(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 032 398 A1** 2010.01.14

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 032 398.5**
(22) Anmeldetag: **10.07.2008**
(43) Offenlegungstag: **14.01.2010**

(51) Int Cl.[8]: ***C25D 3/58*** (2006.01)

(71) Anmelder:
Umicore Galvanotechnik GmbH, 73525 Schwäbisch Gmünd, DE

(74) Vertreter:
Retzow, S., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Pat.-Anw., 63755 Alzenau

(72) Erfinder:
Bronder, Klaus, 73527 Schwäbisch Gmünd, DE; Weyhmüller, Bernd, 73553 Alfdorf, DE; Oberst, Frank, 73529 Schwäbisch Gmünd, DE; Berger, Sascha, 73527 Schwäbisch Gmünd, DE; Manz, Uwe, 73434 Aalen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

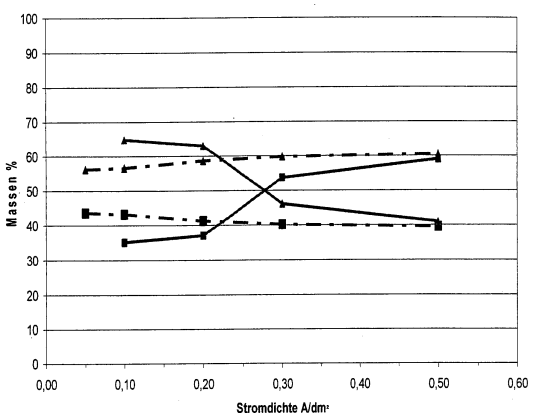
DE	**100 46 600**	**A1**
EP	**15 91 563**	**A1**
EP	**10 01 054**	**A2**
US	**42 89 286**	**A**
US	**38 33 486**	**A**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verbesserter Kupfer-Zinn-Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von Bronzeschichten**

(57) Zusammenfassung: Gebrauchsgüter und technische Gegenstände werden aus Dekorgründen und zum Schutz vor Korrosion galvanisch mit Bronzeschichten überzogen. Die zum Erzeugen dekorativer Bronzeschichten bislang verwendeten Elektrolyte sind entweder cyanidhaltig oder wie im Falle von Bädern auf Organosulfonsäurebasis hochgradig korrosiv oder weisen wie im Falle von Cyanid-freien Diphosphorsäure-basierten Bädern unzureichende Helligkeiten und Glanz auf. Mit der vorliegenden Erfindung wird ein nicht giftiger Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von gleichmäßig hellen und glänzenden Bronzeschichten und ein entsprechendes Verfahren zur Aufbringung solcher dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände zur Verfügung gestellt, mit dem auch dickere Bronzeschichten in einwandfreier Art und galvanische Weise abgeschieden werden können.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Kupfer-Zinn-Elektrolyten, der frei von giftigen Inhaltsstoffen wie Cyaniden ist. Insbesondere betrifft die Erfindung einen entsprechenden Elektrolyten mit einem neuen Glanzbildnersystem. Ebenfalls umfasst ist ein Verfahren zur Abscheidung von dekorativen, weißen und gelben Bronzeschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten.

[0002] Gebrauchsgüter oder Gebrauchsgegenstände, wie sie in der Gebrauchsgegenständeverordnung definiert sind, werden aus Dekorgründen und zur Verhinderung von Korrosion mit dünnen, oxidationsstabilen Metallschichten veredelt. Diese Schichten müssen mechanisch stabil sein und sollen auch bei längerem Gebrauch keine Anlauffarben oder Abnutzungserscheinungen zeigen. Seit 2001 ist der Verkauf von Gebrauchsgütern, die mit Nickel-haltigen Veredelungslegierungen überzogen sind, in Europa gemäß EU-Richtlinie 94/27/EC nicht mehr zugelassen bzw. nur unter Beachtung strenger Auflagen möglich, da es sich bei Nickel und Nickel-haltigen Metallschichten um Kontaktallergene handelt. Als Ersatz für Nickel-haltige Veredelungsschichten haben sich insbesondere Bronzelegierungen etabliert, mit denen solche Massenware darstellenden Gebrauchsgüter in galvanischen Trommel- oder Gestellbeschichtungsverfahren kostengünstig zu allergen-freien, ansehnlichen Erzeugnissen veredelt werden können.

