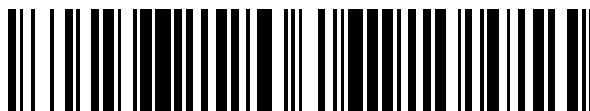


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 748**

51 Int. Cl.:

C07C 303/32 (2006.01)
C07C 309/10 (2006.01)
C11D 1/00 (2006.01)
C25D 3/04 (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01)
C25D 3/32 (2006.01)
C25D 3/22 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2016** **PCT/EP2016/061065**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016** **WO16188806**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2016** **E 16724369 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019** **EP 3297986**

54 Título: **Beta-naftoletersulfonatos, procedimiento para su preparación y su uso como mejoradores de brillo**

30 Prioridad:

22.05.2015 EP 15168931

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2020

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MAITRO-VOGEL, SOPHIE;
LORENZ, MICHAEL;
URBAN, TOBIAS y
KOEHLER, SILKE ANNIKA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 762 748 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Beta-naftoletersulfonatos, procedimiento para su preparación y su uso como mejoradores de brillo

La presente invención se refiere a ácidos beta-naftoletersulfónicos o sus sales, mezclas de ellos, soluciones acuosas así como electrolitos que contienen éstas. La invención se refiere además a procedimientos para su preparación y el uso de éstas.

Tanto los alquiletersulfonatos como también los ariletersulfonatos son sustancias conocidas desde hace tiempo, que son usadas en la precipitación galvánica de metales. Estas son descritas detalladamente por ejemplo en los documentos EP 0 173 832 A2, WO 2012/022689 A1 y EP 0 298 296 A1.

De este modo, el documento EP 0 173 832 A2 describe en forma general sulfatos y sulfonatos de beta-naftol etoxilado, en el que se propone un grado de etoxilación de 6 a 60 unidades de etilenoxi así como en el caso de sulfonatos una multiplicidad de compuestos espaciadores entre la última unidad de etilenoxi y el grupo sulfonato. Estos compuestos son usados en baños ácidos de zinc y deberían contribuir en estos a un elevado punto de turbidez, para hacer posible una inobjetable precipitación de metales, sin producción de espuma. Como formadores de brillo se citan cetonas aromáticas y aldehídos aromáticos, como por ejemplo benzalacetona y o-cloro benzalacetona.

El documento WO 2012/022689 A1 se ocupa de electrolitos para la precipitación de aleaciones de bronce sobre bienes de consumo y objetos industriales. Estos deberían servir como reemplazo para capas de perfeccionamiento que tienen níquel, con las cuales tales bienes de consumo pueden ser perfeccionados en procedimientos de recubrimiento galvánico en tambor o en armazón, de modo conveniente en costes hasta dar objetos considerablemente libres de alérgenos. Para la generación de estas capas de bronce para la industria electrónica, las propiedades decisivas de la capa que va a ser generada, son la soldabilidad de la capa resultante y dado el caso su adherencia mecánica. Además, en el documento WO 2012/022689 A1 se cita que la apariencia de las capas para la aplicación en este ámbito, por regla general es considerablemente menor que su funcionalidad. Por el contrario, para la generación de capas de bronce sobre bienes de consumo, el efecto decorativo (brillo y claridad), aparte de la prolongada durabilidad de la capa resultante con apariencia tan constante como sea posible, es el parámetro objetivo esencial. Los electrolitos propuestos en el documento WO 2012/022689 A1 contienen, aparte de ácidos alquilsulfónicos, además agentes iónicos de humectación en forma de alquilariléteres aromáticos sulfonados o sulfatados, así como además agentes de complejos y derivados de dialquiltioéter.

En el documento EP 0 298 296 A1 se divulgan así mismo derivados de beta-naftol como agentes de humectación, aunque en forma de polialquilenglicol-naftil-3-sulfonapropilésteres y sus sales para el electroplateado. Estos compuestos deberían servir en particular para mantener en solución al formador de brillo, humectar la superficie de los cátodos e impedir la formación de los denominados poros de hidrógeno, que surgen entonces cuando en la superficie metálica del cátodo se acumula hidrógeno por vía catódica junto con el metal que va a ser depositado, como zinc, cadmio, cobre, plata y similares.

En el documento EP 1 760 173 A2 para la precipitación de capas opacas de zinc se describen compuestos similares a los del documento EP 0 298 296 A1. La precipitación puede ocurrir tanto en forma ácida como también alcalina.

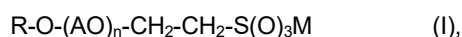
De modo particular, los beta-naftoletoxilatosulfonatos de cadena corta son conocidos a partir del documento US 2.115.192 A.

Finalmente, los ariletersulfonatos son obtenibles también comercialmente por ejemplo de la compañía Raschig, Ludwigshafen (DE), bajo la marca RALUFON® NAPE 14-90.

A pesar de los compuestos ya conocidos en el estado de la técnica para la precipitación galvánica, existe una necesidad por compuestos novedosos, que respecto a esta precipitación pueden exhibir propiedades mejoradas, en particular para la formación de brillo y aquí en particular en referencia al grado de brillo así como la dispersión de brillo.

Con ello, un objetivo de la presente invención consiste en suministrar tales compuestos.

El objetivo se logra mediante la preparación de ácidos beta-naftoletersulfónicos o sus sales con la fórmula general (I)



en la que

R representa un radical naft-2-ilo, que está no sustituido o sustituido con uno o varios radicales R¹;

R^1 es alquilo C_{1-4} ;

n representa un número entero de 3 a 25;

cada AO es elegido independientemente uno de otro de entre uno del grupo CH_2-CH_2-O , $CH(CH_3)-CH_2-O$ o $CH_2-CH(CH_3)-O$ y

- 5 M representa H, Li, Na, K, $\frac{1}{2}$ Mg, $\frac{1}{2}$ Ca, $\frac{1}{2}$ Sr, $\frac{1}{2}$ Ba o $N(R^2)_4$, en el que cada R^2 es independientemente uno de otro H, alquilo C_{1-4} , fenilo o bencilo.

