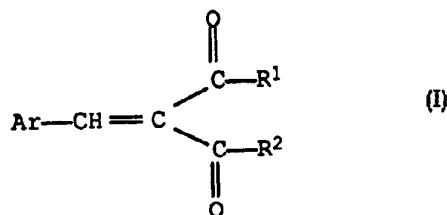


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 3/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/28512 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 1995 (26.10.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01286 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1995 (07.04.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 13 251.4 16. April 1994 (16.04.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHRÖDER, Ulrich [DE/DE]; Kalmitstrasse 7, D-67227 Frankenthal (DE). GLASER, Klaus [DE/DE]; T3.8, D-68161 Mannheim (DE). WEHLAGE, Thomas [DE/DE]; Remlingstrasse 12, D-67346 Speyer (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SHINY MOULDINGS WHICH ARE GALVANISED OR COATED WITH A ZINC ALLOY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GLÄNZENDER VERZINKTER ODER MIT EINER ZINKLEGIERUNG ÜBERZOGENER FORMTEILE



(57) Abstract

The production of shiny galvanised or zinc-alloy-coated mouldings by the electrolytic separation of zinc or a zinc alloy from aqueous-acid galvanic baths which contain as essential components one or more zinc salts and possibly salts of the other alloy metals, one or more conducting salts, one or more tensides and one or more gloss agents, in which the gloss agents used are compounds (I), in which R¹ is C₁ to C₈ alkoxy, phenoxy, benzyloxy, amino, C₁ to C₆ alkyl amino or Di(C₁ to C₆) alkylamino, R² is C₁ to C₄ alkyl, phenyl, benzyl or the substances under R¹, and Ar is phenyl or naphthyl which may additionally be substituted by one to three C₁ to C₄ alkyl groups or C₁ to C₄ alkoxy groups, and the auxiliary gloss agents are compounds of the general formula (II) H-(OA¹)_m-S-(A²O)_n-H and/or (III) R³-S-(A¹O)_m-H, in which R³ is C₁ to C₂₄ alkyl, A¹ and A² are, mutually independently, an alkylene group or a mixture of alkylene groups with 2 or 3 C atoms and m and n are mutually independently an integer from 1 to 100.

(57) Zusammenfassung

Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile durch elektrolytische Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung aus wässrig-sauren galvanischen Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Zinksalze und gegebenenfalls Salze der anderen Legierungsmetalle, ein oder mehrere Leitsalze, ein oder mehrere Tenside und ein oder mehrere Glanzbildner enthalten, indem man als Glanzbildner Verbindungen (I), wobei R^1 C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Amino, C_1 - bis C_6 -Alkylamino oder Di(C_1 - bis C_6 -)alkylamino bedeutet, R^2 C_1 - bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder die unter R^1 aufgeführten Bedeutungen bezeichnet und Ar für Phenyl oder Naphthyl, welches zusätzlich durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen substituiert sein kann, steht, und als Hilfsglanzbildner Verbindungen der allgemeinen Formel (II) $H-(OA^1)_m-S-(A^2O)_n-H$ und/oder (III) $R^3-S-(A^1O)_m-H$, in denen R^3 C_1 - bis C_{24} -Alkyl bedeutet, A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylengruppe oder eine Mischung von Alkylengruppen mit 2 oder 3 C-Atomen bezeichnet und m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet, einsetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

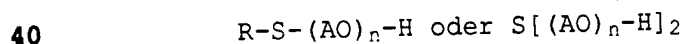
Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile durch elektrolytische Abscheidung von Zink
 10 oder einer Zinklegierung aus wäßrig-sauren galvanischen Bädern. Weiterhin betrifft die Erfindung Glanzbildnermischungen für diesen Zweck.