[0003] Bei der Erzeugung von Bronzeschichten für die Elektronikindustrie sind die Lötbarkeit der resultierenden Schicht und gegebenenfalls ihre mechanische Haftfestigkeit die entscheidenden Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht. Das Aussehen der Schichten ist für die Anwendung in diesem Bereich in der Regel weniger bedeutsam als ihre Funktionalität. Für die Erzeugung von Bronzeschichten auf Gebrauchsgütern ist dagegen die dekorative Wirkung (Glanz und Helligkeit) neben der langen Haltbarkeit der resultierenden Schicht bei möglichst unverändertem Aussehen der wesentliche Zielparameter.

[0004] Zur Herstellung von Bronzeschichten sind – neben den konventionellen Verfahren unter Verwendung von Cyanid-haltigen und somit hochtoxischen, alkalischen Bädern – verschiedene galvanische Verfahren bekannt, die sich entsprechend der Zusammensetzung ihrer Elektrolyte meist einer von zweien im Stand der Technik zu beobachtenden Hauptgruppen zuordnen lassen: Verfahren unter Verwendung von Organosulfonsäure-basierten Elektrolyten oder Verfahren unter Verwendung von Diphosphorsäure(Pyrophosphorsäure)-basierten Bädern. Unter „nicht giftig" im Sinne dieser Schrift wird dabei verstanden, dass in dem so bezeichneten, erfindungsgemäßen Elektrolyten keine Stoffe enthalten sind, die gemäß den in Europa gültigen Verordnungen zum Umgang mit gefährlichen Gütern und Gefahrstoffen als „giftig" (T) oder „sehr giftig" (T^+) einzustufen sind.

[0005] Beispielsweise beschreibt die EP 1 111 097 A2 einen Elektrolyten, der neben einer Organosulfonsäure und Ionen des Zinns und des Kupfers Dispergiermittel und Glanzzusätze, sowie gegebenenfalls Antioxidantien enthält. EP 1 408 141 A1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, in dem ein saurer Elektrolyt verwendet wird, der neben Zinn- und Kupferionen eine Alkylsulfonsäure und ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel enthält. Die DE 100 46 600 A1 beschreibt ein Alkyl- oder Alkanolsulfonsäure-haltiges Bad, das neben löslichen Zinn- und Kupfer-Salzen organische Schwefelverbindungen enthält, und ein Verfahren unter Verwendung dieses Bades.

[0006] Ein wesentlicher Nachteil solcher auf der Basis von Organosulfonsäuren hergestellter Elektrolyte ist ihre hohe Korrosivität. Beispielsweise weisen Bäder auf der Basis von Methansulfonsäuren häufig pH-Werte unterhalb von eins auf. Die hohe Korrosivität dieser Bäder limitiert ihren Einsatzbereich hinsichtlich der zu veredelnden Substratmaterialien und erfordert zur Durchführung des Verfahrens die Verwendung besonders korrosionsbeständiger Arbeitsmittel.

[0007] EP 1 146 148 A2 beschreibt einen Cyanid-freien Kupfer-Zinn-Elektrolyten auf der Basis von Diphosphorsäure, der neben dem Reaktionsprodukt eines Amins und eines Epihalohydrins im Molverhältnis von 1:1 ein kationisches Tensid enthält. WO 2004/005528 beschreibt einen Cyanid-freien Diphosphorsäure-Kupfer-Zinn-Elektrolyten, der ein Additiv enthält, welches aus einem Aminderivat, einem Epihalohydrin und einer Glycidylether-Verbindung zusammengesetzt ist. Elektrolyte auf der Basis von Diphosphorsäure weisen in der Regel sehr begrenzte Langzeitstabilitäten auf und müssen häufig erneuert werden.