De modo sorprendente se encontró que tales compuestos en la precipitación galvánica pueden entregar una contribución a propiedades mejoradas de formación de brillo (en particular respecto al grado de brillo y dispersión de brillo).

- 10 De acuerdo con ello, se trata de ácidos beta-naftoletsulfónicos o sales de ellos, en los cuales sobre beta-naftol sustituido o no sustituido se unen n veces grupos alcoxi y en los cuales al último grupo alcoxi se conecta un grupo etileno, en cuyo extremo se encuentra el grupo SO_3M . En tanto $M=H$, se trata de los ácidos sulfónicos. Para el caso en que $M=Li, Na, K, \frac{1}{2} Mg, \frac{1}{2} Ca, \frac{1}{2} Sr, \frac{1}{2} Ba$ o $N(R^2)_4$, se trata de una de sus sales.

- 15 Para el experto es evidente que para metales divalentes, como Mg, para el intercambio de carga con el anión formalmente sólo se requiere la mitad de la carga del metal. De acuerdo con ello, esto corresponde a una fórmula $[R-O-(AO)_n-CH_2-CH_2-S(O)_3]_2M$ para los metales divalentes Mg, Ca, Sr y Ba.

Aparte de los metales monovalentes Li, Na, K es posible además una sal de amonio ($M=N(R^2)_4$). El radical R^2 significa aquí en cada caso independientemente H, alquilo C_{1-4} , fenilo o bencilo.

- 20 En el marco de la presente invención "alquilo C_{1-4} " significa una cadena de hidrocarburo ramificada o no ramificada, saturada con uno a cuatro átomos de carbono. Aquí pueden mencionarse: metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, en particular metilo. Los cuatro radicales R^2 pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente son iguales. En tanto estos sean diferentes, pueden mencionarse como ejemplo metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, etilamonio, dietilamonio o metildietilamonio. Para radicales iguales se mencionan amonio (NH_4^+) o tetrametilamonio. Es evidente que en la fórmula (I) no se muestran las cargas, puesto que éstas se equilibran. De acuerdo con ello en lugar de catión amonio en la fórmula ocurre $M = NH_4$.

- 25 En la fórmula (I) R significa un radical naft-2-ilo, que puede estar no sustituido o sustituido con uno o varios radicales R^1 . De acuerdo con ello, en una forma de realización R puede estar no sustituido. En otra forma de realización, R está sustituido. El número de sustituyentes puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7. Preferiblemente el número de sustituyentes es 1, 2 o 3, más preferiblemente 1. Estos pueden ser iguales o ser diferentes. Preferiblemente estos son iguales. Un sustituyente preferido es metilo. Sin embargo, se prefiere cuando R es un radical naft-2-ilo no sustituido.

- 30 En la fórmula (I) n indica el número de grupos AO alcoxi. Este está en el intervalo de 3 a 25. En consecuencia, pueden estar presentes por lo menos tres y máximo 25 unidades de AO. Para un compuesto individual, n es un número entero. Evidentemente, en la mezcla pueden estar presentes también varios compuestos de la fórmula (I). En este caso, puede surgir como resultado un número n promedio, que representa un número racional, pero está sin embargo en el intervalo de 3 a 25.

El número n está en el intervalo de 3 a 25. Preferiblemente n es un número de 6 a 20. De modo particular preferiblemente n es un número en el intervalo de 8 a 15 y en particular n es el número 11.

- 40 Los grupos alcoxi AO son grupos etilenoxi (CH_2-CH_2-O , EO) o grupos propilenoxi (PO) ($CH(CH_3)-CH_2-O$ (2-PO) o $CH_2-CH(CH_3)-O$ (1-PO)). Para el experto es claro que la orientación de los grupos ocurre de modo que el átomo de oxígeno del grupo oxi está conectado en cada caso a un átomo de carbono del siguiente grupo, de modo que se forman funcionalidades éter y ningún grupo peroxi. En el caso de grupos propilenoxi se prefiere en general cuando estos están formados solamente por uno de los dos isómeros. Para ello, se prefiere el isómero $CH_2-CH(CH_3)-O$.

- 45 El número n puede ser obtenido como la suma de k+l, en la que k es el número de los grupos CH_2-CH_2-O y l es el número de ambos grupos $CH(CH_3)-CH_2-O$ y $CH_2-CH(CH_3)-O$. De acuerdo con ello, k y l pueden adoptar valores de 0 a 25, en los que la suma k+l está en el intervalo de 3 a 25. Para intervalos preferidos de n es válido lo mismo para k y l de manera análoga.

De acuerdo con ello, pueden estar presentes diferentes grupos EO y 1-PO; EO y 2-PO; 1-PO y 2-PO; EO, 1-PO y 2-PO o iguales grupos EO, 1-PO o 2-PO. Para los grupos diferentes, se prefiere EO y 1-PO. Para los grupos iguales se prefiere EO.

- 50 En tanto ocurran diferentes grupos, estos pueden estar dispuestos de manera alterna, en bloque o aleatoria, en

tanto el número n lo admita. Para grupos que se alternan, se alternan los diferentes grupos AO, por ejemplo EO, 1-PO, EO, 1-PO,..., mientras una disposición en bloque prevé que por lo menos un grupo AO exhiba por lo menos dos unidades AO adyacentes, por ejemplo 1-PO, 1-PO, EO. Para una disposición aleatoria no se reconoce ningún patrón.

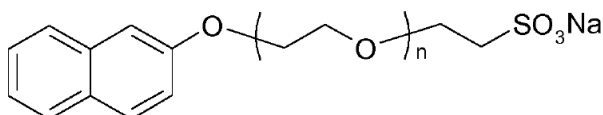
- 5 En tanto estén presentes diferentes grupos AO, se prefiere cuando primero al grupo naftol se conectan uno o dos grupos 1-PO y entonces siguen exclusivamente grupos EO. De acuerdo con ello, se prefiere cuando $l = 1$ o 2 y k 1 a 23 con el orden indicado y $l+k=n$, por consiguiente $l+k = 3-25$. Para n preferido, k es ajustado de modo correspondiente, mientras $l = 1$ o 2 .

