-alkyl, R² is hydrogen, X and Y are each a radical -SO₃H, where the hydrogen atom can be replaced by an alkali metal atom or one equivalent of an alkaline earth metal atom or one equivalent of a zinc metal atom, and n is an integer from 5 to 50.

2. A bath as claimed in claim 1, which contains, as brightener, a compound of the formula II



where R³ is an unsubstituted or substituted aromatic or heteroaromatic radical and R⁴ is C₁-C₆-alkyl and/or o-chlorobenzaldehyde.

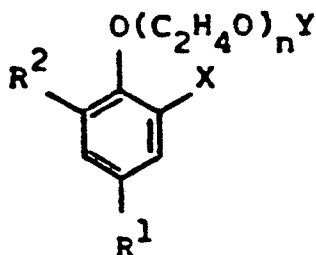
3. The use of a compound of the formula



where R¹ is C₄-C₂₀-alkyl, R² is hydrogen, X and Y are each a radical -SO₃H, where the hydrogen atom can be replaced by an alkali metal atom or one equivalent of an alkaline earth metal atom or one equivalent of a zinc metal atom, and n is an integer from 5 to 50, as a surfactant in an aqueous acidic plating bath for the electrolytic deposition of zinc in the presence of brighteners.

Revendications

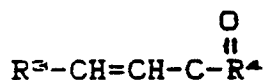
1. Bain galvanique acide aqueux pour le dépôt électrolytique de zinc, contenant des sels conducteurs, des lustrants et des agents de surface, caractérisé en ce qu'il contient un agent de surface de formule I



I ,

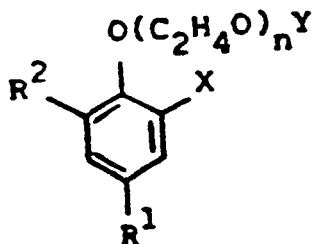
dans laquelle R¹ représente un radical alkyle en C₄ à C₂₀, R² un atome d'hydrogène, X et Y représentent chacun un radical de formule -SO₃H, l'atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un atome de métal alcalin, un équivalent d'atome de métal alcalinoterreux ou par un équivalent d'atome de zinc métallique, et n est un nombre entier de 5 à 50.

2. Bain selon la revendication 1, contenant en tant que lustrant un composé de formule II



dans laquelle R³ représente un radical aromatique ou hétéroaromatique éventuellement substitué et R⁴ représente un radical alkyle en C₁ à C₆, et/ou l'o-chlorobenzaldéhyde.

3. Utilisation d'un composé de formule



I ,

dans laquelle R¹ représente un radical alkyle en C₄ à C₂₀, R² un atome d'hydrogène, X et Y représentent chacun un radical de formule -SO₃H, l'atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un atome de métal alcalin, un équivalent d'atome de métal alcalinoterreux ou par un équivalent d'atome de zinc métallique et n est un nombre entier de 5 à 50, en tant qu'agent de surface dans des bains galvaniques acides aqueux pour le dépôt électrolytique de zinc en présence de lustrants.