



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I486490 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：099130186 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 07 日

(51) Int. Cl. : C25D3/22 (2006.01) C25D3/56 (2006.01)
 C08L77/00 (2006.01) C08L79/02 (2006.01)
 C08L79/08 (2006.01)

(30) 優先權：2009/09/08 歐洲專利局 09169786.2

(71) 申請人：亞妥帖德國股份有限公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
 德國

(72) 發明人：布魯納 黑克 BRUNNER, HEIKO (DE)；寇曼 拉斯 KOHLMANN, LARS (DE)；
 哈畢格 艾倫 HABIG, ELLEN (DE)；丁沃斯 柏恩 DINGWERTH, BJOERN
 (DE)；貝尼克 盧卡斯 BEDRNIK, LUKAS (CZ)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：
 EP 1201789A2

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 47 頁

(54) 名稱

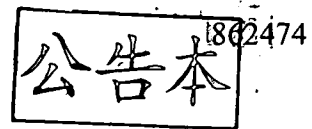
具有終端胺基之聚合物及其在充當鋅與鋅合金電沈積浴之添加劑上的用途

POLYMERS HAVING TERMINAL AMINO GROUPS AND USE THEREOF AS ADDITIVES FOR ZINC AND ZINC ALLOY ELECTRODEPOSITION BATHS

(57) 摘要

本發明描述用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴中的添加劑。該等添加劑係為具有終端胺基之聚合物。此等聚合物可藉由至少一種二胺基化合物(具有兩個三級胺基)與至少一種二(假)鹵素化合物進行反應而製得，其中使用化學計量過量之二胺基化合物。該等添加劑尤其形成極少氣泡且僅有極少數焦燒，同時在鋅或鋅合金層之電沈積中有均勻之層厚分布。

Additives for electrolyte baths for the electrodeposition of zinc or zinc alloy layer are described. The additives are polymers with terminal amino groups. These polymers are obtainable by reaction of at least one diamino compound (having two tertiary amino groups) with at least one di(pseudo)halogen compound, wherein the diamino compound is used in stoichiometric excess. The additives effect, in particular, a very little formation of bubbles and only few burnings as well as a uniform distribution of layer thickness in the electrodeposition of zinc or zinc alloy layers.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099130186

C25D 3/22 (2006.01)

※申請日：099年09月07日

3/56 (2006.01)
 ※IPC分類：C08L 77/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

7P/02 (2006.01)

7P/08 (2006.01)

具有終端胺基之聚合物及其在充當鋅與鋅合金電沈積浴之添加劑上的用途

Polymers having terminal amino groups and use thereof as additives for zinc and zinc alloy electrodeposition baths

二、中文發明摘要：

本發明描述用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴中的添加劑。該等添加劑係為具有終端胺基之聚合物。此等聚合物可藉由至少一種二胺基化合物(具有兩個三級胺基)與至少一種二(假)鹵素化合物進行反應而製得，其中使用化學計量過量之二胺基化合物。該等添加劑尤其形成極少氣泡且僅有極少數焦燒，同時在鋅或鋅合金層之電沈積中有均勻之層厚分布。

三、英文發明摘要：

Additives for electrolyte baths for the electrodeposition of zinc or zinc alloy layer are described. The additives are polymers with terminal amino groups. These polymers are obtainable by reaction of at least one diamino compound (having two tertiary amino groups) with at least one di(pseudo)halogen compound, wherein the diamino compound is used in stoichiometric excess. The additives effect, in particular, a very little formation of bubbles and only few burnings as well as a uniform distribution of layer thickness in the electrodeposition of zinc or zinc alloy layers.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴的添加劑。該等添加劑係為具有終端胺基之聚合物。該等添加劑特別具有低氣泡形成性且極少焦燒（burning），同時在鋅或鋅合金層之電沈積期間的層厚分布均勻。

【先前技術】

自多年前起，即發現N,N'-雙（二烷基胺基烷基）脲- α,ω -二鹵素烷基共聚物在電沈積浴中作為添加劑的廣泛應用。此等化合物特別係作為鹼性鋅電解質中之微晶劑。

文件US 5,405,523、US 5,435,898及WO 2004/044269 A2描述N,N'-雙（二烷基胺基烷基）脲- α,ω -二氯-二乙醚共聚物於鹼性鋅或鋅合金電解質中之用途。

EP 1 114 206 B1描述由N,N'-雙（二烷基胺基烷基）脲- α,ω -二鹵素烷基共聚物及經季鹼化吡啶-3-甲酸及芳族醛所組成之調配物，其優勢係可避免經常描述之在鋅沈積期間形成氣泡。然而，對照實驗顯示有時在較長時間週期後形成氣泡。

文件WO 2007/747604 A2及WO 2007/147605 A2亦描述前述共聚物與季鹼化菸醯胺與三吡啶鎘衍生物組合在鋅或鋅合金浴中作為添加劑的用途。

文件WO 2007/025606 A1描述季鹼化氮聚合物之用途，該聚合物可藉由N-（二烷基胺基烷基）-脲及N,N'-雙（

二烷基胺基烷基)-脲或其胍或硫脲類似物組成之混合物個別與二鹵素烷或表氯醇反應而製得。已發現前述添加劑在自鎘電解質無氣泡地沈積鎘層時的用途。

前述共聚物可根據 US 4,157,388 藉 N,N'-雙(二烷基胺基烷基)脲與 α,ω -二鹵基烷之 1:1 反應製得。藉由添加適當之烷基化劑，諸如單鹵基烷或酸，可終止聚合，且可根據所需應用設定分子量分布。

儘管可能如前述般終止，但仍極難控制反應之聚合物組成，且可能僅造成極難再現之產物混合物。視應用而定，此者可能造成製程及產物之大幅波動。因此，已知特別是在電沈積製程中，聚合物之分子量分布對於電解質之層特性的電解質性能確實具有明顯影響。因此，使用如例如 US 5,405,523、US 5,435,898 及 WO 2004/044269 A2 所述之前述聚合物添加劑時，經常得到傾向在較長週期時間後形成氣泡的鎘層。而且，此種方式所製得之共聚物經常另外含有有機結合態鹵素，視電解質而定，其造成 AOX 污染。再者，使用 US 4,157,388 所述之製法，無法製得含有交替順序之不同二鹵基化合物或二胺基化合物的混合共聚物或寡聚物。

文件 US 2008/0223726 A1 及 EP 1 315 849 B1 描述作為鎘或鎘合金氮原子之添加劑的混合聚合物之製造及用途，其可藉由多組份聚合製得。此情況下，除了 N,N'-雙(二烷基胺基烷基)脲衍生物(尤其是脲、及胍衍生物)之外，另外個別使用其他胺或多胺，或雜環化合物，諸如咪唑

。此情況下，胺組份對鹵素組份之比例較佳係為1：1。使用兩文件所描述之製造方法，經常有隨機分布之反應組份且形成具有不利於沈積金屬層品質之分子量的聚合物。視所施加之反應條件而定，諸如反應時間、加熱速率、反應器之幾何形狀、體積-表面比例等而定，可再現之產物組成的達成極為困難，因此難以達成對沈積結果影響極大的附加性質。所謂訂製聚合物因製造及因此所致之待沈積層的標靶控制因而變得複雜。

US 2008/0223729 A1描述N,N'-雙（二烷基胺基烷基）胍衍生物對於沈積鋅層於鹼性辛電解質中的亮度水準之正面影響。此等衍生物之缺點係為經常在沈積分布較差的情況下帶來較高之光澤度，此點係明顯缺點之表現，尤其是在滾筒式電沈積時。

因為該製造方法，前述（陽離子性）共聚物經常含有作為相對離子之鹵離子。使用N,N'-雙（二烷基胺基烷基）硫脲衍生物，在聚合時經常得到硫鎊（thioronium）化合物，此現象對鋅沈積具有負面影響，特別因為此等化合物在鹼性介質中安定性較差且會分解。

前述添加劑及對應之電解質的另一項缺點是當為富含鋅之電解質（>10 g/L鋅含量）時，在高電流密度範圍中出現強烈焦燒或焦燒沈積。

【發明內容】

因此，本發明目的係提供用於鋅或鋅合金層之電沈積

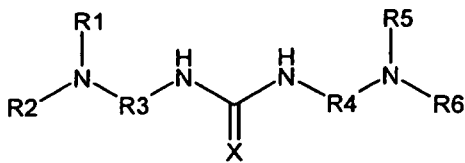
的電解質浴，此電解質浴不會在使用期間出現前述缺點。

本發明電解質浴尤其主要產生層厚大體上均勻分布且高光澤度之無氣泡且無焦燒之鋅及鋅合金層。

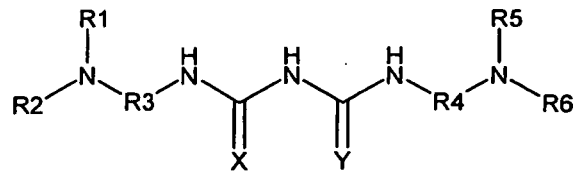
此目的係由本發明藉由用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴得到解決，其中該電解質浴係含有下式 I 之聚合物