Bei der galvanischen Abscheidung von Zink bzw. Zinklegierungen
 15 auf metallischen Substraten aus wäßrig-saurer Lösung wird häufig ein glänzender Überzug angestrebt, um dem verzinkten Gegenstand ein vorteilhaftes dekoratives Aussehen zu verleihen, d.h. es ist oft neben dem korrosionsverhindernden auch ein dekorativer Effekt erwünscht. Um die gewünschten Effekte zu erzielen, ist es uner-
 20 läßlich, daß die galvanischen Bäder bestimmte Hilfsmittel enthalten, weil andernfalls die aus saurer Lösung entstehenden Zinküberzüge meistens matt und häufig auch noch unregelmäßig anfallen. Eine Gruppe solcher Hilfsmittel für saure galvanische Bäder sind beispielsweise Leitsalze, die zur Verbesserung der Leitfä-
 25 higkeit der Bäder eingesetzt werden, eine andere Gruppe von Hilfsmitteln sind die sogenannten Glanzbildner.

In der DE-A 29 48 261 (1) werden saure galvanische Zinkbäder mit und ohne Ammoniumsalze beschrieben, die als Glanzbildner aromati-
 30 sche, carbonylhaltige Verbindungen wie o-Chlorbenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, o-Hydroxybenzaldehyd, Aminobenzaldehyd, Veratraldehyd, Benzylidenaceton, Cumarin, 3,4,5,6-Tetrahydrobenzaldehyd, Acetophenon, Propiophenon, Furfurylidinaceton, 3-Methoxybenzalaceton, Benzaldehyd, Vanillin, Hydroxybenzaldehyd, Anisal-
 35 dehyd, Benzoessäure, Natriumbenzoat, Natriumsalicylat oder 3-Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure) enthalten. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Galvanisierbäder wird hierbei der Einsatz von polymeren, schwefelhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formeln



mit R = Alkyl bis 24 C-Atomen,
 A = Alkylen mit 2 oder 3 C-Atomen und
 n = 1 - 100

in Verbindung mit den genannten carbonylhaltigen Verbindungen beschrieben.

Der wichtigste Vertreter solcher Glanzbildner für saure Zinkbäder ist Benzylidenaceton (Benzalaceton). Ein schwerwiegender Nachteil des Benzylidenacetons und auch seiner Homologen ist jedoch die Tatsache, daß diese Verbindungen bei vielen Personen, die damit umgehen, allergische Reaktionen, wie Hautrötungen und Juckreiz, hervorrufen.

10

In der DE-A 41 19 341 (2) wird empfohlen, Glanzbildner auf Basis von Benzylidenaceton in wäßrig-sauren, galvanischen Bädern zur Abscheidung von Zink oder Zinklegierungen durch bestimmte andere Substanzen zu ersetzen, die die Wirksamkeit der bekannten Glanz-

15

bildner erreichen, jedoch nicht zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen bei Personen führen, die diese Substanzen handhaben.

20

Nachteilig ist, daß man mit Glanzbildnern, wie sie in (2) beschrieben werden, nur bei relativ niedrigen Temperaturen von

unter 30°C gute Ergebnisse erhält.

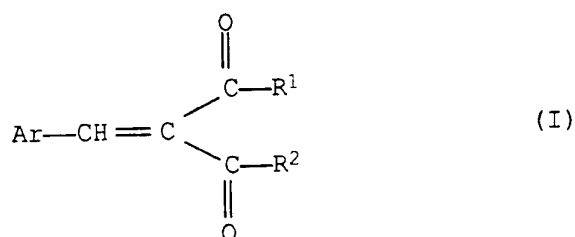
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Glanzbildnersysteme bereitzustellen, welche ohne Gesundheitsrisiken gehandhabt werden können und das Betreiben von galvanischen Zinkbädern

25

bei anwendungstechnisch günstigeren höheren Temperaturen erlauben.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile durch elektrolytische Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung aus wäßrig-sauren galvanischen Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Zinksalze und gegebenenfalls Salze der anderen Legierungsmetalle, ein oder mehrere Leitsalze, ein oder mehrere Tenside und ein oder mehrere Glanzbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzbildner Verbindungen der allgemeinen Formel I