- 10 En una forma de realización preferida están presentes diferentes grupos AO, en los que $k>0$ y $l>0$. De acuerdo con ello, están presentes grupos EO y PO (preferiblemente 1-PO). Preferiblemente está presente por lo menos 50 % molar de grupos EO. Además, se prefiere que $k>l$. De acuerdo con ello, están presentes más grupos EO que grupos PO, lo cual corresponde a una fracción molar de más de 50 % molar, referida a todos los grupos AO. Además se prefiere una fracción de por lo menos 80 % molar de EO.

- 15 En una forma alternativa preferida de realización está presente sólo un grupo AO. Con ello, se prefiere que AO represente exclusivamente EO ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$; $k=n$, $l=0$).

Como ya se citó al principio, los compuestos de la fórmula general (I) son ácidos ($M=\text{H}$) o sus sales ($M=\text{Li, Na, K, } \frac{1}{2}\text{Mg, } \frac{1}{2}\text{Ca, } \frac{1}{2}\text{Sr, } \frac{1}{2}\text{Ba o N(R}^2\text{)}_4$). Sin embargo, debido a su solubilidad en agua se prefieren las sales. Con ello, se prefieren los cationes monovalentes y dentro de este grupo se prefieren de modo particular Na y K, en particular Na.

De modo muy particular se prefiere la sal de la fórmula:



- 20 en la que $n=11$.

Esto se deduce de la fórmula (I), en la cual R representa un radical naft-2-ilo no sustituido, n representa 11, AO representa EO, y M representa Na.

- 25 De acuerdo con la invención, pueden usarse los compuestos de la fórmula general (I) como compuestos individuales o en mezcla. En tanto este presente una mezcla, los compuestos en el radical R pueden diferenciarse en el número n , en la naturaleza del grupo AO y/o en M. Las mezclas son resultado en particular de la preparación en la cual ya se usan mezclas o son generadas durante la preparación. En tanto esté presente una mezcla, puede obtenerse un determinado compuesto individual mediante procedimientos conocidos de separación, como la cromatografía de alto desempeño. Puesto que esto es costoso, en el marco de la presente invención se usan mezclas de varios ácidos sulfónicos de acuerdo con la invención o de sus sales. De acuerdo con ello, pueden usarse diferentes ácidos sulfónicos, diferentes sales y/o diferentes ácidos sulfónicos y sales.

Usualmente, como material de partida se obtiene una mezcla de naftolalcoxilatos con diferente grado de alcoxilación. De acuerdo con ello, se prefiere cuando los compuestos se diferencian solamente por el número n de los grupos AO.

- 35 Otro objetivo de la presente invención es una solución acuosa que contiene una sal de acuerdo con la invención del ácido sulfónico o una mezcla de acuerdo con la invención de sales. En el marco de la presente invención, está presente una solución acuosa, cuando como solvente sirve solamente agua o al menos más de la mitad referida al volumen de todo el solvente, es agua. En tanto estén presentes otros solventes, ventajosamente estos son miscibles con agua a temperatura ambiente y presión normal. Sin embargo, en general se prefiere exclusivamente agua.
- 40 Otro objetivo de la presente invención es un electrolito para la precipitación galvánica de metales, que contiene
- (A) una sal de acuerdo con la invención del ácido sulfónico o una mezcla de acuerdo con la invención de sales
 - (B) por lo menos una sal metálica para la precipitación del correspondiente metal y
 - (C) dado el caso al menos un componente diferente de (A) y (B), para la precipitación de metales.

- 45 En el marco de la presente invención, el concepto "electrolito base" para la precipitación galvánica de metales define un electrolito sin componente (A).

El componente (A) se forma de una sal de un ácido sulfónico ilustrada en detalle anteriormente, correspondiente a la fórmula (I) o una mezcla referida a ella. Esta es añadida al electrolito base, usualmente en forma de una solución acuosa de acuerdo con la invención. De acuerdo con ello, el electrolito es así mismo una solución acuosa, de modo que lo ya citado es válido de manera análoga aquí para la solución acuosa de acuerdo con la invención.

- 5 El componente (B) es por lo menos una sal metálica para la precipitación del metal correspondiente. De acuerdo con ello, puede estar presente sólo una sal, lo cual es preferido. Además pueden estar presentes varias sales, por consiguiente por ejemplo dos, tres o cuatro sales, que se diferencian en el catión metálico o en el anión o tanto en el catión como también en el anión.

- 10 Las sales metálicas adecuadas, que sirven en la precipitación de metales como fuente para la precipitación de metales, son familiares para el experto. Puesto que éstas están presentes en el electrolito en forma disuelta, la opción del anión es elegida solamente de modo que se garantiza la solubilidad de la sal y el anión en la precipitación electroquímica no influye negativamente en esta. La elección de la sal metálica puede depender también del valor de pH usado. En la sal metálica se trata preferiblemente de una sal metálica corriente que puede ser depositada mediante precipitación galvánica acuosa, en particular sales metálicas de los metales zinc, estaño, cobre, níquel, cromo o mezclas de tales sales, en particular una sal de zinc, como por ejemplo cloruro de zinc; de acuerdo con ello, el electrolito exhibe a modo de ejemplo, entre otros, iones zinc e iones cloruro. De acuerdo con ello, el metal que va a ser depositado es preferiblemente zinc, estaño, cobre, níquel, cromo o aleaciones de ellos, en particular zinc.

- 15 El componente (C) es al menos una sustancia diferente de (A) y (B) para la precipitación de metales, en particular un aditivo corriente, en particular un aditivo orgánico. Tales aditivos son conocidos por los expertos. El componente (C) está presente o no está presente. En tanto esté presente, este puede exhibir uno o varios, como dos, tres o cuatro aditivos. Tales aditivos para la precipitación electroquímica de metales son conocidos por los expertos. Por ejemplo en M. Schlesinger, M. Paunovic (Ed.), Modern Electroplating, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Nueva Jersey (US), 2010 se describe la precipitación de metales. En particular en el capítulo 10 se trata la precipitación de zinc.