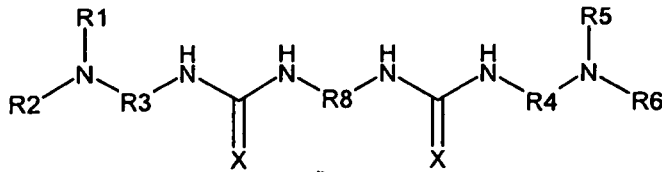
其中 A 係表示自下式 II 至 VII 中之一種二胺基化合物衍生的單元



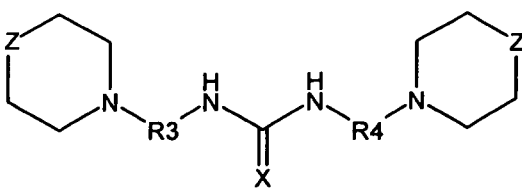
式 II



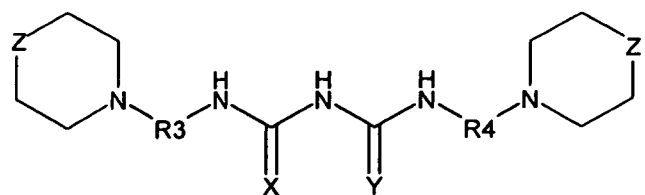
式 III



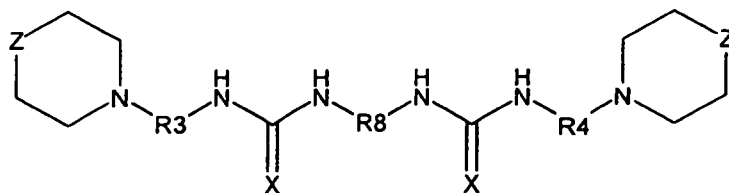
式 IV



式 V



式 VI



式 VII

其中

X及Y各可相同或相異且係表示O或NR，其中R係代表H或C₁-C₆-烷基，

Z可相同或相異且係表示O或S，

R1、R2、R5及R6各可相同或相異且係表示經取代或未經取代具有1至10個碳原子之烴殘基，較佳為甲基、乙基、羥基乙基或-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_y-OH，其中y係介於0及4之間，且

R3、R4、R8各可相同或相異且係表示(CH₂)_p，其中p係代表2至12之整數，較佳係代表伸乙基或伸丙基，或代表-[CH₂CH₂O]_n-CH₂CH₂-基團，其中n係介於1及40之間，較佳係代表-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-或-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-基團，

其中L係代表二價殘基，其係選自下列所組成之群組

:

-(CH₂)_p-，其中p係介於1及12之間，較佳係介於1及6之間，且最佳介於2及4之間，

-CH₂-CH(OH)-CH₂-及-[CH₂CH₂O]_q-CH₂CH₂-，其中q係介於1及40之間，較佳-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-或-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-；

其中該單一單元A可相同或相異，

其中該單一單元L可相同或相異，

其中n係表示整數且n>0，較佳>3，更佳係>5，最佳係>10，且

其中該聚合物鏈兩端皆具有單元A。

R1、R2、R5及R6可如前文所提及般地表示經取代或未經取代而具有1至10個碳原子之烴殘基，較佳為甲基、乙基、羥基乙基或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ ，其中y係介於0及4之間。前文提及之烴殘基尤其可經 C_1-C_6 烷基（較佳 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、芳基（較佳苯基）或芳烷基（較佳苄基）所取代。

術語“聚合物”必需以與本發明有關之廣義方式理解。其包含已藉至少兩種單體分子反應形成之任一化合物。術語“聚合物”確實特別包含一般稱為寡聚物之化合物。術語“聚合物”與本發明相關者亦適用於藉“縮合”聚合反應形成之化合物。

式I聚合物可藉由令一或多種式II至VII之二胺基化合物與一或多種下式VIII化合物反應而製得，



其中L具有如同式I中之意義，且其中P及Q各可相同或相異且係表示鹵素諸如Cl、Br及I或假鹵素諸如OMs（甲磺酸根）、OTf（三氟甲磺酸根）、ONf（九氟丁磺酸根）或OTs（甲苯磺酸根），且

其中所使用式II至VII化合物之物質總量（ n_A ）相對於式VIII化合物物質總量（ n_B ）的比例（ $n_A:n_B$ ）至少為1.1:1，較佳1.3:1，更佳係至少1.5:1。

式VIII化合物係為有機二（假）鹵素化合物。

此意為在式I聚合物之製備中，使用相對於式II至VII組份係為化學計量之量的式VIII之二（假）鹵素化合物。

因此，這影響係式 I 聚合物鏈具有兩末端皆擁有胺基之單元 A。此等末端胺基最初係為三級（如式 II 至 VII 化合物中），但可經季鹼化。在酸性溶液中，胺基存在完全或部分質子化形式。

單元 A 與殘基 L 間之鏈結係經由四級銨基發生，其係藉由式 II 至 VII 化合物的三級胺基取代式 VIII 化合物中基團 P 及 Q 而形成。

此等末端三級胺基可根據所需性質使用有機單鹵化物諸如苶基氯、烯丙基氯、烷基氯或其對應之溴化物或使用適當之無機酸諸如鹽酸、氫溴酸、氫碘酸或硫酸加以季鹼化。

式 I 聚合物較佳係具有至少 500 (g/mol) 之分子量。

式 II 至 VII 二胺基化合物與式 VIII 化合物之反應較佳係個別於水性或水-醇性溶液或不含溶劑之物質中，在較佳 20 至 100°C 溫度下進行。

式 I 聚合物不具有任何有機結合態鹵素。

若式 I 聚合物係用為電解質浴之添加劑，則添加鹵離子。此情況下之鹵素離子添加可藉由添加對應之無機酸（尤其是鹽酸）來進行，或藉由以對應之烷基鹵將末端三級胺基官能性加以季鹼化或藉由添加鹼金屬、鹼土金屬、鋅或銨鹵化物進行。此情況下，作為鹵化銨，可在未經取代鹵化銨（諸如氯化四烷基銨）或銨鹽（如 US 3,960,677 所述）之外另外使用烷基銨鹵化學。較佳，式 I 聚合物係使用鹽酸加以酸化。較佳，每當量聚合物添加約 2 當量之鹽

酸。

出乎意料的是發現沈積結果可藉由添加鹵離子而加以改善。尤其，可降低電解質分布及焦燒傾向。此外，低電流密度區中電流效率之增加係藉由添加鹵離子而達成。再者，藉由添加鹵離子，可能可改變亮度水準。

根據所需意圖，可選擇性且再現地製得式 I 聚合物。對於建構訂製嵌段聚合物之可能性特別佔優勢。此等可藉由各種二聚物、三聚物或寡聚物之標的組合物經由與一或多個二鹵化物之鍵結而連續地建構。式 I 聚合物尤其可藉由不同寡聚物基本組件（諸如二聚物及 / 或三聚物）與一或多種式 VIII 之二鹵化物及假鹵化物依區段控制方式建構。

式 II 及 V 之化合物係針對二胺基脲描述於 JP 04-198160 且針對於二胺基胍描述於 DE 30 03978 A1。式 III 及 VI 化合物可藉由對應之二胺與二氰胺化鈉反應而製得。此類反應可類似所述反應般地進行，尤其是 US 4183958 A 所描述。式 IV 及 VII 化合物可藉由對應之二羧酸鹵化物與對應之二胺的反應製得。式 VII 化合物本身係已知且經常可於市面上購得。相對的，含有自式 III 化合物衍生之單元 A 的式 I 聚合物係新穎化合物，首次可由本發明提供。

式 I 聚合物可使用於各種鋅或鋅合金浴中，此點更詳細的描述於下文中。本發明電解質浴因此可為酸性或鹼性鋅或鋅合金浴。較佳，本發明電解質浴係不含氰酸根。

本發明電解質浴中，式 I 聚合物之含量較佳係 0.01 至 50

g/L，較佳 0.25 至 10 g/L。電解質浴可含各種不同式 I 聚合物的組合物。

不含氰酸根之鋅電解質及其合金浴可分成兩類，即弱酸性鋅電解質（個別含氯化鋅及 / 或硫酸鋅）及鹼性鋅電解質。自弱酸性鋅浴可沈積均勻明亮鋅層，但此等層具有其電流效率在廣幅電流密度範圍始終為 100% 的缺點。若為具有簡單形式之工件，則可判定為優點，因為僅有鋅沈積即已將電流用盡，然而，若為具有複雜幾何圖形之工件，則此在高電流密度時導致厚鋅層，而在低電流密度下導致極薄鋅層。

