

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 636 713 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94109336.1**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **C25D 3/58, C25D 3/60**

22 Anmeldetag: **17.06.94**

30 Priorität: **26.07.93 DE 4324995**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.02.95 Patentblatt 95/05**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE FR GB IT LI**

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
**Weissfrauenstrasse 9**  
**D-60311 Frankfurt (DE)**  
Anmelder: **DEMETRON GmbH**  
**Leipziger Strasse 10**  
**D-63450 Hanau (DE)**

72 Erfinder: **Hoffacker, Gerd**  
**Riedstrasse 23**  
**D-73553 Alfdorf (DE)**  
Erfinder: **Kaiser, Hasso**  
**Hornbergstrasse 28**  
**D-73529 Schwäbisch Gmünd (DE)**  
Erfinder: **Reissmüller, Klaus**  
**Goethestrasse 26**  
**D-73565 Spraitbach (DE)**  
Erfinder: **Wirth, Günter**  
**Lothringerstrasse 4**  
**D-73540 Heubach (DE)**

74 Vertreter: **Weber, Wolfgang**  
**Degussa AG**  
**Fachbereich Patente**  
**Postfach 1345**  
**D-63403 Hanau (DE)**

54 **Cyanidisch-alkalische Bäder zur galvanischen Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungsüberzügen.**

57 Zur Herstellung blanker bis glänzender, eingebener Kupfer-Zinn-Legierungsüberzüge verwendet man galvanische Bäder, die 1 bis 60 g/l Kupfer als Kupfercyanid, 1 bis 50 g/l Zinn als Alkalistannat, 0 bis 10 g/l Zink als Zinkcyanid, 1 bis 100 g/l freies Alkalizyanid, 1 bis 50 g/l freies Alkalihydroxid und als Komplexbildner 1 bis 200 g/l Oligosaccharide und/oder Polysaccharide enthalten und zusätzlich noch 0,01 bis 4 g/l Alkensäure, Alkensäure, Pyridinverbindungen oder schwefelhaltige Propansulfonate als Glanzmittel.

**EP 0 636 713 A2**

Die Erfindung betrifft alkalisch-cyanidische Bäder zur galvanischen Abscheidung blanker bis glänzender, eingeebener Kupfer-Zinn-Legierungsüberzüge, die 1 bis 60 g/l Kupfer in Form von Kupfer(I)-cyanid, 1 bis 50 g/l Zinn in Form von Alkalistannat, 0 bis 10 g/l Zink in Form von Zinkcyanid, 0,1 bis 200 g/l eines oder mehrerer Komplexbildner, 1 bis 100 g/l freies Alkalicyanid, 1 bis 50 g/l freies Alkalihydroxid, 0 bis 50 g/l Alkalicarbonat, 0,01 bis 5 g/l Glanzmittel und 0 bis 100 mg/l Blei als Blei(II)-acetat oder Blei(II)-sulfonat enthalten.

In der dekorativen Oberflächentechnik benötigt man Bäder, die die Oberfläche der Unterlage gleichmäßig und konturengetreu beschichten und eventuelle Unebenheiten des Substrats ausgleichen (Einebnung). Außerdem müssen sie wahlweise einen matten, seidenmatten oder brillanten Glanz erzeugen. Diese Anforderungen werden vor allem von galvanischen Nickelbädern erfüllt, sowohl für die Abscheidung von Nickelschichten als Endauflage als auch als Unterbau vor einer anschließenden Beschichtung mit Edelmetallen. Nachteilig ist allerdings, daß Nickel auf einen beträchtlichen Teil der Bevölkerung allergisierend wirkt.

Es ist seit vielen Jahren bekannt, Kupfer-Zinn-Überzüge aus galvanischen Bädern abzuscheiden. Insbesondere verwendet man Überzüge, die 45 bis 60 % Kupfer enthalten, da diese einen hellen Silberglanz besitzen und nicht zum Anlaufen neigen, oder auch Überzüge, die 75 bis 85 % Kupfer aufweisen, da diese eine gelbe bis goldgelbe Farbe besitzen.

Erstere finden daher Verwendung in der dekorativen Galvanotechnik als Ersatz für beispielsweise Silber, Nickel, Chrom oder Aluminium. Wegen ihrer sehr guten Lötseigenschaften, ihrer Abriebbeständigkeit, ihres Korrosionswiderstandes und ihres niedrigen elektrischen Übergangswiderstandes finden Kupfer-Zinn-Überzüge aber auch steigende technische Anwendung auf anderen Gebieten.