- 20 Son aditivos típicos por ejemplo tensioactivos no iónicos como por ejemplo alquiletoxilatos como por ejemplo oxoalcohol $C_{10} + 11$ EO, dispersantes como por ejemplo producto de condensación de ácido naftalenosulfónico, sal de Na por ejemplo Tamol y o formadores de brillo, como por ejemplo benzalacetona, benzoato de sodio. Para los formadores de brillo puede diferenciarse entre aquellos que son usados como formadores primarios de brillo y aquellos que sirven como vehículo para la humectación y contribuyen a la disolución de los formadores primarios de brillo. Son ejemplos de tales vehículos polialcoholes, poliaminas, alcoholes grasos, poliglicoléteres, y compuestos de amonio cuaternario. Son formadores primarios de brillo típicos los compuestos de carbonilo alifáticos, aromáticos o heterocíclicos.

En el marco de la presente invención, ambos tipos de formadores de brillo son denominados conjuntamente de manera simplificada como "formador de brillo".

- 25 Además son componentes típicos de los componentes (C) que pueden ser usados, por ejemplo sales conductoras como cloruro de potasio y amortiguadores como ácido bórico.

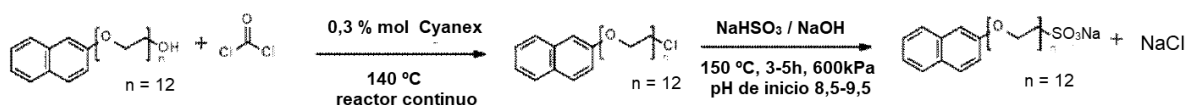
El valor de pH del electrolito de acuerdo con la invención está, por ejemplo por adición de ácidos, en el intervalo ácido. Este es ajustado preferiblemente de modo que cubre un intervalo de 4 a 6,5, preferiblemente un intervalo de 5 a 6. De acuerdo con ello, se prefiere una precipitación ácida.

- 30 El electrolito de acuerdo con la invención es atemperado preferiblemente en un intervalo de 20 °C a 40 °C, preferiblemente a 23 °C. Pero también es posible un intervalo de 15 °C a 55 °C. Puede ajustarse una densidad de corriente que está en el intervalo de 0,01 amperios por decímetro cuadrado $[A/dm^2]$ a 15 A/dm^2 y que es función del tipo de instalación de recubrimiento. Así mismo, usualmente puede variar la tensión de la celda de 1 a 12 V.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un ácido sulfónico de acuerdo con la invención o sus sales, en el que las etapas comprenden:

- 35 (a) reacción de un compuesto de la fórmula $R-O-(AO)_{n+1}-H$ con fosgeno hasta un compuesto $R-O-(AO)_n-CH_2-CH_2-Cl$ y
(b) reacción del compuesto $R-O-(AO)_n-CH_2-CH_2-Cl$ con $MHSO_3$ hasta dar un compuesto de la fórmula general (I), en el que las variables R, AO, n y M exhiben el significado indicado anteriormente.

- 40 Un ejemplo típico de fabricación en el reactor conducido de manera continua ("reactor continuo") sobre el proceso de dos etapas descrito anteriormente, es indicado mediante la siguiente ecuación de reacción, en la que Cyanex es un catalizador común en el mercado:



La transformación de polieteralcoholes en general en los correspondientes cloruros mediante una reacción con fosgeno, es descrita por ejemplo en los documentos EP 0 514 683 A1 y EP 0 240 871 A1.

Este tipo de reacción (etapa (a)) puede ser operado tanto en forma de lote como también de modo continuo. La reacción es ejecutada usualmente a presión normal, pero puede ser ejecutada también en equipos a presión para las fosgenaciones. Para la reacción pueden usarse los catalizadores descritos en los documentos EP 0 514 683 A1 y EP 0 240 871 A1, es decir óxidos de fosfina alifáticos, cicloalifáticos o cíclicos/alifáticos o cloruros de alquilamonio. La cantidad de catalizador puede estar limitada hacia abajo hasta 0,075 % molar respecto al alcohol, hacia arriba se imponen sólo límites económicos. Un catalizador es muy ventajoso, puesto que de otro modo puede ocurrir la formación de un cloroformiato, el cual a su vez puede ser transformado en el correspondiente cloruro. Esta reacción es sin embargo más bien costosa en tiempo y conduce claramente a más productos secundarios. La velocidad de dosificación del alcohol está determinada por la velocidad de reacción de la reacción. Una dosificación muy rápida conduce a un desprendimiento de calor incontrolable y a la formación de productos secundarios. El intervalo de temperatura está preferiblemente en el intervalo de 20 °C a 180 °C. Sin embargo, es ventajosa la elección de temperaturas tan bajas como sea posible. La temperatura necesaria tiene influencia directa en el exceso de fosgeno, puesto que grandes cantidades de fosgeno, por su bajo punto de ebullición, limitan hacia arriba la temperatura de reacción. De manera conveniente se usa un exceso de fosgeno (1,01 - 10 eq. respecto al alcohol). De manera sensata, el exceso debería ser tan bajo como fuera posible. La reacción es conducida de manera ventajosa de modo que se reconoce un ligero reflujo de fosgeno. La reacción puede ser ejecutada en solución o en sustancia pura, preferiblemente en sustancia pura. Como solventes pueden usarse todos los solventes comunes de fosgenación, como clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, benceno, THF, diclorometano, etc.

Como producto de la reacción en la etapa (a) surge un cloruro de la fórmula R-O-(AO)_n-CH₂-CH₂-Cl, en la que R, AO, n poseen el significado general o preferido indicado anteriormente. Este es transformado adicionalmente en la etapa (b).

En la etapa (b) ocurre una sulfonación con sulfito. De acuerdo con ello, ocurre la reacción del compuesto R-O-(AO)_n-CH₂-CH₂-Cl con MHSO₃ hasta dar un compuesto de la fórmula general (I), en el que las variables R, AO, n y M exhiben el significado indicado anteriormente.