在高電流密度範圍中之鋅層厚度相對於在較低電流密度範圍中之鋅層厚度的比例稱為層厚分布（分布係數），在理想狀態下為 1。就技術功能性觀測點而言，位於待塗覆工件上之鋅層不管何處皆應在高亮度下具有相同或約略相同之層厚。

藉由降低在高電流密度範圍中之電流效率，可達到較有利之層厚分布，同時保持低電流密度範圍中之電流效率。此種在寬幅電流密度範圍校準鋅層厚度的方法目前已在自不含氰酸根電解質之鋅沈積下達成。

現在已發現藉由使用具有適當之鏈長（其可輕易調整）的式 I 聚合物，可調整沈積層之層性質，且可製得無焦燒之鋅及鋅合金層。

鹼性電解質浴

具有式 I 之本發明化合物的使用係於鹼性電沈積浴之一具體實施態樣中執行。鹼性鋅電沈積浴於鹼金屬氫氧化物存在下通常係基於鋅陽離子水溶液組成。文件 DE 25 25 264 及 US 3,884,774 描述該等電解質，然而，其所製得之鋅層未顯示均勻之層厚分布。該等電解質浴含有無機鹼性組份，較佳為鹼金屬氫氧化物，尤佳係氫氧化鈉、氫氧化鉀及 / 或氫氧化鋰，以調節至少 10 之 pH 值，較佳係至少 11。此情況下，可使用 50 至約 250 g/L 之量，尤佳係 90 至 130 g/L 之鹼性組份。

本發明電解質浴通常含有濃度在約 0.1 至約 100 g/L 範圍內濃度之鋅陽離子，其中 4 至 30 g/L 濃度較佳。鋅離子可於可溶性形式下存在於本發明電解質浴中，例如氧化鋅、硫酸鋅、碳酸鋅、乙酸鋅、胺基磺酸鋅、氫氧化鋅、或酒石酸鋅。

作為合金金屬，本發明電解質浴可含有約 0.1 至 50 g/L 之金屬離子。適當之合金金屬鹽有氫氧化物、硫酸鹽、碳酸鹽、硫酸銨、胺基磺酸鹽、乙酸鹽、甲酸鹽及鹵化物，較佳為氯化物及溴化物。作為適當之合金金屬，可考慮較佳之鈷、鎳、錳及 / 或鐵。合金金屬於本發明電解質浴中之濃度可於寬幅範圍內改變，且量值係介於 0.01 及 100 g/L 之間。因為不同類型合金需要不同合金含量，以改善抗腐蝕性，故此濃度係視金屬離子而改變。

較佳，本發明電解質浴可含有 0.1 至 50 g/L 鎳離子作為合金金屬。適當之鎳鹽有氫氧化鎳、硫酸鎳、碳酸鎳、硫

酸銨鎳、胺基磺酸鎳、乙酸鎳、甲酸鎳及鎳鹵化物。

較佳具體實施態樣中，電解質浴含有 0.1 至 30 g/L 之量的鋅，及 10 至 120 mg/L 之量的鈷，0.3 至 3 g/L 之量的鎳，10 至 100 g/L 之量的錳及 / 或 10 mg/L 至 30 g/L 之量的鐵。

作為增亮劑，除了式 I 聚合物外，另一方面亦可使用吡啶鎘衍生物，例如菸鹼酸或菸鹼醯胺，如 US 6,652,728 所述。

當本發明電解質浴含有前文提及之附加金屬離子時，適於額外地將錯合劑添加至此等與此等額外金屬離子相容之電解質浴中，以控制沈積電位，且以便使存在之鋅離子共同還原。作為該種錯合劑，以鉗合劑較佳。適當之錯合劑的實例有羥基羧酸鹽，諸如葡萄糖酸鈉，胺基醇，諸如三乙醇胺，聚胺諸如聚伸乙基二胺，胺基羧酸鹽，諸如 EDTA 或 Trilon M、胺基膦酸鹽，諸如胺基-三（亞甲基膦酸），及多價醇，諸如山梨糖醇或蔗糖。錯合劑可個別或以混合物形式包含於本發明電解質浴中，含量較佳為 2 至 200 g/L 範圍內。

再者，本發明電解質浴可含有勻平劑，諸如 3-巰基-1,2,4-三唑及 / 或硫脲。勻平劑之濃度係對應於鋅浴之一般濃度且量為例如 0.01 至 0.50 g/L。本發明電解質浴所用之其他添加劑係為芳族醛或其亞硫酸氫根加合物。

較佳芳族醛有 4-羥基苯甲醛、4-羥基-3-甲氧基-苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、3,4-亞甲基二氧基苯甲醛、2-羥基苯甲醛及其混合物。此等添加劑（其濃度係於 0.005

至 1.0 g/L 範圍中，較佳 0.01 至 0.50 g/L) 以本身已知之方式作為增亮劑。

再者，本發明電解質浴亦可含有作為增亮劑之其他物質，此等基材係選自硫化合物、醛、酮、胺、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯啉酮、蛋白質或鹵代醇與脂族胺、聚胺或雜環性氮化合物之反應產物或其混合物。

而且，本發明電解質浴可附加的含有水軟化劑，使用該等添加劑將本發明電解質對於外來金屬離子（尤其是來自自來水之鈣及鎂）之敏感性降低。該等水軟化劑之實例係 EDTA、矽酸鈉及酒石酸。

本發明電解質浴於約 15°C 至 50°C 範圍內之任何一般溫度下進行完全、平坦且延展性鋅或鋅合金層之沈積，較佳 20°C 至 30°C，尤其是較佳約 25°C。此溫度下，本發明電解質浴安定，且在 0.01 至 10 A/dm²，特佳 0.5 至 4 A/dm² 寬幅電流密度範圍中發揮功用。

如實施例 12 及 13（表 3）所示，當係鹼性鋅鎳沈積時，式 I 聚合物出乎意料的顯示特佳效果。

酸性電解質浴

根據另一具體實施態樣，本發明式 I 化合物之使用係於酸性電沈積浴中進行。

一般酸性鋅浴視方法之種類而定，經常出現焦燒。使用式 I 化合物可克服此項缺點。此係出示於實施例 14 至 22（表 4）。

本發明酸性電解浴含有約 0.2 至 80 g/L，較佳 10 至 50 g/L 濃度之鋅離子。

本發明酸性鋅及鋅合金電解質可含有 50 至 300 g/L 之量的一或多種用以增加電導係數之鹽類，諸如氯化鈉、硫酸鈉、氟化鈉、氯化鉀、氟化鉀、硫酸鉀、氯化銨、氟化銨及 / 或硫酸銨。

在某些情況下，本發明錫-鋅電解質亦可含有一或多種技術界已知之增亮劑。根據一具體實施態樣，電解質浴係含有至少一種其他增亮劑，選自芳族羰基化合物。芳族羰基化合物係作為增亮劑，在寬幅範圍電流密度下賦予最佳勻平及增亮效果。芳族羰基化合物可為芳族醛、乙醯基苯及羰基化合物。

芳族醛之實例係包括苯甲醛、鄰-氯苯甲醛、間-氯苯甲醛、對-氯苯甲醛、鄰-羥基苯甲醛、間-羥基苯甲醛、對-羥基苯甲醛、鄰-胺基苯甲醛、黎芦醛、2,4-二氯苯甲醛、3,4-二氯苯甲醛、3,5-二氯苯甲醛、2,6-二氯苯甲醛、苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、肉桂醛、茴香醛、1-萘醛、2-萘醛、2-甲氧基-1-萘醛、2-羥基-1-萘醛、2-乙氧基-1-萘醛、4-甲氧基-1-萘醛、4-乙氧基-1-萘醛及 4-羥基-1-萘醛。在某些化合物之情況下，提供某些化合物、萘醛與苯甲醛之組合物，例如 1-萘醛及 2,6-二氯苯甲醛，於基材上之優異沈積。其他羰基化合物之實例係包括芳族醛及酮，諸如亞苄基丙酮、香豆素、乙醯基苯、丙醯基苯及 3-甲氧基苯乙醯基苯。其他羰基化合物係包括亞糠基丙酮、3-

吡啶甲醛及噻吩甲醛。針對本發明電解質浴中含羰基化合物使用之芳族醛的量係最高達約 2 g/L 電解質浴，較佳約 0.005 至約 2 g/L 電解質浴。通常將增亮劑以亞硫酸氫根加成產物之形式添加至電鍍浴中。