Letztere finden vorwiegend in der dekorativen Galvanotechnik Verwendung als Ersatz für Messing und als Unterschicht vor einer galvanischen Vergoldung. Schichten aus Kupfer-Zinn-Legierungen bewirken keine bekannten Allergien auf der menschlichen Haut.

Kupfer-Zinn-Legierungen werden überwiegend aus alkalischen, cyanidhaltigen Elektrolyten abgeschieden, die Kupfer als Kupfer(I)-cyanid und Zinn als Natriumstannat enthalten. Andere Elektrolyte enthalten Phosphat und/oder Polyphosphat als Komplexbildner und außerdem Kolloide, wie z.B. Polypeptide als Glanzzusätze (DE-PS 860 300). Diese bekannten Bäder müssen bei hohen, konstanten Temperaturen (65° C und höher) betrieben werden, um gleichmäßige Schichten konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Das Arbeiten mit diesen Bädern ist daher schwierig und umständlich.

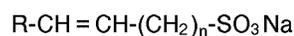
Die Kupfer-Zinnbäder können auch Zinksalze enthalten, wodurch einige Prozente Zink mit abgeschieden werden.

Es sind neuerdings Kupfer-Zinn-Legierungsüberzüge bekanntgeworden (DE-PS 33 39 541), die neben Kupfercyanid, Alkalistannat, Phosphaten, freiem Alkalicyanid und freiem Alkalihydroxid als Komplexbildner noch organische Substanzen in Form von Fettsäure-imido-alkyl-dialkyl-aminoxide, Fettsäure-amido-alkyl-dialkylamin-betaine und/oder äthoxylierte Naphthole und als Glanzbildner Polyäthylendiamine, Benzaldehyde, Äthinole und/oder Benzylpyridincarboxylate enthalten. Auch diese Bäder bedürfen einer Überwachung des freien Cyanid- und Hydroxidgehaltes. Außerdem wirken sie nur schwach einebnend. Das gleiche gilt für Kupfer-Zinn-Legierungsüberzüge, die als Komplexbildner 3 bis 12 g/l Monosaccharide enthalten (Pat. Abstr. of Japan, C-122 Sept. 2, 1982, Vol. 6/No. 169, Jp 57-82492).

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, cyanidisch-alkalische Bäder zur galvanischen Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungsüberzügen gemäß Oberbegriff von Anspruch 1 zu entwickeln, die einebnend wirken und bei denen die Überzugszusammensetzung weniger stark von Schwankungen der Badbestandteile abhängig ist. Außerdem sollten die Schichten glänzend sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Bäder als Komplexbildner Oligosaccharide und/oder Polysaccharide in Mengen von 1 bis 200 g/l und zusätzlich noch 0,01 bis 5 g/l eines oder mehrere Glanzmittel enthalten, ausgewählt aus einer oder mehrerer der folgenden Gruppen:

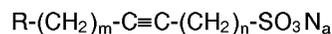
a) Alkylsulfonate der allgemeinen Formel



und deren Derivate, worin

R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und n = 0 bis 5 bedeutet.

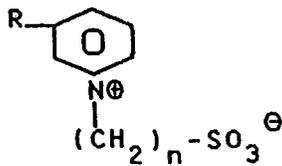
b) Alkylsulfonate der allgemeinen Formel



und deren Derivate, worin

R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
m = 0 bis 5 und  
n = 0 bis 5 bedeutet.

c) Pyridiniumverbindungen der allgemeinen Formel



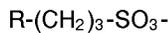
und deren Derivate, worin

R = H, CHO, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, CONH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub> und

n = 1 bis 5 bedeutet,

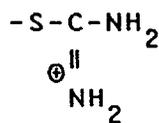
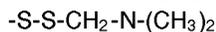
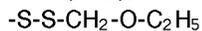
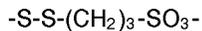
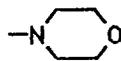
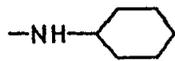
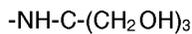
wobei R in ortho-, meta- oder para-Stellung auftreten kann.

d) Schwefelhaltige Propansulfonate der allgemeinen Formel

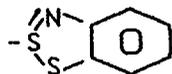


und deren Derivate, worin

R = -OH



und



bedeutet.

Besonders bewährt haben sich Oligosaccharide auf Pentose- und Hexose-Basis.

Vorzugsweise enthalten die Bäder 50 bis 150 g/l dieser Oligosaccharide.

Bäder dieser Zusammensetzung sind wenig empfindlich gegen Schwankungen im Hydroxid- und Cyanidgehalt. Die aus solchen Bädern abgeschiedenen Überzüge sind blank und glänzend. Außerdem ist der zur Erzielung gleichmäßiger

Schichten anwendbare Stromdichtebereich mit 1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> relativ gering. Vorzugsweise enthalten die Bäder 0,5 bis 1,5 g/l dieser Glanzmittel.