40



45

in der

3

- R^1 C₁- bis C₈-Alkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Amino, C₁- bis C₆-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₆-)alkylamino bedeutet,
- R^2 C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder die unter R^1 aufgeführten Bedeutungen bezeichnet und
- Ar für Phenyl oder Naphthyl, welches zusätzlich durch ein bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen oder C₁- bis C₄-Alkoxygruppen substituiert sein kann, steht,
- und als Hilfsglanzbildner Verbindungen der allgemeinen Formel II und/oder III
- $$H-(OA^1)_m-S-(A^2O)_n-H \quad (II)$$
- $$R^3-S-(A^1O)_m-H \quad (III)$$
- in denen
- R^3 C₁-bis C₂₄-Alkyl bedeutet,
- A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylengruppe oder eine Mischung von Alkylengruppen mit 2 oder 3 C-Atomen bezeichnet und
- m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet,
- einsetzt.
- Damit wird ermöglicht, Bäder bei einer Temperatur von 30 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 50°C, zu betreiben.
- Bevorzugte Reste R^1 sind C₁- bis C₈-Alkoxygruppen wie auf n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, Octyl oder vor allem Methyl oder Ethyl basierende Reste.
- Bevorzugte Reste R^2 sind C₁- bis C₄-Alkylgruppen wie Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl oder vor allem Methyl und C₁- bis C₆-Alkoxygruppen wie auf n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl oder vor allem Methyl oder Ethyl basierende Reste.

4

Bevorzugter Rest Ar ist die Phenylgruppe, welche zusätzlich durch ein oder zwei Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppen substituiert sein kann, insbesondere jedoch die unsubstituierte Phenylgruppe.

5

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen I sind 2-Benzyliden-acetessigsäuremethyl- und -ethylester ($R^1 = \text{OCH}_3$ bzw. OC_2H_5 , $R^2 = \text{CH}_3$, Ar = Ph) sowie 2-Benzyliden-malonsäuredimethyl- und -diethylester ($R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$ bzw. OC_2H_5 , Ar = Ph).

10

Diese Substanzen sind durch Kondensation aus Benzaldehyd und dem entsprechenden Acetessig- bzw. Malonsäureester leicht und kostengünstig zugänglich. Die Herstellung von Benzyliden-acetessigsäuremethylester wird beispielsweise in der Literaturstelle J. Org.

15 Chem. 1990, Bd. 55, S. 319 - 324 beschrieben.

Diese Verbindungen I werden in den erfindungsgemäßen wässrig-sauren galvanischen Bädern in einer Menge von zweckmäßigerweise 0,01 g bis 3 g pro Liter, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 g pro Liter,

20 insbesondere 0,1 g bis 0,7 g pro Liter, eingesetzt.

Es ist selbstverständlich möglich, Mischungen von Verbindungen I als Glanzbildner einzusetzen sowie die Glanzbildner gemäß der Formel I zusammen mit anderen bekannten Glanzbildnern zu verwenden.

25 den.

Bevorzugte Reste R^3 sind lineare oder verzweigte C_6 - bis C_{24} -Alkylgruppen, insbesondere C_8 - bis C_{20} -Alkylgruppen, z.B. n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, 30 n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder Eicoryl.

Die Alkylengruppen A^1 und A^2 bezeichnen 1,2- oder 1,3-Propylen oder vorzugsweise 1,2-Ethylen.

35

Die Variablen m und n bedeuten vorzugsweise jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 50, insbesondere 3 bis 30.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hilfspglanzbildner Verbindungen II ein, bei denen die Summe aus m + n eine Zahl von 2 bis 40, insbesondere 4 bis 32, ist. Vorzugsweise sind dabei A^1 und A^2 gleich.