[0008] Aus der Elektronikindustrie sind außerdem Verfahren zur Erzeugung von lötbaren Kupfer-Zinn-Schichten, die als Ersatz von Zinn-Blei-Loten verwendet werden, bekannt, in denen zumeist eine größere Auswahl saurer Grundelektrolyte eingesetzt werden kann. So beschreibt EP 1 001 054 A2 einen Zinn-Kupfer-Elektrolyten, der ein wasserlösliches Zinnsalz, ein wasserlösliches Kupfersalz, eine anorganische oder organische Säu-

re oder eines ihrer wasserlöslichen Salze enthält, sowie eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der – in der Regel giftigen – Thioharnstoff- oder Thiolderivate. Das dort beschriebene erfindungsgemäße Bad kann außerdem eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäuren, Laktonen, Phosphorsäure-Kondensaten, Phosphonsäurederivaten oder wasserlöslichen Salzen derselben bzw. Kombinationen davon enthalten.

[0009] Die WO2004/005528 beschreibt einen Cyanid-freien Diphosphorsäure-Kupfer-Zinn-Elektrolyten, der ein Additiv enthält, welches aus einem Aminderivat, einem Epichlorhydrin und einer Glycidylether-Verbindung im Molverhältnis 1:0.5–2:0.1–5 zusammengesetzt ist. Dieser Schrift lag die Aufgabe zugrunde, den Stromdichtebereich, in dem eine gleichmäßige Abscheidung der Metalle in einer glänzenden Schicht erreicht werden kann, weiter auszudehnen. Es wird explizit erwähnt, dass eine solche Abscheidung nur erreicht werden kann, wenn das zugegebene Additiv aus allen dreien der oben genanten Komponenten aufgebaut ist.

[0010] Unter Beachtung des eben genannten Standes der Technik ist festzustellen, dass solche Abscheidungsverfahren besonders vorteilhaft sind, die es über einen weiten Stromdichtebereich hinweg erlauben, eine gleichmäßige Abscheidung an Metallen zu gewährleisten und auf der anderen Seite mit Elektrolyten arbeiten, die von der Zusammensetzung her ökonomisch und ökologisch vorteilhaft erscheinen. Weiterhin sollte ein erfolgreicher Elektrolyt es erlauben, unabhängig von der Dicke der abgeschiedenen Bronzeschicht, gleichmäßig helle und hochglänzende Schichten zu liefern.

[0011] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen langzeitstabilen Elektrolyten zur Verfügung zu stellen, der sich zu einer entsprechend vorteilhaften Abscheidung von mechanisch stabilen und dekorativ vorteilhaften Bronzeschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen eignet, und der frei ist von giftigen Inhaltsstoffen. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Aufbringen von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände unter Verwendung eines derartigen Elektrolyten zur Verfügung zu stellen.

[0012] Diese und weitere momentan nicht genannte sich jedoch aus dem Stand der Technik in naheliegender Form ergebende Aufgaben werden durch die Angabe eines Elektrolyten mit den Merkmalen des gegenständlichen Anspruchs 1 und dessen Einsatz in einem erfindungsgemäßen Abscheidungsverfahren gemäß Anspruch 13 gelöst. Bevorzugte auf diese Ansprüche rückbezogene Ausführungsformen finden sich in den Ansprüchen 2 bis 12 und 14–15.

[0013] Dadurch, dass man einen nicht giftigen Elektrolyten zur Abscheidung von dekorativen Bronzelegierungsschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen angibt, welcher die abzuscheidenden Metalle in Form von wasserlöslichen Salzen enthält, wobei der Elektrolyt ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Komplexbildner sowie ein Glanzbildnersystem aus einer Disulfidverbindung und einem Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatsalz aufweist, gelangt man völlig überraschend dafür aber nicht minder vorteilhaft zur Lösung der gestellten Aufgaben. Mit dem erfindungsgemäßen und gegenüber dem Stand der Technik anders aufgebauten Elektrolyten ist es möglich, hervorragende elektrolytische Abscheidungen von Bronzelegierungen zu erhalten. Insbesondere ist zu verzeichnen, dass die Helligkeit und der Glanz der Bronzeschichten unabhängig von deren Dicke gleichmäßig gut erzeugt werden kann. Die Legierungszusammensetzung bleibt über einen weiten Stromdichtebereich annähernd konstant, was angesichts des Standes der Technik mitnichten nahegelegt wird.