再者，脂族醛及前述芳族醛之混合物及萘醛與苯甲醛之混合物亦適於使用。適當組合物之實例係包括下列者：酸醛與 4-甲氧基-1-萘醛之混合物、甲醛、1-萘醛與 2,6-二氯苯甲醛之混合物等。

其他適當之含羰基增亮劑化合物係包括芳族羧酸及其鹽，諸如苯甲酸、苯甲酸钠、水楊酸钠及菸鹼酸。

本發明酸性鋅及鋅合金浴之 pH 值係介於 2 至 7 之間，較佳 4 至 6。

本發明電解質浴於約 15°C 至 60°C 範圍內之各個一般溫度下進行完全、平坦且延展性鋅或鋅合金層之沈積，較佳 20°C 至 45°C，尤其是較佳約 25°C 至 40°C。在此等溫度下，本發明電解質浴安定且在寬幅電流密度範圍 0.01 至 20 A/dm²，較佳 0.1 至 15 A/dm²，且尤佳係 0.1 至 10 A/dm² 有效。

作為適當之合金金屬，可考慮較佳之鈷、鎳、錳、錫及 / 或鐵。合金金屬於本發明電解質浴中之濃度可於寬幅範圍內改變，且量值較佳係 0.01 至 300 g/L。由於不同合金類型需要不同含量之合金，故例如為了改善耐腐蝕性，濃度視金屬離子而改變。

較佳，本發明酸性鋅鎳浴含有作為合金金屬之約 0.1

至 110 g/L，較佳 1 至 35 g/L 的鎳離子。適當之鎳鹽有硫酸鎳、碳酸鎳、硫酸銨鎳、胺基磺酸鎳、乙酸鎳、甲酸鎳及鎳鹵化物。

較佳，本發明酸性鋅鈷浴含有約 0.01 至 10 g/L 之作為合金金屬之鈷離子。若為酸性鋅鐵電解質，則本發明電解質含有 10 至 60 g/L 之鐵離子。適當之鹽有硫酸鐵、甲磺酸鐵、硫酸銨鐵、胺基磺酸鐵、乙酸鐵、甲酸鐵及鐵鹵化物。

較佳具體實施態樣中，電解質浴含有 0.1 至 30 g/L 之量的鋅，及 10 mg 至 120 mg/L 之量的鈷，0.3 至 3 g/L 之量的鎳，10 至 100 g/L 之量的錳及 / 或 10 mg/L 至 30 g/L 之量的鐵。

而且，本發明式 I 聚合物可使用於酸性錫-鋅合金浴。通常，本發明錫-鋅合金浴含有 0.1 至 10 g/L，尤佳 0.2 至 6 g/L 之式 I 聚合物。

本發明錫-鋅電解質浴較佳係含有濃度約 1 g/L 至約 100 g/L 之錫 (II) 離子及濃度約 0.2 至 80 g/L 之鋅離子。

根據另一具體實施態樣，電解質浴含有約 5 g/L 至 40 g/L 之錫 (II) 離子及約 5 至約 50 g/L 之鋅離子。藉由本發明整體書面描述，可組合及改變該範圍及比例限制。

錫 (II) 離子可存在為可溶性鹽形式，諸如硫酸錫 (II)、甲磺酸錫 (II)、氯化錫 (II)、氟化錫 (II)、胺基磺酸錫 (II)、乙酸錫 (II)、氧化錫 (II) 等。鋅離子可於硫酸鋅、甲磺酸鋅、胺基磺酸鋅、氯化鋅、氟化鋅、乙酸鋅、四氟硼酸鋅等形式存在於浴中。根據具體實施

態樣，錫（II）離子及鋅離子係以氯化物鹽形式存在。

錫-鋅合金沈積之組成物係包括0至100 wt.-%之錫，較佳20至60 wt.-%之錫，尤佳係30至50 wt.-%之錫。

錫-鋅合金電解質可含有50至300 g/L之量的一或多種用以增加電導係數之鹽類，諸如氯化鈉、硫酸鈉、氟化鈉、氯化鉀、氟化鉀、硫酸鉀、氯化銨、氟化銨及/或硫酸銨。

根據一具體實施態樣，增加電導係數之鹽係為氯化物，且錫（II）及鋅鹽係氯化錫（II）及氯化鋅。

當本發明電解質浴含有前文提及之附加金屬離子時，適於額外地將錯合劑添加至此等與此等額外金屬離子相容之電解質浴中，以控制沈積電位，且以便使存在之鋅離子共同還原。作為該種錯合劑，以鉗合劑較佳。適當之錯合劑的實例有羥基羧酸鹽，諸如葡萄糖酸鈉，胺基醇，諸如三乙醇胺，聚胺諸如聚伸乙基二胺，胺基羧酸鹽，諸如EDTA或Trilon M、胺基磷酸鹽，諸如胺基-三（亞甲基膦酸），及多價醇，諸如山梨糖醇或蔗糖。錯合劑可個別或以混合物形式包含於本發明電解質浴中，含量較佳為2至200 g/L範圍內。

本發明電解質浴之用途

本發明電解質浴可使用於大型零件，例如滾筒式電沈積方法，且用於以架式電鍍方法沈積於較大之工件上。此情況下，使用可為可溶之陽極，諸如鋅陽極，其同時作為

鋅離子來源，以取代藉由位於陽極處之鋅溶解而沈積於陰極上之鋅。就合金沈積而言，可使用合金陽極或合金金屬之陽極，及/或個別皆係由錫及合金金屬構成之兩陽極。

另一方面，可使用不可溶之陽極（例如電鍍之鈦混合氧化物），此情況下，當係合金沈積時，需再次添加被抽離之鋅離子及/或其他金屬離子，例如使用鋅溶解槽。

沈積方法可於注射空氣下、移動或不移動物件下操作，而所得塗層不會有任何缺點。為避免或減少（個別）所包括之添加劑的氧化，可個別使用分離電極間隔或使用膜陽極操作。

作為電源，使用一般DC轉換器或脈衝轉換器。

本發明尤其是包含以下具體實施態樣：

（1）如申請專利範圍第1項之用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴。

（2）如段落（1）之電解質浴，其中該電解質浴係為鹼性浴。

（3）如段落（2）之電解質浴，其中該電解質浴含有一或多種濃度為0.01至50 g/L之式I聚合物，較佳0.25至10 g/L。

（4）如段落（1）之電解質浴，其中該鋅源係為氧化鋅。

（5）如段落（1）至（4）中任一段落之電解質浴，其中該鋅離子濃度係為0.1至100 g/L，尤佳係4至30 g/L。

(6) 如段落(2)及(3)中任一段落之電解質浴，其中該電解質浴含有經季鹼化吡啶鎘化合物作為增亮劑，其可由烷基化或個別的與丙烷及丁烷磺內酯與菸鹼酸或菸鹼醯胺衍生物反應而製備，濃度為0.005至0.5 g/L，尤佳係0.01至0.3 g/L。

(7) 如段落(1)及(6)中任一段落之電解質浴，其中該電解質浴含有濃度為0.005至1 g/L，較佳0.01至0.50 g/L之芳族醛或其亞硫酸氫根加合物。

(8) 如段落(1)及(7)中任一段落之電解質浴，其中該電解質浴係為鹼性電解質浴，且含有其他金屬離子鈷、鎳、鐵及/或錳。

(9) 如段落(8)之電解質浴，其中鋅存在濃度係0.1至30 g/L，鈷之存在濃度係10至120 mg/L，鎳存在濃度係0.3至3 g/L，錳存在濃度係10至100 g/L，且鐵存在濃度為10 mg/L至30 g/L。

(10) 如段落(2)、(3)、(6)、(8)或(9)之電解質浴，其中該電解質浴係含有鹼金屬氫氧化物，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鋰及/或氫氧化鉀。

(11) 如段落(10)之電解質浴，其中該鹼金屬氫氧化物存在濃度係80至250 g/L。

(12) 如段落(1)至(11)中任一段之電解質浴，其中該電解質浴含有錯合劑或水軟化劑。

(13) 如段落(12)之電解質浴，其中該電解質浴含有鉗合劑作為錯合劑。

(14) 如段落(13)之電解質浴，其中該鉗合劑係選自羥基羧酸鹽、胺基醇、聚胺、胺基羧酸鹽、胺基磷酸鹽及多價醇或其混合物。

(15) 如段落(13)或(14)中任一段之電解質浴，其中該鉗合劑存在濃度係2至200 g/L。

(16) 如段落(1)之電解質浴，其中該電解質浴係為弱酸性含銨電解質浴。

(17) 如段落(16)之電解質浴，其中該電解質浴含有濃度為0.001至10 g/L之式I聚合物，較佳0.2至6 g/L。

(18) 如段落(16)及(17)中任一段落之電解質浴，其中該電解質浴含有其他金屬離子鈷、鎳、鐵、錫、銅及/或錳或其混合物。

(19) 如段落(18)之電解質浴，其中鋅存在濃度係0.1至30 g/L，鈷濃度為10至120 mg/L，鎳濃度為0.3至3 g/L，錳濃度為10至100 g/L，錫濃度為1 g/L至100 g/L且鐵存在濃度係100 mg/L至30 g/L。