Als Glanzmittel haben sich aus der Gruppe a) z.B. Allylsulfonat, Vinylsulfonat, aus der Gruppe b) Propinsulfonat und Butinsulfonat, aus der Gruppe c) 1-(3-sulfopropyl)-2-vinyl-Pyridinium-betain, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-Pyridinium-betain, 4-Benzyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium-betain, und aus der Gruppe d) S-Isothiuronium-3-Propansulfonat, o-Ethyl-dithiokohlensäure-(3-sulfopropyl)-ester Kaliumsalz bewährt.

Die Bäder sind weniger abhängig von Schwankungen der Badbestandteile. Die Überzüge lösen keine bekannten Allergien aus und können daher auch Nickelüberzüge ersetzen.

Die erfindungsgemäßen Bäder können mit unlöslichen Anoden betrieben werden, wie z.B. mit Graphitanoden.

Die Betriebstemperaturen liegen bei 40 bis 62° C, die Stromdichten zwischen 0,1 und 5,0 A/dm<sup>2</sup> und die pH-Werte zwischen 11 und 13.

Bewährt haben sich Bäder, die 5 bis 25 g/l Kupfer in Form von Kupfer(I)-cyanid, 5 bis 40 g/l Zinn in Form von Natriumstannat, 50-150 g/l Komplexbildner, 20 bis 60 g/l freies Alkalicyanid, 2 bis 40 g/l freies Alkalihydroxid, 0,2 bis 1,5 g/l Glanzmittel und eventuell 1 bis 100 mg/l Blei als Blei(II)-acetat enthalten.

Neben den erfindungsgemäßen Komplexbildnern können die Kupfer-Zinnbäder zusätzlich noch bekannte Komplexbildner, wie Phosphate, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder Polyoxycarbonsäuren enthalten.

Folgende Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Bäder näher erläutern:

1. Aus einem Bad mit 12 g/l Kupfer(I)-cyanid, 50 g/l Natriumstannat, 20 g/l Kaliumnatriumtartrat, 20 g/l Lactose, 50 g/l freies Kaliumcyanid, 5 g/l Kaliumhydroxid, 0,5 g/l Propansulfonsaures Natrium und 18 mg/l Blei(II)-acetat werden bei einer Temperatur von 58° C und einer Stromdichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup> mit >70 % Stromausbeute in 10 Minuten 4 µm starke, weiße, glänzende Überzüge erhalten, die 55 % Kupfer enthalten und nicht anlaufen.

2. Aus einem Bad mit 12 g/l Kupfer(I)-cyanid, 100 g/l Natriumstannat, 20 g/l Kaliumnatriumtartrat, 20 g/l Lactose, 50 g/l freies Kaliumcyanid, 30 g/l freies Kaliumhydroxid, 0,5 g/l Propansulfonsaures Natrium und 18 mg/l Blei(II)-acetat werden bei einer Temperatur von 58° C und einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> mit >70% Stromausbeute in 30 Minuten 4 µm starke, weiße, glänzende Überzüge erhalten, die 55 % Kupfer enthalten und nicht anlaufen.

3. Aus einem Bad mit 17,5 g/l Kupfer(I)-cyanid, 36 g/l Natriumstannat, 2 g/l Zinkoxid, 20 g/l

Kaliumnatriumtartrat, 20 g/l Lactose, 20 g/l Dextrin, 50 g/l freies Kaliumcyanid, 10 g/l freies Kaliumhydroxid 0,5 g/l Propansulfonsaures Natrium, 0,2 g/l 4-Benzyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium-betain und 18 mg/l Blei(II)-acetat werden bei einer Temperatur von 55° C und einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup> mit > 70% Stromausbeute in 10 Minuten 3 µm starke, weiße, hochglänzende Überzüge erhalten, die 55 % Kupfer, 42 % Zinn, 2,9 % Zink und 0,1 % Blei enthalten und nicht anlaufen.

4. Aus einem Bad mit 14,1 g/l Kupfer(I)-cyanid, 50 g/l Natriumstannat, 20 g/l Kaliumnatriumtartrat, 20 g/l Lactose, 0,5 g/l lösliche Stärke, 35 g/l freies Kaliumcyanid, 25 g/l freies Kaliumhydroxid und 1 g/l Allylsulfonsaures Natrium werden bei einer Temperatur von 50° C und einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup> mit >70 % Stromausbeute in 10 Minuten 4 µm starke, gelbe, hochglänzende und eingeebnete Überzüge erhalten, die 80 % Kupfer enthalten.