45

5

Die Hilfsglanzbildner der Formeln II bzw. III werden in den erfindungsgemäßen wäßrig-sauren galvanischen Bädern zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,1 bis 80 g pro Liter, insbesondere 0,5 bis 15 g pro Liter, eingesetzt.

5

Die erfindungsgemäßen wäßrig-sauren galvanischen Bäder weisen bezüglich der übrigen Komponenten die üblichen Zusammensetzungen auf. Sie enthalten beispielsweise 50 bis 150 g/l Zinkchlorid oder die äquivalente Menge Zinksulfat. Sofern Legierungen des Zinks

- 10 beispielsweise mit Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen auf metallischen Substanzen abgeschieden werden sollen, enthalten die Bäder zusätzlich in der Regel 1 bis 30 g/l Kobalt- und/oder Nickel und/oder Eisensulfat oder die äquivalente Menge eines anderen wasserlöslichen Kobalt- und/oder Nickel- und/oder Eisensal-
- 15 zes.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Bäder sind Leitsalze. Ein geeignetes Leitsalz ist Kaliumchlorid, das in Mengen von üblicherweise 100 bis 250 g/l im wäßrig-sauren galvanischen Bad

20 enthalten ist. Andere Leitsalze sind beispielsweise Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid, die üblicherweise in Mengen von 10 bis 150 g/l eingesetzt werden.

- Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen wäßrig-sauren galvanischen Bäder sind nichtionische und anionische Tenside. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise aus der GB-PS 1 149 106 bekannt. Hierbei handelt es sich um Additionsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, z.B. an C₈- bis C₁₈-Alkohole, oder um Additionsprodukte von Ethylenoxid an Phenol
- 30 bzw. Alkylphenole, insbesondere an Nonylphenol. Pro Mol Alkohol bzw. Phenol werden dabei in der Regel 5 bis 100 Mol Ethylenoxid additiert. Auch können polyoxyalkylierte Naphthole zugesetzt werden.

- 35 Gute Solubilisatoren und Hilfsglanzbildner sind auch Polyethylen-glykole mit Molmassen von 200 bis 10000.

Eine weitere brauchbare Komponente in den erfindungsgemäßen sauren Zinkbädern können Poly(alkylenimine) sein. Poly(alkylenimine) können als solche verwendet werden oder sie können mit einem cyclischen Carbonat umgesetzt werden, das aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen besteht. Eine Beschreibung für die Herstellung von Beispielen für solche Reaktionsprodukte ist in der US-A 2 824 857 zu finden.

45

Zur Verbesserung der Duktilität und als Hilfsglanzbildner eignen sich die in der US-A 2 824 857 erwähnten aromatischen Sulfosäuren sowie die aus DE-OS 23 26 300 bekannten Kondensationsprodukte von Benzol- oder Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd.

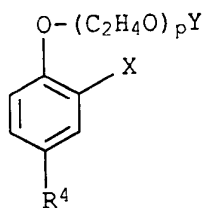
5

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise aus der US-A 3 787 296 bekannt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um sulfatierte Polyether, die beispielsweise durch Addition von Ethylenoxid an Fettalkohole, Fettamine, Amide von C₆- bis

- 10 C₁₀-Carbonsäuren und längerkettige Fettsäuren sowie jeweils nachfolgende Sulfonierung erhältlich sind. Auch Sulfonate von Polyalkylenoxiden oder Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid werden als anionische Tenside verwendet.

- 15 Eine weitere Gruppe von anionischen Tensiden ist aus der EP-B 115 020 bekannt. Hierin werden sulfonierte und sulfatierte Alkylphenoethoxylate beschrieben, die beispielsweise die allgemeine Formel IV

20



(IV)

25

- in der R⁴ C₄- bis C₂₀-Alkyl, X und Y die Gruppen -SO₃H oder -SO₃Me, wobei Me Ammonium, Alkalimetall oder ein Äquivalent Erdalkalimetall oder Zink bezeichnet, und P eine Zahl von 5 bis 50 bedeuten, haben.