(20) 如段落(16)至(19)中任一段之電解質浴，其中該電解質浴之pH值係介於2及7之間，較佳係介於4及6之間。

(21) 如段落(16)至(20)中任一段之電解質浴，其中該電解質浴含有芳族羰基及/或 α,β -不飽和羰基化合物，濃度為0.001至2 g/L，較佳0.1至2 g/L。

(22) 如段落(21)之電解質浴，其中該電解質浴含有作為羰基化合物之苯甲醛、鄰-氯苯甲醛、間-氯苯甲

醛、對-氯苯甲醛、鄰-羥基苯甲醛、間-羥基苯甲醛、對-羥基苯甲醛、鄰-胺基苯甲醛、verataldehyd、2,4-二氯苯甲醛、3,4-二氯苯甲醛、3,5-二氯苯甲醛、2,6-二氯苯甲醛、苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、肉桂醛、茴香醛、1-萘醛、2-萘醛、2-甲氧基-1-萘醛、2-羥基-1-萘醛、2-乙氧基-1-萘醛、4-甲氧基-1-萘醛、4-乙氧基-1-萘醛、4-羥基-1-萘醛、二亞苳基丙酮、苯內酯、香豆素、乙醯基苯、丙醯基苯、3-甲氧基苯乙醯基苯、亞糠基丙酮、3-吡啶甲醛、噻吩甲醛、肉桂酸、苯甲酸、菸鹼酸、水楊酸或菸鹼二甲酸或其混合物。

(23) 如段落(16)至(22)中任一段之電解質浴，其中該電解質浴含有錯合劑。

(24) 如段落(23)之電解質浴，其中錯合劑係選自羥基羧酸鹽、胺基醇、聚胺、胺基羧酸鹽、胺基膦酸鹽及多元醇以及其混合物。

(25) 如段落(16)至(24)中任一段之電解質浴，其中該電解質浴含有一或多種用以增加電導係數之鹽類，諸如氯化鈉、硫酸鈉、氟化鈉、氯化鉀、氟化鉀、硫酸鉀、氯化銨、氟化銨及/或硫酸銨。

(26) 如段落(25)之電解質浴，其中該電解質浴含有濃度為50至300 g/L之用以增加電導係數的鹽類。

(27) 一種用以電沈積明亮且平坦之鋅或鋅合金塗層的方法，其包含將待塗覆之基材浸入如段落(1)至(26)中任一段之電解質浴中的步驟。

(28) 如段落(27)之電解質浴，其中該浴係於0.01至20 A/dm²，較佳0.1至15 A/dm²，尤佳係0.01至10 A/dm²電流密度下操作。

(29) 如段落(27)或(28)中任一段之方法，其中該浴係於15至50℃，較佳20℃至45℃，尤佳係25℃至40℃之溫度下操作。

(30) 如段落(27)至(29)中任一段之方法，其中該塗層係使用滾筒式電鍍方法沈積於導電性基材上。

(31) 如段落(27)至(29)中任一段之方法，其中該塗層係使用架式電鍍方法沈積於導電性基材上。

(32) 如段落(27)至(31)中任一段之方法，其中將鋅塗層沈積於基材上。

(33) 如段落(27)至(31)中任一段之方法，其中將鋅合金塗層沈積於基材上。

(34) 如段落(33)之方法，其中以選自鈷、鎳、錳、錫、銅及/或鐵之一或多種金屬將鋅合金塗層塗覆於基材上。

【實施方式】

以下實施例係用以闡釋本發明；然而，本發明不受限於此等實施例。

製備實施例1

N,N'-雙[2-(二甲基胺基)乙基]脲

676.43 mL (5.883 mol) 之 N,N'-二甲基胺基乙基胺及 174.50 g (2.905 mol) 之脲懸浮且於溶離鉍下緩緩加熱至回流。開始時之沸騰溫度係於 106°C 且在 6 小時內增至 160°C。氣體形成終止後，將反應混合物冷卻至室溫且粗產物於高度真空中蒸餾 (150°C , 0.02 mbar) 。

得到 557.16 g 無色固體 (94.81% 之理論值) 。

製備實施例 2

N,N'-雙 [3 - (二甲基胺基) 丙基] 脲

於雙殼型反應器中，將 3.527 kg (58.72 mol) 脲懸浮於 14.963 L (118.91 mol) 之 N,N-二甲基胺基丙基胺中。之後，反應混合物於一小時內加熱至 110 至 115°C，於該時間點開始反應。所形成之氨使用注射弱氮流而沖出。在 6 小時期間將反應溫度固定地增加至 160°C 之終端溫度，且保持五小時直至回流終止。之後，將反應混合物冷卻至 80°C，緩緩施加真空，直至達到 38 mbar 之結束壓力。

得到 13.406 kg 透明黏稠液體 (99.10% 之理論值) 。

製備實施例 3

N,N'-雙 [3 - (二甲基胺基) 丙基] 胍

在 2 L 三頸攪拌裝置中，250 g (2.617 mol) 之鹽酸胍在氮氛圍下於形成玻璃透明熔融物質下加熱至 190°C。之後，於 185°C 以 90 分鐘逐滴添加 200 mL (1.57346 mol) N,N'-二甲基胺基丙基胺。添加完成後，冷卻至室溫。之

後，再次將反應混合物加熱至185°C，在8小時內連續添加另外600 mL (4.720 mol) 之N,N'-二甲基胺基丙基胺。添加完成後，反應溫度降至160°C，反應混合物劇烈沸騰。快速逐滴添加274.45 mL (2.159 mol) 之N,N'-二甲基胺基丙基胺，反應混合物於150°C攪拌另外30分鐘。之後，將反應混合物冷卻至室溫，添加氫氧化鈉溶液 (30 wt.-%) (438 g (10.96 mol) 之氫氧化鈉溶於1022 g水中) 且攪拌30分鐘。分離上層有機層且丟棄下層。於150°C及12 mbar下移除殘留於有機層中之揮發性組份，於150°C下過濾殘留物。冷卻至室溫後，形成354.45 g黃橙色油 (59.05%之理論值)。

製備實施例 4

N,N'-雙[2-(二甲基胺基)乙基]雙胍

17.9 g (0.144 mol) 之N,N'-二甲基胺基乙基胺鹽酸鹽懸浮於30 mL丁醇中，添加12.8 g (0.144 mol) 之二氰胺化鈉，反應混合物加熱至回流歷經20小時。之後，反應混合物以乙酸乙酯稀釋且過濾沉澱之固體。於真空中移除過量溶劑。形成之固體再次懸浮於100 mL丁醇中，添加11.92 g (135.25 mmol) 之N,N'-二甲基胺基乙基胺及32.29 g (326.96 mmol) 之濃鹽酸 (37 wt.-%)，反應再次於回流下加熱30小時。反應完成之後，添加60 mL甲醇，反應混合物於室溫攪拌另外20小時。之後，反應混合物使用43.58 g (326.95 mmol) 之30%氫氧化鈉溶液中中和。於真空中移除

過量溶劑，殘留物懸浮於二甲基甲醯胺中，分離沉澱之氯化鈉。之後，於真空中餾除二甲基甲醯胺且於真空中在 100°C 下乾燥。

形成 30.03 g 之白色固體（ 91.2% 之理論值）。

製備實施例 5

N,N' -雙[3-(二甲基氨基)丙基]-琥珀醯胺

49.285 g (0.3021 mol) 之琥珀酸二氯化物溶於 50 mL 二乙醚中，於冰冷卻下在最高 10°C 下以2小時添加由 76.80 mL (0.6042 mol) 之 N,N' -二甲基氨基丙基胺及 84.60 mL (0.6042 mol) 之三乙基胺於 450 mL 二乙醚中組成之乙醚溶液。完成添加之後，反應混合物於室溫攪拌一小時。之後，添加 200 mL 之二氯甲烷，反應混合物於回流下加熱一小時。之後，反應冷卻至室溫，於真空中移除過量溶劑。於固體殘留物中，添加 32.02 g (0.3021 mol) 之碳酸鈉及 500 mL 水，攪拌30分鐘且移除水。固體殘留物再次懸浮於 200 mL 中，過濾反應混合物。於濾液中添加 10 g 活性碳，攪拌30分鐘，過濾且於真空中移除過量乙醇。所形成之殘留物以乙酸乙酯沸煮出來兩次，丟棄不可溶之沉澱物。在組合之乙酸乙酯餾分中，添加 10 g 活性碳，於回流下加熱至10分鐘，之後趁熱過濾。餾除過量乙酸乙酯，殘留物於 300 mL 二乙醚中攪拌10分鐘。之後，濾出固體且於真空中乾燥。