5. Aus einem Bad mit 17,5 g/l Kupfer(I)-cyanid, 36 g/l Natriumstannat, 2 g/l Zinkcyanid, 20 g/l Kaliumnatriumtartrat, 20 g/l Maltose, 1 g/l lösliche Stärke, 35 g/l freies Kaliumcyanid, 5 g/l freies Kaliumhydroxid, 1 g/l Vinylsulfonsaures Natrium, 0,5 g/l 4-Benzyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium-betain und 30 mg/l Blei(II)-acetat werden bei einer Temperatur von 55° C und einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup> mit >70 % Stromausbeute in 20 Minuten 12 µm starke, gelbe, hochglänzende und eingeebnete Überzüge erhalten, die 80 % Kupfer, 17 % Zinn, 2,5 % Zink und 0,5 % Blei enthalten.

6. Aus einem Bad mit 30 g/l Kupfer(I)-cyanid, 36 g/l Natriumstannat, 2 g/l Zinkcyanid, 20 g/l Kaliumnatriumtartrat, 20 g/l Maltose, 1 g/l lösliche Stärke, 35 g/l freies Kaliumcyanid, 5 g/l freies Kaliumhydroxid, 1 g/l Vinylsulfonsaures Natrium, 0,5 g/l 4-Benzyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium-betain und 30 gm/l Blei(II)-acetat werden bei einer Temperatur von 55° C und einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> mit >70 % Stromausbeute in 50 Minuten um starke, gelbe, hochglänzende und eingeebnete Überzüge erhalten, die 80 % Kupfer, 17 % Zinn, 2,5 % Zink und 0,5 % Blei enthalten.

### Patentansprüche

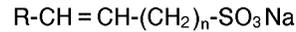
1. Alkalisch-cyanidische Bäder zur galvanischen Abscheidung blanker bis glänzender, eingeebener Kupfer-Zinn-Legierungsüberzüge, die 1 bis 60 g/l Kupfer in Form von Kupfer(I)-cyanid, 1 bis 50 g/l Zinn in Form von Alkalistannat, 0 bis 10 g/l Zink in Form von Zinkcyanid, 0,1 bis 200 g/l eines oder mehrerer Komplexbildner, 1 bis 100 g/l freies Alkalicyanid, 1 bis 50 g/l

freies Alkalihydroxid und 0 bis 50 g/l Alkalicarbonat, 0 bis 100 mg/l Blei als Blei(II)-acetat oder Blei(II)-sulfonat enthalten,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß sie als Komplexbildner Oligosaccharide und/oder Polysaccharide in Mengen von 1 bis 200 g/l und zusätzlich 0,01 bis 5 g/l eines oder mehrere Glanzmittel enthalten, ausgewählt aus den folgenden Gruppen

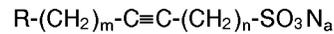
a) Alkensäulfonate der allgemeinen Formel



und deren Derivate, worin

R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und n = 0 bis 5 bedeutet.

b) Alkensäulfonate der allgemeinen Formel



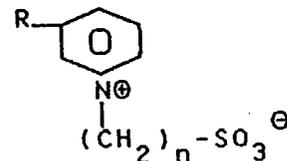
und deren Derivate, worin

R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

m = 0 bis 5 und

n = 0 bis 5 bedeutet.

c) Pyridiniumverbindungen der allgemeinen Formel



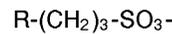
und deren Derivate, worin

R = H, CHO, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, CONH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub> und

n = 1 bis 5 bedeutet,

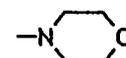
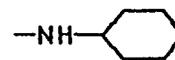
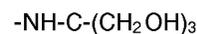
wobei R in ortho-, meta- oder para-Stellung auftreten kann.

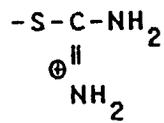
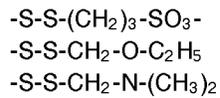
d) Schwefelhaltige Propansulfonate der allgemeinen Formel



und deren Derivate, worin

R = -OH

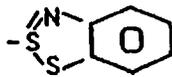




5

10

und



15

bedeutet.

2. Alkalisch-cyanidische Bäder nach Anspruch 1, 20  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß sie Oligosaccharide auf Pentose- und He-  
 xosebasis enthalten.
3. Alkalisch-cyanidische Bäder nach Anspruch 1 25  
 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß sie 50 bis 150 g/l dieser Oligosaccharide  
 enthalten. 30
4. Alkalisch-cyanidische Bäder nach einem der 35  
 Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 daß sie 0,5 bis 1,5 g/l dieser Glanzmittel ent-  
 halten. 40

45

50

55

5