- Außer den Verbindungen der Formel IV kommen als anionische Tenside auch solche sulfonierten und sulfatierten Produkte in Betracht, deren Polyetherkette 1 bis 25 Propylenoxid- oder Butylenoxideinheiten enthält.

- Aus DE-C 38 39 824 sind anionaktive Additive auf Basis von ein- und mehrbasigen Ethersulfonsäuren bekannt. Diese werden durch einzelne oder kombinierte Sulfopropylierung und/oder Sulfobutylierung von folgenden hydroxylhaltigen Verbindungen

- a) Blockpolymerisaten von Ethylenoxid und/oder Glycidol mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid,

45

- b) ein oder mehrwertigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkoholen sowie ein- oder mehrwertigen, alkylierten oder nichtalkylierten Phenolen oder Naphtholen, einschließlich ihrer Alkoxylate,

5

hergestellt.

- Der Vorteil der sulfonierten und sulfatierten Alkylphenolalkoxylate liegt darin, daß sie einen außerordentlichen hohen Trübungspunkt aufweisen, so daß die elektrolytische Abscheidung des Zinks nicht nur im Temperaturbereich von 20 bis 30°C, sondern auch bei Temperaturen von 30 bis 90°C, vorzugsweise in einem Bereich von 40 bis 50°C, vorgenommen werden kann. Die nichtionischen und anionischen Tenside wirken als Hilfsglanzbildner und sind gleichzeitig Solubilisierungsmittel für beispielsweise die in (2) beschriebenen Verbindungen. Diese sind ansonsten in Wasser kaum löslich.

- Diese in Betracht kommenden Tenside sowie als Tenside auch einsetzbare Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukte werden üblicherweise in Mengen von 1 bis 20 g/l, vorzugsweise 2 bis 15 g/l, in den erfindungsgemäßen wäßrig-sauren galvanischen Bädern angewendet. Man kann auch eine Mischung aus mehreren Tensiden verwenden.

25

Als zusätzliche Glanzbildner können außerdem mit vorteilhafter Wirkung Alkalimetall- oder Ammoniumbenzoate wie insbesondere Natriumbenzoat in Mengen von 0,1 bis 8 g/l, vorzugsweise 1 bis 4 g/l, eingesetzt werden.

30

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen wäßrig-sauren galvanischen Bäder liegt in der Regel bei 3 bis 7, vorzugsweise 4 bis 5. Er wird durch Zugabe von Säuren, z.B. üblichen Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure, eingestellt.

35

Besonders vorteilhafte Ergebnisse bei der Verzinkung werden dann erhalten, wenn man in den erfindungsgemäßen wäßrig-sauren Bädern die mit Formel I und II beschriebenen Substanzen in einer Menge von 0,1 bis 80 g/l als Hilfsglanzbildner gleichzeitig mit Methyl-

- und Ethylestern der 2-Benzylidenacetessigsäure oder der 2-Benzylidenmalonsäure in einer Konzentration von 0,02 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,1 g bis 0,7 g/l, als Glanzbildner einsetzt. Diese Kombinationen haben sich besonders in ammoniumsalzfreien, höher temperierten, wäßrig-sauren galvanischen Zinkbädern oder Zinkle-

45

gierungsbädern bewährt.

- Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind auch wäßrig-saure galvanische Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung als glänzender Überzug auf Formteilen, wobei die Bäder als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Zinksalze
- 5** und gegebenenfalls Salze der anderen Legierungsmetalle, ein oder mehrere Leitsalze, ein oder mehrere Tenside und ein oder mehrere Glanzbildner enthalten, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Mischung aus den Verbindungen I und den Verbindungen II und/oder III.
- 10** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind weiterhin Glanzbildnermischungen für wäßrig-saure galvanische Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung aus den Verbindungen I und den Verbindungen II und/oder III. Diese Glanz-
- 15** bildnermischungen bestehen vorteilhafterweise aus 0,01 bis 3,0 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 0,7 Gew.-Teilen der Verbindungen I und 0,1 bis 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-Teilen der Verbindungen II und/oder III.
- 20** Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Formteile aus Metallen, hauptsächlich Eisen und Stahl, galvanisiert, um sie gegen Korrosion zu schützen und ihnen gleichzeitig einen hohen Glanz zu verleihen. Die hierzu verwendeten erfindungsgemäßen Bäder liefern
- 25** über den gesamten technisch in Betracht kommenden Stromdichtenbereich hochglänzende und duktile Zinküberzüge, die in der Qualität den Überzügen entsprechen, die unter Verwendung von Benzylidenacetone nach dem Stand der Technik erhältlich sind. Dabei können die erfindungsgemäßen Bäder ohne erkennbare Gesundheitsrisiken
- 30** wie die Auslösung von Hautallergien gehandhabt werden.

Beispiele

- Die Wirksamkeit der Mischungen aus den Verbindungen I und II in
- 35** wäßrig-sauren galvanischen Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink wird anhand von zwei verschiedenen Bädern demonstriert.

Zusammensetzung der Bäder:

- | | | |
|-----------|--|---------|
| 40 | Zinkchlorid | 100 g/l |
| | Kaliumchlorid | 200 g/l |
| | Borsäure | 20 g/l |
| | handelsübliches Naphthalinsulfonsäure/ | |
| 45 | Formaldehyd-Kondensationsprodukt | 2 g/l |
| | Natriumbenzoat | 2 g/l |

handelsüblicher Fettalkoholpolyethylen-	
glykolether mit 10 Ethylenglykol-Einheiten	1 g/l
Nonylphenolpolyethylenglykolether, sulfoniert	
und sulfatiert, mit 10 Ethylenglykol-Einheiten	x g/l
5 Bad 1	x = 4
Bad 2	x = 10
Erfindungsgemäße Glanzbildner gemäß Tabelle	

- Der pH-Wert der Bäder betrug 4,8. Die Einstellung des pH-Wertes
- 10 erfolgte jeweils mit verdünnter Salzsäure. Die Verzinkung von Messing- oder Stahlblechen dauerte jeweils 10 Minuten. Sie wurde in einer 250 ml-Hull-Zelle mit 1 bzw. 2 Ampere bei der angegebenen Temperatur durchgeführt. Im Anschluß an die Verzinkung wurde kurz in 0,5 % HNO₃ getaucht und dann eine Blauchromatierung vorge-
- 15 nommen.

Die Qualität der erhaltenen Zinküberzüge ist der folgenden Tabelle zu entnehmen. Glanz und Duktilität der galvanischen Überzüge wurde visuell beurteilt, dabei bedeuten die Noten

- 20 1 = schlecht, 2 = gering, 3 = mäßig, 4 = gut und 5 = sehr gut.

- Man erkennt, daß die Wirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen, II in Kombination mit aromatischen Estern I gemäß
- 25 (2) der sehr guten Wirkung von Benzylidenaceton mindestens gleichkommt.