得到 39.08 g 之淡棕色固體（ 45.16% 之理論值）。

製備實施例 6

具有式 II 單體 A，其中 R1、R2、R5、R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₂ 且 X=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=4：3 之聚合物

將 20.0 g (0.099 mol) 之 N,N'-雙 [2-(二甲基胺基)乙基]脲溶於 34.33 g 水中。之後，添加 12.01 mL (0.0743 mol) 之 1,2-雙 (2-氯乙氧基) 乙烷，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

製備實施例 7

製備實施例 6 之聚合物，酸化至 pH 2

34.33 g (50 wt-%) 之製備實施例 6 聚合物水溶液使用 2.35 mL 鹽酸 (37 wt.-%) 將 pH 值調至 2。

製備實施例 8

具有式 II 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₂ 且 X=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=4：3 之聚合物

將 20.0 g (0.099 mol) 之 N,N'-雙 [2-(二甲基胺基)乙基]脲溶於 30.62 g 水中。之後，添加 8.71 mL (0.0743 mol) 之雙-(2-氯乙基)醚，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

製備實施例 9

製備實施例 8 之聚合物，酸化至 pH 2

30.62 g (50 wt-%) 之製備實施例 8 聚合物水溶液使用 2.52 mL 鹽酸 (37 wt.-%) 將 pH 值調至 2。

製備實施例 10

具有式 II 單體 A，其中 R1, R2, R5, R6 = 甲基，R3, R4 = (CH₂)₃ 且 X = O 及單體 B，其中 X = Cl, Y = Br, R9 = (CH₂)₃；莫耳比 A : B = 4 : 3 之聚合物

50.0 g (0.2171 mol) 之 N,N'-雙 [3- (二甲基胺基) 丙基] 脲溶於 75.86 g 之水中。之後，添加 16.26 mL (0.1628 mol) 之 1-溴-3-氯-丙烷，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。所得聚合物使用 2.74 mL 鹽酸 (37 wt.-%) 調整至 pH 值 2.5。

製備實施例 11

具有式 II 單體 A，其中 R1, R2, R5, R6 = 甲基，R3, R4 = (CH₂)₃ 且 X = O 及單體 B，其中 X = Cl, Y = Br, R9 = (CH₂)₃；莫耳比 A : B = 5 : 4 之聚合物

將 50.0 g (0.2171 mol) 之 N,N'-雙 [3- (二甲基胺基) 丙基] 脲溶於 77.90 g 水中。之後，添加 17.44 mL (0.1737 mol) 之 1-溴-3-氯-丙烷，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。所得聚合物使用 1.94 mL 鹽酸 (37 wt.-%) 調整至 pH 值 2.5。

製備實施例 12

具有式 II 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₃且 X=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=4：3 之聚合物

將 289.74 g (1.2578 mol) 之 N,N'-雙 [3- (二甲基胺基) 丙基] 脲溶於 423.29 g 水中。之後，添加 111.69 mL (0.9433 mol) 之雙 - (2-氯乙基) 醚，反應混合物於 80°C 加熱 3 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

製備實施例 13

製備實施例 12 之聚合物，酸化至 pH 2

30.62 g (50 wt-%) 之製備實施例 12 聚合物水溶液使用 2.52 mL 鹽酸 (37 wt.-%) 將 pH 值調至 2。

製備實施例 14

具有式 II 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₃且 X=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=5：4 之聚合物

將 15.95 g (0.0693 mol) 之 N,N'-雙 [3- (二甲基胺基) 丙基] 脲溶於 23.79 g 水中。之後，添加 6.49 mL (0.0554 mol) 之雙 - (2-氯乙基) 醚，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

製備實施例 15

具有式 II 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₃且 X=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=10：9 之聚合物

將 14.18 g (0.0616 mol) 之 N,N'-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲溶於 22.02 g 水中。之後，添加 6.56 mL (0.0554 mol) 之雙-(2-氯乙基)醚，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

製備實施例 16

具有式 II 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₃且 X=NH，單體 B1，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂ 及單體 B2，其中 X，Y=Cl，R9=CH₂CHOHCH₂；莫耳比 A：B1：B2=4：2：1 之聚合物

將 50 g (0.218 mol) 之 N,N'-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲溶於 65.59 g 水中。之後，添加 12.79 mL (0.109 mol) 之雙-(2-氯乙基)醚，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。反應完成後，反應混合物冷卻至室溫且使用 2.8 g 之水調成 50% 寡聚物水溶液。於此寡聚物溶液中添加 5.25 mL (0.0545 mol) 之 1,3-二氯-2-丙醇，反應混合物再次加熱至 80°C 歷經 4 小時。形成聚合物水溶液。

製備實施例 17

製備實施例 16 之聚合物，酸化至 pH 2

13.629 g (50 wt-%) 之製備實施例 16 聚合物水溶液使

用 2.5 mL 鹽酸 (37 wt.-%) 將 pH 值調至 2。

製備實施例 18

具有式 IV 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₃，R8=(CH₂)₂且 X，Y=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=4：3 之聚合物

5 g (17.5 mmol) 之 N,N'-雙 [3- (二甲基胺基) 丙基]-琥珀醯胺溶於 7 g 水中，且添加 1.87 g (13.1 mmol) 之雙 - (2-氯乙基) - 醚。之後，反應混合物加熱至回流歷經 12 小時。形成聚合物水溶液。

製備實施例 19

具有式 III 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基；R3，R4=(CH₂)₂且 X，Y=NH 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=4：3 之聚合物

0.9 g (3.68 mmol) 之 N,N'-雙 [2- (二甲基胺基) 乙基] 雙胍溶於 10 mL 水中且添加 0.39 g (2.76 mmol) 之雙 - (2-氯乙基) 醚。之後，反應混合物加熱至回流歷經 24 小時。形成聚合物水溶液。

製備實施例 20

具有式 II 單體 A，其中 R1，R2，R5，R6=甲基，R3，R4=(CH₂)₃且 X=O 及單體 B，其中 X，Y=Cl，R9=(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A：B=2：1 之聚合物

100 g (0.434 mol) 之 N,N'-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲溶於 131.35 g 之水中。之後，添加 25.72 mL (0.217 mol) 之雙-(2-氯乙基)醚，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。反應完成後，反應混合物冷卻至室溫。得到寡聚物水溶液。

製備實施例 21

製備實施例 20 之寡聚物，酸化至 pH 2

於 50 g 製備實施例 20 製備之寡聚物溶液 (50 wt.-%) 中添加濃鹽酸，直至達到 pH 值 2。

製備實施例 22

具有式 II 單體 A，其中 R1, R2, R5, R6 = 甲基，R3, R4 = (CH₂)₃ 且 X = O 及單體 B，其中 X = Cl, Y = Br, R9 = (CH₂)₃；莫耳比 A : B = 2 : 1 之聚合物

將 50.0 g (0.2171 mol) 之 N,N'-雙[3-(二甲基胺基)丙基]脲溶於 66.91 g 水中。之後，添加 17.26 mL (0.1086 mol) 之 1-溴-3-氯-丙烷，反應混合物於 80°C 加熱 16 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

製備實施例 23

具有式 II 單體 A，其中 R1, R2, R5, R6 = 甲基，R3, R4 = (CH₂)₃ 且 X = O 及單體 B，其中 X, Y = Cl；R9 = (CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂；莫耳比 A : B = 4 : 3 之聚合物

將 10.0 g (0.0436 mol) 之 N,N'-雙 [3- (二甲基胺基) 丙基] 脲溶於 16.31 g 水中。之後，添加 5.29 mL (0.0327 mol) 之 1,2-雙 (2-氯乙氧基) 乙烷，反應混合物於 80°C 加熱 4 小時。冷卻後，得到聚合物水溶液。

對含有製備實施例 6 至 23 所製備聚合物作為添加劑之電解質浴施以下述試驗方法。

● 應用例 1 至 11-鹼性電解質

所使用方法

(a) 快速氣泡試驗

為評估氣泡形成，使用依循 EP 1 114 206 B1 之氣泡試驗。該氣泡試驗中，使用以下鹼性電解質：

15.6 g/L 鋅

127 g/L NaOH

15 mL/L Protolux Modifier 2xTM conc. (Atotech Deutschland GmbH)