También es conocida en general la sulfonación en la etapa (b), con ayuda de sulfito. Para ello se remite por ejemplo a los documentos EP 0 026 932 A2 y US 2.989.547 A. Preferiblemente la sulfonación ocurre en presencia de sales de yodo en una reacción de Finkelstein (WO 2008/073956 A2). Preferiblemente el sulfito, en particular sulfito de sodio, reacciona en cantidades equimolares o en exceso respecto al reactivo cloruro. Se prefiere un exceso, en particular un exceso molar de 0,01 a 0,1 % molar respecto al reactivo de reacción.

La sulfonación en la etapa (b) es ejecutada preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 130 °C a 180 °C. Preferiblemente el valor de pH es de 8 a 10. Este puede ser controlado dado el caso mediante la adición del sulfito.

Tanto los alquiletersulfonatos como también los ariletersulfonatos son sustancias conocidas desde hace tiempo, que son usadas en la precipitación galvánica de metales. Son descritos detalladamente por ejemplo en los documentos EP 0 173 832 A2, WO 2012/022689 A1 y EP 0 298 296 A1.

Estas sustancias satisfacen para la precipitación galvánica de metales, en general tres funciones:

1. Humectación de la superficie: conduce a una mejor precipitación y adherencia de la capa metálica depositada.

2. Disolución de los denominados formadores de brillo de punta: como sustancia pura, estos no son solubles en el medio acuoso (por ejemplo este puede ser benzalacetona en las precipitaciones ácidas de Zn).

3. Elevación del punto de turbidez TP: aparte de los tensioactivos aniónicos, en los baños galvánicos están presentes también tensioactivos NIO y productos de degradación formados por vía electroquímica, los cuales disminuyen el TP.

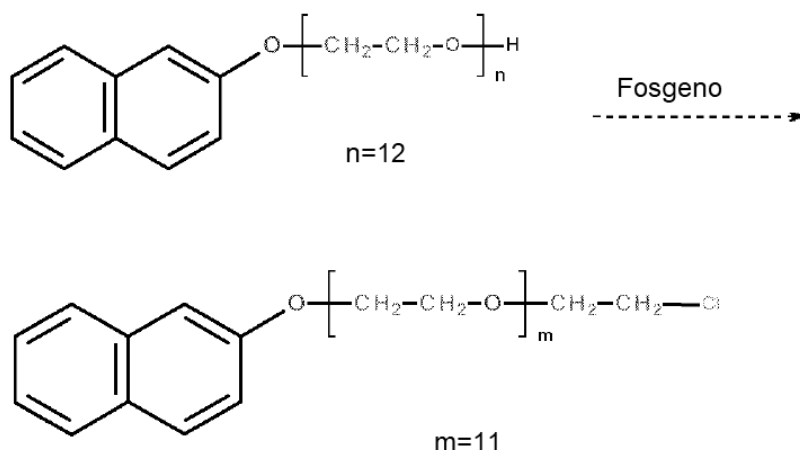
Además, los ariletersulfonatos satisfacen en especial otro propósito. Debido a su fracción aromática tienen, adicionalmente a las propiedades descritas anteriormente, aún como ventaja que actúan como denominados formadores base de brillo. Es decir influyen también en el crecimiento del cristal y contribuyen así parcialmente a una superficie brillante.

De acuerdo con ello, otro objetivo de la presente invención es el uso de una sal de acuerdo con la invención de ácido sulfónico o una mezcla de acuerdo con la invención de sales para la precipitación galvánica de metales, en particular la precipitación ácida. En el metal se trata preferiblemente de zinc, estaño, cobre, níquel, cromo o aleaciones de ellos, en particular de zinc.

- 5 Las sales de acuerdo con la invención de los ácidos sulfónicos o sus mezclas de acuerdo con la invención pueden ser usadas directa o indirectamente (o formadores primarios de brillo y vehículo), como mejoradores de brillo. En el presente contexto, directamente significa que estos actúan en sí mismos como formadores de brillo. En el presente contexto, indirectamente significa que estos aditivos sirven para elevar la formación de brillo de los formadores de brillo.
- 10 De acuerdo con ello, otro objetivo de la invención se refiere a una sal de acuerdo con la invención, del ácido sulfónico o una mezcla de acuerdo con la invención de sales, como mejoradores de brillo. Pueden servir para elevar el punto de turbidez, la dispersión de brillo y/o el grado de brillo.

Ejemplos

1) Reacción de beta-naftoletoxilato (12 unidades de EO) con fosgeno hasta dar el correspondiente cloruro



Lote de descripción del ensayo:

En un aparato con agitación con deflectores de flujo, enfriador de reflujo con enfriamiento mediante hielo seco, enfriador con salmuera, termómetro, tubería de introducción de gas, cobertura de gas protector y embudo de goteo calentado, se colocan previamente 0,93 g de un catalizador de óxido de fosfina obtenible comercialmente (mezcla de 4 óxidos de trialquilfosfina es decir R_3PO , $R_2R'PO$, RR'_2PO , R'_3PO ($R=n$ -octilo, $R'=n$ -hexilo) y se conecta el agitador. Se ajusta el enfriador de salmuera a -30°C y se dota el enfriador de reflujo con acetona e hielo seco, se calienta el reactor a 140°C . Una vez se alcanza la temperatura de reacción, se dosifican 25 g de fosgeno y se observó un reflujo de fosgeno. Se comenzó con la dosificación de una mezcla de en total 3.417,5 g de beta-naftoletoxilato (12 EO) y 4,57 g del catalizador de óxido de fosfina mencionado anteriormente. Se reconoce una generación de gas de escape. Los reactivos fueron dosificados de modo que siempre se observó un reflujo de fosgeno y una generación de gas de escape. La temperatura permanece constante en 140°C . Una vez terminada la adición del beta-naftoletoxilato se dejó reaccionar adicionalmente por 1 h a 140°C y a continuación por 22 h a 70°C hasta que el arrastre estaba libre de fosgeno.

Como análisis, se hizo la determinación de ^1H - y ^{13}C -RMN, HPLC, número de OH, fósforo. Todos los análisis muestran un rendimiento completo hasta cloruro.