30

35

40

45

Tabelle: Glanzbildner in wäßrig-sauren galvanischen Zink-Bädern

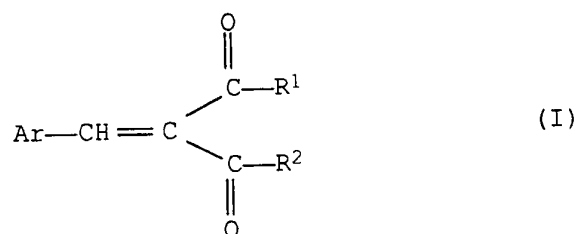
Bsp. Nr.	Substanz	Konz. [g/l]	Bad-Nr.	Temp. [°C]	Ergebnis	
					Glanz	Duktilität
	erfindungsgemäß:					
1	Benzylidenacetessig- säuremethylester $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}$, $n + m = 11$	0,1 1,0	1	23	4-5	5
2	Benzylidenacetessig- säuremethylester $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}$, $n + m = 11$	0,2 1,0	2	40	4	5
3	Benzylidenacetessig- säuremethylester $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}$, $n + m = 11$	0,2 1,0	2	45	4	5
4	Benzylidenacetessig- säuremethylester $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}$, $n + m = 6$	0,2 4,0	2	40	3-4	5
5	Benzylidenacetessig- säuremethylester $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}$, $n + m = 31$	0,2 1,5	2	40	3-4	5

Bsp. Nr.	Substanz	Konz. [g/l]	Bad-Nr.	Temp. [°C]	Ergebnis	
					Glanz	Duktilität
	zum Vergleich:					
A	Benzylidenacetessig- säuremethylester	0,1	1	23	4	5
B	Benzylidenacetessig- säuremethylester	0,2	2	40	3-4	5
C	Benzalacetone	0,3	1	23	4	5
D	Benzalacetone	0,3	2	40	4	5
E	Benzalacetone $H(OCH_2CH_2)_n-S-(CH_2CH_2O)_mH$, $n + m = 11$	0,3	2	40	4	5
		1,0				

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit
 5 einer Zinklegierung überzogener Formteile durch elektrolytische Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung aus wäßrig-sauren galvanischen Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Zinksalze und gegebenenfalls Salze der
 10 anderen Legierungsmetalle, ein oder mehrere Leitsalze, ein oder mehrere Tenside und ein oder mehrere Glanzbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzbildner Verbindungen der allgemeinen Formel I

15

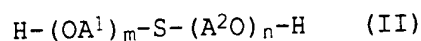
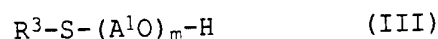


20

in der

- 25 R^1 C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Amino, C_1 - bis C_6 -Alkylamino oder Di(C_1 - bis C_6 -)alkylamino bedeutet,
 R^2 C_1 - bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder die unter R^1 aufgeführten Bedeutungen bezeichnet und
 30 Ar für Phenyl oder Naphthyl, welches zusätzlich durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen substituiert sein kann, steht,

- 35 und als Hilfsglanzbildner Verbindungen der allgemeinen Formel II und/oder III



40

in denen

- R^3 C_1 -bis C_{24} -Alkyl bedeutet,

45

13

A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander eine Alkylengruppe oder eine Mischung von Alkylengruppen mit 2 oder 3 C-Atomen bezeichnet und

5 m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet,

einsetzt.

10 2. Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzbildner Verbindungen I einsetzt, bei denen

15 R¹ C₁- bis C₈-Alkoxy bedeutet,

R² C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy bezeichnet und

20 Ar für Phenyl, welches zusätzlich durch ein oder zwei Methyl, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppen substituiert sein kann, steht.

25 3. Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen I in einer Menge von 0,01 g bis 3 g pro Liter des wäßrig-sauren galvanischen Bades einsetzt.

30 4. Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfspglanzbildner Verbindungen II einsetzt, bei denen die Summe aus m + n eine Zahl von 2 bis 40 ist.

35 5. Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen II und/oder III in einer Menge von 0,1 bis 80 g pro Liter des wäßrig-sauren galvanischen Bades einsetzt.

40

6. Verfahren zur Herstellung glänzender verzinkter oder mit einer Zinklegierung überzogener Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als zusätzliche Glanzbildner Alkalimetall- oder Ammoniumbenzoate einsetzt.