4 mL/L Protolux 3000 AdditiveTM (Atotech Deutschland GmbH)

0.66 g/L 個別為製備實施例 6 至 17 之聚合物或對照聚合物 (固體形式)

10 mg/L 氯化 1-苄基-3-胺甲醯基吡啶鎂

(b) 層厚分布試驗

使用以下鹼性電解質：

15.6 g/L 鋅

127 g/L	NaOH
15 mL/L	Protolux Modifier 2x TM conc. (Atotech Deutschland GmbH)
4 mL/L	Protolux 3000 Additive TM (Atotech Deutschland GmbH)
0.66 g/L	個別為製備實施例 6 至 17 之聚合物或對 照聚合物 (固體形式)
10 mg/L	氯化 1-苄基 -3-胺甲醯基吡啶鎂

將 250 mL 溶液填入 Hull 構件中。以鋅陽極作為陽極。陰極片於 1 A 室溫下塗覆 15 分鐘。完成塗覆後，潤洗薄片，於硝酸 (0.3 vol.-%) 中增亮 10 秒，再次潤洗，於加壓空氣中乾燥。層厚之測量係於距離底部邊緣 3 cm 且距左右邊緣 2.5 cm 處之兩點上，在高電流密度 (2.8 A/dm², HCD) 及低電流密度 (0.5 A/dm², LCD) 下執行。於個別位置在四個點上使用 XRF 測量，以使測量誤差儘可能保持低值。層厚分布係對應於在高 (HCD) 及低電流密度 (LCD) 下測量之層厚值的比例，即層厚 = HCD/LCD。所得結果係統整列於表 1 及 2 中。

表1：應用例1至9

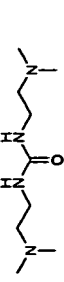
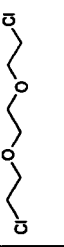
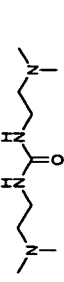
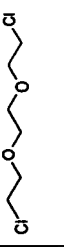
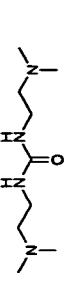

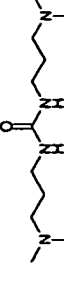

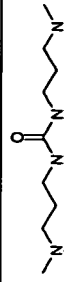

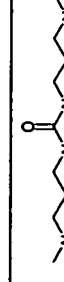

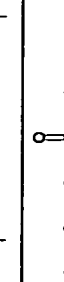
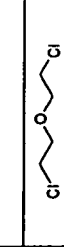
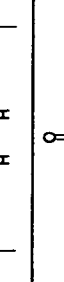
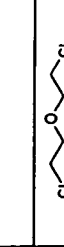
Ex.	所列製備 實施例之 聚合物	單體 A	單體 B	A : B	添加 HCl	pH	HCD (μm)	LCD (μm)	HCD / LCD	焦燒	氣泡	亮度
1	6			4 : 3	無	10	6.9	3.5	2.0	極強	無	++
2	7			4 : 3	有	2	6.3	4.5	1.5	極少	無	++
3	8			4 : 3	無	10	7.7	3.9	1.8	極少	無	++
4	10			4 : 3	有	2.5	5.4	2.8	1.9	無	無	++
5	11			5 : 4	有	2.0	4.5	3.3	1.36	無	無	++
6	12			4 : 3	無	10	4.7	3.3	1.4	無	無	++
7	14			5 : 4	無	10	4.6	3.2	1.44	無	無	++
8	15			10 : 9	無	10	4.7	3.4	1.38	無	無	++
9	對照實驗：使用EP 1 114 206 B1製備實施例2.2之聚合物				有	2.5	7.8	2.6	2.6	強	有	+

表2：應用例9至11

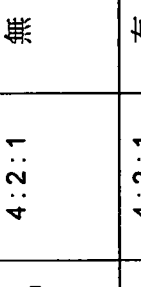




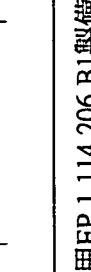
Ex.	所列製備 實施例之 聚合物	單體 A	單體 B1	單體 B2	A1 : B1 : B2	添加 HCl	pH	HCD (μm)	LCD (μm)	HCD/ LCD	焦燒	氣泡	亮度
10	16				4 : 2 : 1	無	12	6.1	3.0	2.0	無	無	++
11	17				4 : 2 : 1	有	2.0	6.0	3.7	1.6	無	無	+++
9	對照實驗：使用EP 1 114 206 B1製備實施例2.2之聚合物												

表 1 顯示相對於本發明電解質用以沈積鋅層之層厚（且因而所致之電流效率）、亮度、焦燒及層厚分布。如表 1 所示，使用式 I 聚合物作為電鍍浴中添加劑，導致較佳之層厚分布。層厚分布係為鋅層在高電流密度範圍（HCD）之層厚相對於在低電流密度範圍（LCD）之層厚的比例。該值為 2.6 之比例在實施例 9（先前技術）最差，而使用本發明添加劑時之量值係介於 1.38（實施例 8）及 2.0（實施例 1）之間。再者，在高電流密度範圍中可在市售微晶劑（實施例 9）觀察到之焦燒個別較弱或不再存在。視所使用之二鹵化物的極性而定，聚合物必需或可能（個別的）不具有較高度聚合程度。

出乎意料的發現沈積結果會明顯受影響，或藉由添加其他鹵離子等效物（其可更佳地藉將來源聚合物酸化而添加）以標的方式改變。因此，由實施例 1 及 2 可見到藉由添加鹽酸（每當量聚合物約 2 當量）一方面減少電解質分布，另一方面，降低焦燒傾向。因此，藉由添加鹵化物，尤其可達成在低電流密度中之電流效率。在低電流密度範圍中電流效率遠較為高，引發對於滾筒電沈積之應用的興趣。鹵離子可為對應之無機酸形式，或藉由使用對應之烷基鹵將末端三級胺基官能性季鹼化，或藉由添加鹼金屬、鹼土金屬、鋅或銨鹵化物。此情況下，就銨鹵化物而言，除未經取代銨鹵化物外，亦可使用烷基銨鹵化物，諸如氯化四烷基銨或銨鹽，例如 US 3,960,677 所述。

如表 2 中所見，藉由使用混合聚合物，可在同時改善

分布下得到更明亮之鋅沈積。此情況下，藉由添加其他鹵離子（例如藉由添加鹽酸），亦可一方面改善分布，另一方面達到亮度之改善。

應用例 12 及 13 - 鹼性鋅 - 鎳電解質

所使用方法

(c) 層厚分布試驗

使用以下鹼性電解質：

10 g/L	鋅
2 g/L	鎳
80 g/L	三乙醇胺
36 g/L	四伸乙基戊胺
0.66 g/L	個別為製備實施例 6 至 17 之添加劑或對照聚合物（固體物質形式）
60 mg/L	1-苄基-3-羧基-吡啶鎂-氯化物

將 250 mL 溶液填入 Hull 構件中。以鋅陽極作為陽極。陰極片於 1 A 室溫下塗覆 15 分鐘。完成塗覆後，潤洗薄片，於硝酸（0.3 vol.-%）中增亮 10 秒，再次潤洗，於加壓空氣中乾燥。層厚之測量係於距離底部邊緣 3 cm 且距左右邊緣 2.5 cm 處之兩點上，在高電流密度（ 2.8 A/dm^2 , HCD）及低電流密度（ 0.5 A/dm^2 , LCD）下執行。於個別位置在四個點上使用 XRF 測量，以使測量誤差儘可能保持低值。層厚分布係對應於在高（HCD）及低電流密度（LCD）下測量之層厚值的比例，即層厚分布 = HCD/LCD。所得結

果列示於表 3。

表3：應用例12及13

Ex.	聚合物	HCD (μm)	LCD (μm)	Ni 檢測 [%] HCD	Ni 檢測 [%] LCD	亮度	觀察
12	應用例13 聚合物	8.64	3.3	10.7	10.1	+++	整體亮度
13	對照例，使用 Mirapol WT™ (根據 US 5,435,898; col. 3, l. 17 起)	8.64	3.0	11.2	9.4	++	於極低電流 密度下無 光澤沈積

表 3 強調本發明電解質組成物對於鋅-鎳沈積之影響。如表 3 可見，可在整個電流密度範圍中得到明亮且均勻之沈積。使用已知聚合物 Mirapol WT™ (實施例 13)，僅能於中電流密度範圍中得到均勻光澤層。