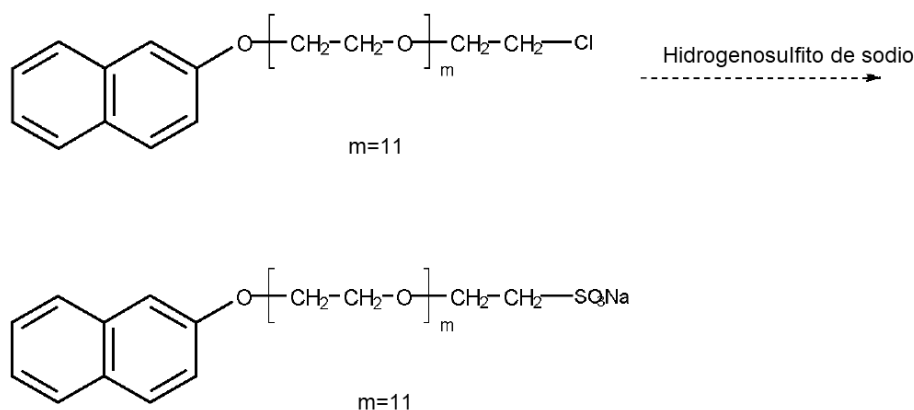
Cuentas de descripción del ensayo:

La unidad de síntesis consiste en una cascada de reactores, de reactores de miniplanta de 2×1 L, de vidrio con agitador de impulsor y deflectores de flujo, que transcurren uno dentro de otro de manera continua mediante bombas de membrana gobernadas de acuerdo con el nivel (a 400 ml). Se mezclaron previamente beta-naftoletoxilato (12 EO) desmineralizado y el catalizador de óxido de fosfina mencionado anteriormente y se dosificaron en el reactor principal desde un recipiente calentado, mediante bomba interna de membrana calentada. Los controles ocurrieron mediante una balanza. Los reactores fueron dotados primero en cada caso con un par de enfriamiento a $-30/-78^\circ\text{C}$. Se conectó una desfosgenación continua mediante arrastre con nitrógeno (aproximadamente 150 l/h) en una

columna de piso de campana calentada (70 °C). Se condensó el fosgeno expelido y se retornó al reactor principal.

La instalación fue operada con 130 g/h de una mezcla de beta-naftoletoxilato (12 EO) y el catalizador 0,3 % molar de óxido de fosfina mencionado anteriormente y 13 g/h de fosgeno, durante un total de 30 h. Después de este tiempo de reacción estaba la instalación en equilibrio, se tomaron muestras de ambos reactores y de la columna de arrastre, regularmente aproximadamente cada 6 h. Como análisis se realizaron ^1H - y ^{13}C -RMN y HPLC, además para muestras elegidas, adicionalmente número de OH y fósforo.

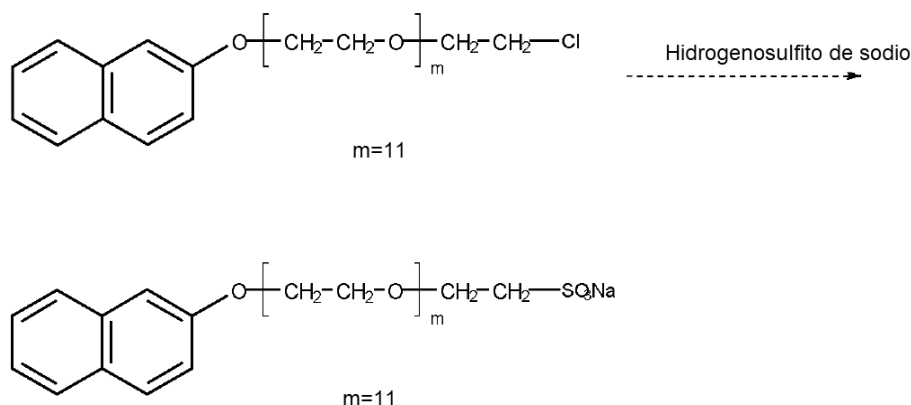
2a) Reacción del cloruro con sulfito de Na hasta dar el correspondiente beta-naftolpolietoxi(11)sulfonato de sodio (compuesto 1)



- 10 Al cloruro fabricado anteriormente (1 mol) se añade solución al 40% de hidrogenosulfito de sodio (1,1 mol) y se añaden beta-naftolpolietoxi(11)sulfonato de sodio (2 % en peso como solución acuosa) y yoduro de potasio (0,05 mol). Se ajusta la solución de reacción con solución acuosa de NaOH al 10% a pH 8,5 y a continuación bajo agitación se elimina el gas por 2 h con argón. La solución de reacción bifásica es empacada en un autoclave de esmalte y acero o Hastelloy, se calienta en un periodo de 3 h a 140 °C y se mantiene a esta temperatura por 10 h.
- 15 A continuación se enfría y se obtiene una descarga de reacción homogénea, clara y marrón. El pH del producto está en 5,5 - 6,5.

Como análisis se ejecutaron ^1H - y ^{13}C -RMN y número de OH. Se muestra un rendimiento completo del cloruro en 18 % de beta-naftoletoxilato (12 EO) y 82 % de beta-naftolpolietoxi(11)sulfonato de sodio.