45

14

7. Verwendung einer Mischung aus den Verbindungen I und den Verbindungen II und/oder III gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Glanzbildner und Hilfsglanzbildner in wäßrig-sauren galvanischen Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Zinksalze und gegebenenfalls Salze von anderen Legierungsmetallen, ein oder mehrere Leitsalze, ein oder mehrere Tenside und ein oder mehrere Glanzbildner enthalten, zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung als glänzender Überzug auf Formteilen.
8. Wäßrig-saure galvanische Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung als glänzender Überzug auf Formteilen, wobei die Bäder als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Zinksalze und gegebenenfalls Salze der anderen Legierungsmetalle, ein oder mehrere Leitsalze, ein oder mehrere Tenside und ein oder mehrere Glanzbildner enthalten, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Mischung aus den Verbindungen I und den Verbindungen II und/oder III gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
9. Glanzbildnermischungen für wäßrig-saure galvanische Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder einer Zinklegierung aus den Verbindungen I und den Verbindungen II und/oder III gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
10. Glanzbildnermischungen nach Anspruch 9 aus 0,01 bis 3,0 Gew.-Teilen der Verbindungen I und 0,1 bis 80 Gew.-Teilen der Verbindungen II und/oder III.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/01286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 6 : C 25 D 3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 6 : C 25 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 2 948 261 (ROHCO, INC.) 17 July 1980 (17.07.80), Claims 1,5,17,18 (cited in the description).	1,7-9
A	US, A, 4 226 682 (POPESCU) 07 October 1980 (07.10.80), Claims 1,7.	1,7-9
A	US, A 3 909 374 (SKIMIN) 30 September 1975 (30.09.75), Claims 1,3.	1,7-9
A	DE, A, 4 119 341 (BASF AG) 17 December 1992 (17.12.92), Claims 1,6 (Cited in the description).	1,7-9
A	US, A, 5 200 057 (CANARIS) 06 April 1993 (06.04.93), Abstract.	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 September 1995 (06.09.95)

Date of mailing of the international search report

15 September 1995 (15.09.95)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01286

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 25 D 3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK ⁶

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 25 D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A, 2 948 261 (ROHCO, INC.) 17 Juli 1980 (17.07.80), Ansprüche 1,5,17,18 (in der Beschreibung genannt).	1,7-9
A	US, A, 4 226 682 (POPESCU) 07 Oktober 1980 (07.10.80), Ansprüche 1,7.	1,7-9
A	US, A, 3 909 374 (SKIMIN) 30 September 1975 (30.09.75), Ansprüche 1,3.	1,7-9
A	DE, A, 4 119 341 (BASF AG) 17 Dezember 1992	1,7-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

-- 06 September 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 09. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LUX e.h.

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>(17.12.92), Ansprüche 1,6 (in der Beschreibung genannt). --</p> <p>US, A, 5 200 057 (CANARIS) 06 April 1993 (06.04.93), Zusammenfassung. ----</p>	1

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 95/01286 SAE 108322

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentedokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE A1 2948261	17-07-80	US A 4229268 DE C2 2948261 FR A1 2445397 FR B1 2445397 GB A1 2039299 GB B2 2039299 JP A2 55089496 JP B4 62023077	21-10-80 25-04-91 25-07-80 24-04-87 06-08-80 25-05-83 07-07-80 21-05-87
US A 4226682	07-10-80	DE A1 2905177 FR A1 2417556 FR B1 2417556 GB A1 2018825 GB B2 2018825	06-09-79 14-09-79 26-09-80 24-10-79 02-02-83
US A 3909374	30-09-75	keine - none - rien	
DE A1 4119341	17-12-92	AT E 125888 DE C0 59203126 EP A1 5888005 EP B1 5888005 JP T2 6508180 US A 5421990 WO A1 9222683	15-08-95 07-09-95 30-03-94 02-08-95 14-09-94 06-06-95 23-12-92
US A 5200057	06-04-93	EP A2 345089 EP A3 345089 JP A2 6093491	09-06-93 22-09-93 05-04-94