應用例 14 至 22-酸性鋅電解質

所使用方法

(d) 光學性質之試驗

使用以下鹼性電解質：

58 g/L	氯化鋅
180 g/L	氯化銨
3.3 g/L	苯甲酸鈉
2.6 g/L	乙氧基化 α -萘酚 (分子量約 670 g/mol)
2.65 g/L	磺酸烷基萘鈉
1.24 g/L	鹽酸 (33%)
2.0 g/L	個別為聚合物或對照聚合物，根據表 4 (50%溶液形式)

0.5 g/L 氯苯甲醛

用以將 pH 值調至 5 至 7 的氨 (30%)

將 250 mL 溶液填入 Hull 構件中。以鋅陽極作為陽極。陰極片於 1 A 室溫下塗覆 15 分鐘。完成塗覆後，潤洗薄片，於硝酸 (0.3 vol.-%) 中增亮 10 秒，再次潤洗，於加壓空氣中乾燥。目測評估薄片之光學性質。所得結果列示於表 4。

表4：應用例14至22

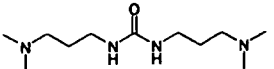
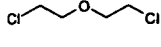
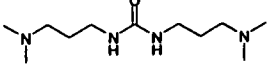
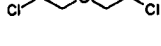
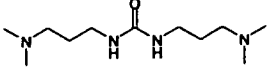
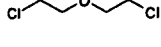
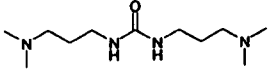
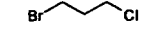
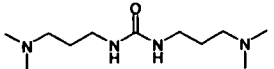
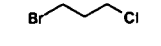
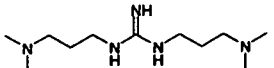
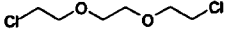
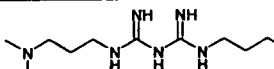
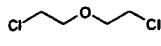
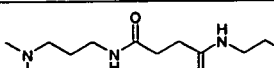
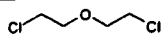
Ex.	單體 A	單體 B	A : B	添加 HCl	pH	亮度	混濁度	焦燒
14			2 : 1	無	12	++	-	極少
15			2 : 1	有	2.0	++++	-	極少
16			4 : 3	有	2.0	+++	-	極少
17			2 : 1	有	2.0	+++	-	極少
18			5 : 4	無	12	+++	-	極少
19			4 : 3	無	12	++++	-	無
20			4 : 3	無	12	+++	-	極少
21			4 : 3	無	12	+++	-	極少
22	對照例，使用 Mirapol WT™ (根據 US 5,435,898 ; col. 3, l. 17 起)					++	存在	極強

表 4 強調藉由式 I 化合物，可避免經常出現於習用酸性鋅浴之焦燒。如表 4 可見，使用式 I 聚合物，自弱酸性含銨浴，可製得較使用市售聚合物更有光澤之鋅沈積。藉由添

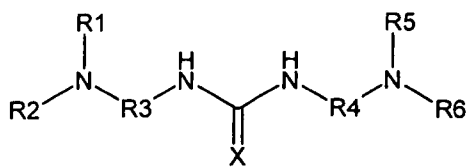
加鹵化物，例如鹽酸形式，可改善該層（參照實施例 14 及 15：使用含氯化物之實施例 15 組成物有較高光澤）。

七、申請專利範圍：

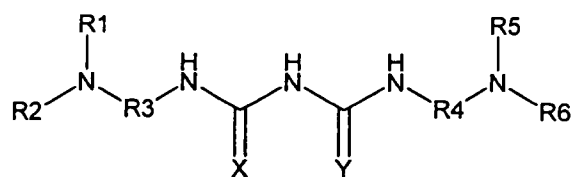
1. 一種用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴，其中該電解質浴含有下式 I 聚合物



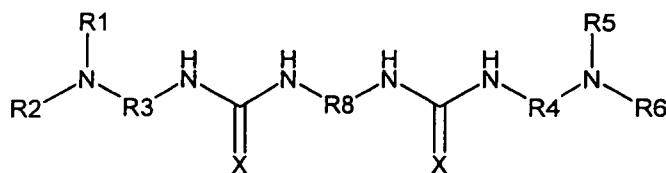
其中 A 係表示自下式 II 至 VII 中之一種二胺基化合物衍生的單元



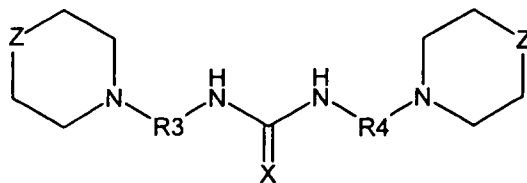
式 II



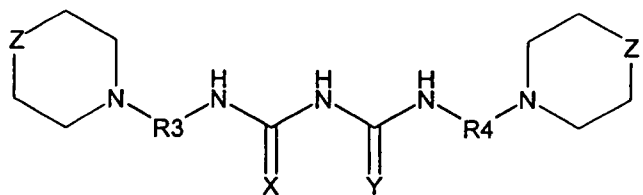
式 III



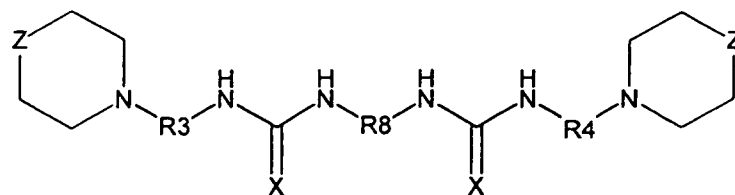
式 IV



式 V



式 VI



式 VII

其中

X 及 Y 各可相同或相異且係表示 O 或 NR，其中 R 係代表 H 或 C₁-C₆-烷基，

Z 各可相同或相異且係表示 O 或 S，

R1、R2、R5及R6各可相同或相異且係表示具有1至10個碳原子之經取代或未經取代烴殘基，且

R3、R4、R8各可相同或相異且係表示 $(\text{CH}_2)_p$ ，其中p係代表2至12之整數，或表示 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基團，其中n係介於1及40之間，

其中L係代表二價殘基，其係選自下列所組成之群組

:

$-(\text{CH}_2)_p-$ ，其中p係介於1及12之間，

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 及 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_q-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中q係介於1及40之間；

其中該單一單元A可相同或相異，

其中該單一單元L可相同或相異，

其中n係表示整數且 $n > 0$ ，且

其中該聚合物鏈兩端皆具有單元A。

2.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中R1、R2、R5及R6各可相同或相異且係表示甲基、乙基、羥基乙基或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ ，其中y係介於0及4之間。

3.如申請專利範圍第1或2項之電解質浴，其中R3、R4、R8各可相同或相異且係表示伸乙基、伸丙基、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 基團。

4.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中L係表示二價殘基，其係選自下列所組成之群組： $-(\text{CH}_2)_p-$ ，其中p係介於2及4之間， $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 及 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 。

5.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中該聚合物可藉由令一或多種式II至VII二胺基化合物與一或多種下式VIII化合物反應而製得，



其中L具有如同式I中之意義，且其中P及Q各可相同或相異，且係表示鹵素，諸如Cl、Br及I，或假鹵素，諸如OMs（甲磺酸根）、OTf（三氟甲磺酸根）、ONf（九氟丁磺酸根）或OTs（甲苯磺酸根），且

其中所使用式II至VII化合物之物質總量（ n_A ）相對於式VIII化合物物質總量（ n_B ）的比例（ $n_A : n_B$ ）係為至少1.1 : 1。

6.如申請專利範圍第5項之電解質浴，其中該比例 $n_A : n_B$ 係至少1.3 : 1。

7.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中該式I聚合物不具有有機結合態鹵素。

8.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中該式I聚合物係具有至少500 g/mol之分子量。

9.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中該式I聚合物含量係為0.01至50 g/L。

10.如申請專利範圍第1項之電解質浴，其中鹵離子已加至式I聚合物。

11.如申請專利範圍第10項之電解質浴，其中該鹵離子之添加已藉由添加對應之無機酸，或藉由以對應之烷基鹵將末端三級胺基季鹼化或藉由添加鹼金屬、鹼土金屬、

鋅或銨鹵化物而完成。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之電解質浴，其中該式 I 聚合物已利用每當量聚合物約 2 當量鹽酸加以酸化。

13. 一種申請專利範圍第 1 項中所定義之聚合物，其中 A 係代表自式 III 二胺基化合物衍生之單元。

14. 一種如申請專利範圍第 1 至 8 項或第 10 至 13 項中所定義之聚合物的用途，該聚合物係定義為用於鋅或鋅合金層之電沈積的電解質浴中的增亮劑。

15. 一種具光澤且平坦的鋅或鋅合金塗層之電沈積方法，其包含將待塗覆之基材浸漬於如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之電解質浴中的步驟。