2b) Reacción del cloruro con sulfito de Na hasta el correspondiente beta-naftolpolietoxi(11)sulfonato de sodio (compuesto 2)



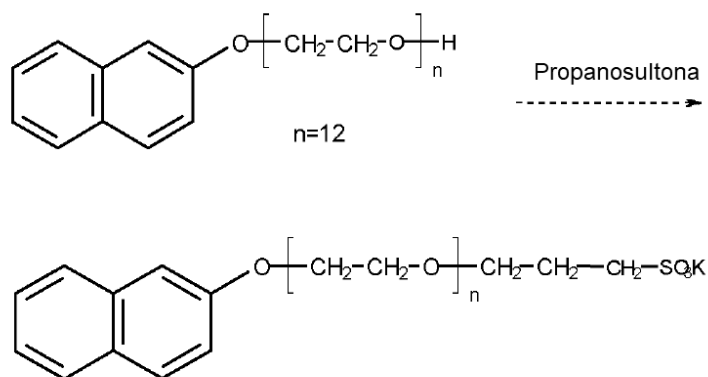
Al cloruro preparado anteriormente (1 mol) se añade solución al 40% de hidrogenosulfito de sodio (1,1 mol) y se añade beta-naftolpolietoxi(11)sulfonato de sodio (2 % en peso). Se ajusta la solución de reacción con solución acuosa al 10% de NaOH, a pH 8,5 y a continuación se elimina el gas bajo agitación por 2 h con argón. La solución de reacción bifásica es empacada en un autoclave de esmalte y acero o Hastelloy, se calienta en un periodo de 3 h a 140 °C y se mantiene a esta temperatura por 15 h. A continuación se enfría y se obtiene una descarga de reacción homogénea, clara y marrón. El pH del producto está en 6,3.

Como análisis se ejecutaron ^1H - y ^{13}C -RMN y número de OH. Se muestra un rendimiento completo del cloruro en 22 % de beta-naftoletoxilato (12 EO) y 78 % de beta-naftolpolietoxi(11)sulfonato de sodio.

Ensayos comparativos:

5 V1: Beta-naftol-(PO)_{2,5}(EO)₁₄(CH₂)₃SO₃K (Compuesto 1 comparativo) análogo al ejemplo 6 del documento EP 0 298 296 A1.

V2: Beta-naftoletoxilato (12 unidades de EO) reaccionó con 1,3-propanosulfona (Compuesto 2 comparativo) análogo a V1, aunque sin PO y con la cantidad correspondiente de EO:



10 Lugalvan® BNO12+ 1,08 eq. de escamas de KOH (al 88%)+ 1 eq. de propanosulfona, solución acuosa.

Cantidad: 100 g.

Contenido activo: Aproximadamente 77%, resto: NIO.

Determinación de agua por KF: 6,4%

Aplicación:

15 Procedimiento 1 de prueba (dispersión de brillo):

De acuerdo con el estándar se evalúan los aditivos para la precipitación galvánica de metales en la denominada celda de Hull con un volumen definido de 250 ml, de acuerdo con DIN 50957 (enero de 1978). Al respecto, el lado izquierdo del sustrato de prueba representa el intervalo de densidad de corriente (SDB) alto, el lado derecho representa el SDB bajo. Estos procedimientos son conocidos por los expertos y no requieren más aclaración.

20 Como sustratos se usan chapas de acero con las dimensiones 10 x 7 cm. Estas fueron desengrasadas de modo alcalino, decapadas en HCl y entonces incorporadas en la celda de Hull. Después del recubrimiento, se enjuagaron con agua las chapas y se secaron en corriente de aire.

Para investigar el efecto de los novedosos beta-naftolpolietoxi(11)sulfonatos de sodio (AES), se usó un electrolito base, al cual se añadió solamente el AES en diferentes concentraciones y se comparó.

25 Todos los siguientes ensayos de precipitación en la celda de Hull fueron ejecutados a temperatura ambiente, una corriente de celda de 1A y una duración de precipitación de 10 min.

Como electrolito base se eligió la siguiente composición en agua:

73 g/l de ZnCl₂

275 g/l de KCl

30 25 g/l de H₃BO₃

2 g/l de benzoato de sodio,

2 g/l de producto de condensación de ácido naftalinsulfónico, sal de Na

1 g/L de oxoalcohol C₁₀ + 11 EO

1 g/l de tiodiglicol (etoxilado)

0,2 g/l de benzalacetona

- 5 A los electrolitos base se añaden x g/l de sustancia en prueba (calculada sobre 100%).

Ejemplos de aplicación:

A continuación se añadieron al electrolito base descrito anteriormente los compuestos de acuerdo con la invención, en diferentes concentraciones. Como comparación para ello se probaron dos productos, que representan así mismo ariletersulfonatos (AES), aunque exhiben un grupo terminal -CH₂CH₂CH₂SO₃K.

- 10 A partir de los electrolitos descritos anteriormente, se deposita Zn en la celda de Hull y se evalúa el cuadro de precipitación de la capa de zinc sobre el sustrato de prueba, o el grado de brillo. Se evalúa la extensión de la región sobre la chapa, que muestra suficiente brillo, semibrillo o una superficie opaca. La longitud total de la chapa es de 10 cm.

Se midieron 3 concentraciones diferentes:

- 15 AES 1g/l = baja dosificación

AES 3g/l = concentración debida

AES 10g/l = alta dosificación

Cantidad de uso en el electrolito 3 g/l de sustancia activa (=concentración debida)

Compilación de los datos:

- 20 Se midieron las zonas de brillo para la concentración debida (3 g/l) en el borde izquierdo de la chapa

	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 1 comparativo	Compuesto 2 comparativo
Zona opaca	0 - 1,0 cm	0 - 1,5 cm	0 - 2,5 cm	0 - 2 cm
Semibrillo	1,0 - 3,5 cm	1,5 - 2 cm	2,5 - 4,5 cm	2 - 4,5 cm
Brillo	3,5 - 10 cm	2 - 10 cm	4,5 - 10 cm	4,5 - 10 cm

De modo sorprendente se encontró que los compuestos de acuerdo con la invención, en comparación con los compuestos comparativos para igual concentración de uso, generan una zona brillante claramente más grande sobre el sustrato de prueba.

- 25 Esto es ventajoso para el recubrimiento de bienes en la producción, puesto que mediante ello pueden recubrirse de manera uniforme partes con forma compleja.

Zonas de brillo para baja concentración (1 g/l) medidas desde el borde izquierdo de la chapa

	Compuesto 1	Compuesto 1 comparativo	Compuesto 2 comparativo
Zona opaca	0 - 0,8 cm	0 - 1,0 cm	0 - 1,5 cm
Semibrillo	0,8 - 3,0 cm	1,0 - 4,0 cm	1,5 - 4,5 cm
Brillo	3,0 - 10 cm	4,0 - 10 cm	4,5 - 10 cm

Zona de brillo para alta concentración (10 g/l) medida desde el borde izquierdo de la chapa

	Compuesto 1	Compuesto 1 comparativo	Compuesto 2 comparativo
Zona opaca	0 - 2,0 cm	0 - 3,5 cm	0 - 2,0 cm
Semibrillo	2,0 - 3,5 cm	3,5 - 6,0 cm	2,0 - 3,5 cm
Brillo	3,5 - 10 cm	6,0 - 10 cm	3,5 - 10 cm

Procedimiento 2 de prueba (determinación del grado de brillo):

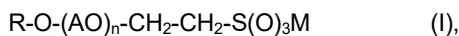
Además puede realizarse la determinación del grado de brillo con el aparato DrLange, REFO 3, reflectómetro (aparato QM Nr.G57, ESA/EK, tipo Nr.:LMG136, aparato Nr.: 1012327) a un grado de medición de 85 °. La determinación del grado de brillo ocurre sobre una chapa de acero, galvanizada con la formulación de aditivo descrita anteriormente, que contiene beta-naftoletsulfonatos. La ejecución de la medición ocurrió de acuerdo con el instructivo de operación del aparato REFO 3, iniciada en cada caso a 1 cm, 5 cm y 9 cm del borde y en intervalo de alta densidad de corriente (intervalo hl, véase DIN 50957, enero de 1987). El grado de brillo determinado es el valor promedio de 10 mediciones. La desviación estándar es ± 2 grados de brillo. Cuanto más alto es el grado de brillo, tanto mayor es el brillo.

Patrón	Compuesto 1	Compuesto 1 comparativo	Compuesto 2 comparativo
Grado de brillo [85°]	Punto de medición desde el borde izquierdo en el intervalo hl: 1 cm / 5cm / 9cm	Punto de medición desde el borde izquierdo en el intervalo hl: 1 cm / 5cm / 9cm	Punto de medición desde el borde izquierdo en el intervalo hl: 1 cm / 5cm / 9cm
Zn sobre la chapa de acero, 1 g/l	95 / 145 / 116	75 / 142 / 111	87 / 144 / 121
Zn sobre la chapa de acero, 3 g/l	85 / 142 / 118	33 / 110 / 114	51 / 138 / 115
Zn sobre la chapa de acero, 10 g/l	26 / 121 / 120	16 / 64 / 109	17 / 112 / 116
Zn sobre la chapa de acero, electrolito base sin aditivo	45 / 52 / 57	45 / 52 / 57	45 / 52 / 57

Es claro que el grado de brillo a 1 cm y 5 cm para todas las concentraciones usadas para el compuesto de acuerdo con la invención, es mejor. A 9 cm para todos los productos probados, la superficie es opaca y el grado de brillo descende y es similar para todos los productos.

REIVINDICACIONES

1. Acido beta-naftoletersulfónico o su sal con la fórmula general (I)



en la que

R representa un radical naft-2-ilo, que es no sustituido o sustituido con uno o varios radicales R¹;

R¹ es alquilo C₁₋₄;

n representa un número entero de 3 a 25;

cada AO es elegido independientemente uno de otro de entre uno del grupo CH₂-CH₂-O, CH(CH₃)-CH₂-O o CH₂-CH(CH₃)-O y

M representa H, Li, Na, K, ½ Mg, ½ Ca, ½ Sr, ½ Ba o N(R²)₄, en donde cada R² es independientemente uno de otro H, alquilo C₁₋₄, fenilo o bencilo.

2. Acido sulfónico o su sal de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R es un radical naft-2-ilo no sustituido.

3. Acido sulfónico o su sal de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** n es un número entero de 6 a 20.

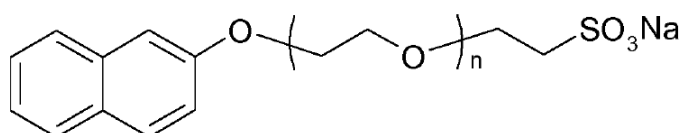
4. Acido sulfónico o su sal de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** n surge como resultado de la suma de k+l, en donde k es el número de los grupos CH₂-CH₂-O y l es el número de ambos grupos CH(CH₃)-CH₂-O y CH₂-CH(CH₃)-O y en la que k>0 y l>0.

5. Acido sulfónico o su sal de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** k>l.

6. Acido sulfónico o su sal de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** AO representa exclusivamente CH₂-CH₂-O.

7. Acido sulfónico o su sal de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** M representa Na o K.

8. Sal de un ácido sulfónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 así como 6 o 7 de la fórmula:



en la que n=11.

9. Mezcla de varios ácidos sulfónicos o sus sales de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 9, en la que los ácidos sulfónicos o sus sales se diferencian solamente en el número n de los grupos AO.

11. Solución acuosa que contiene una sal del ácido sulfónico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o una mezcla de sales de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10.

12. Electrolito para la precipitación galvánica de metales que contiene

(A) sal de un ácido sulfónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 o una mezcla de sales de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10,

(B) por lo menos una sal metálica para la precipitación del metal correspondiente y

(C) dado el caso al menos un componente diferente de (A) y (B) para la precipitación de metales.

13. Procedimiento para la preparación de un ácido sulfónico o sus sales de acuerdo con una o varias de las

reivindicaciones 1 a 8, que contiene las etapas:

(a) reacción de un compuesto de la fórmula $R-O-(AO)_{n+1}-H$ con fosgeno hasta dar un compuesto $R-O-(AO)_n-CH_2-CH_2-Cl$ y

5 (b) reacción del compuesto $R-O-(AO)_n-CH_2-CH_2-Cl$ con $MHSO_3$ para dar un compuesto de la fórmula general (I), en la que las variables R, AO, n y M exhiben el significado indicado en la reivindicación 1.

14. Uso de una sal del ácido sulfónico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o de una mezcla de sales de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10 para la precipitación galvánica de metales.

15. Uso de una sal del ácido sulfónico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o una mezcla de sales de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10 como mejorador de brillo.