[0014] Im erfindungsgemäßen Elektrolyten liegen die abzuscheidenden Metalle Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink in Form ihrer Ionen gelöst vor. Sie werden vorzugsweise in Form von wasserlöslichen Salzen eingebracht, die bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe der Pyrophosphate, Carbonate, Hydroxidcarbonate, Hydrogencarbonate, Sulfite, Sulfate, Phosphate, Nitrite, Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Oxid-Hydroxide, Oxide oder Kombinationen davon. Ganz besonderes bevorzugt ist die Ausführung, in der die Metalle in Form der Salze mit Ionen wahlweise aus der Gruppe bestehend aus Pyrophosphat, Carbonat, Hydroxidcarbonat, Oxid-Hydroxid, Hydroxid und Hydrogencarbonat eingesetzt werden. Welche Salze in welcher Menge in den Elektrolyten eingebracht werden, kann bestimmend für die Farbe der resultierenden dekorativen Bronzeschichten sein und kann den Kundenanforderungen entsprechend eingestellt werden. Die abzuscheidenden Metalle liegen wie angedeutet zur Aufbringung von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände in ionisch gelöster Form im Elektrolyten vor. Die Ionenkonzentration des Kupfers kann im Bereich von 0,2 bis 10 g/L, vorzugsweise 0,3 bis 4 g/L Elektrolyt, die Ionenkonzentration des Zinns im Bereich 1,0 bis 30 g/L, vorzugsweise 2–20 g/L Elektrolyt und – sofern vorhanden – die Ionenkonzentration des Zinks im Bereich 1,0 bis 20 g/L, vorzugsweise 0–3 g/L Elektrolyt eingestellt werden. Besonders bevorzugt zur Veredelung von Gebrauchsgütern ist die Einbringung der abzuscheidenden Metalle als Salz eines Pyrophos-

phats, Carbonats, Hydrogencarbonats oder Hydroxidcarbonats in der Weise, dass die resultierende Ionenkonzentration im Bereich 0,3 bis 4 Gramm Kupfer, 2 bis 20 Gramm Zinn und 0 bis 3 Gramm Zink, jeweils pro Liter Elektrolyt liegt.

[0015] Der erfindungsgemäße Elektrolyt weist eine gewisse Konzentration an Carbonat- bzw. Hydrogencarbonationen auf. Diese können in Form von vorzugsweise löslichen Salzen ausgewählt aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- bzw. Kaliumcarbonat bzw.-hydrogencarbonat, im Elektrolyten zugegen sein. Bevorzugt ist jedoch die Ausführungsform, bei der auch die eingesetzten und abzuscheidenden Metalle vollständig oder teilweise in Form der Carbonate bzw. Hydrogencarbonate dem Elektrolyten zugesetzt werden. Vorteilhaft ist die Ausführungsform, bei der nur das Kupfer im Radansatz als Carbonat zugegen ist. Zinn und Zink sowie im laufenden Radbetrieb auch das Kupfer werden dann vorteilhaft als Pyrophosphat zugegeben. Durch Zugabe der oben genannten Salze kann eine Konzentration an Carbonat- bzw. Hydrogencarbonationen im Elektrolyten eingestellt werden, die zwischen 0,5 und 100 g/L Elektrolyt liegt. Besonders bevorzugt liegt die Konzentration zwischen 5 und 40 g/L und ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 30 g/L.

[0016] Als weitere Komponente des Elektrolyten sind Disulfidverbindungen zu nennen. Diese können vorteilhafter Weise ausgewählt werden aus der Gruppe der substituierten oder unsubstituierten Bisalkyl- oder Bis(hetero)aryl- oder Alkyl(hetero)aryldisulfide, insbesondere solche der allgemeinen Formel (I)

R-S-S-R' (I)

worin
R und R' unabhängig voneinander bedeuten können substituierte bzw. unsubstituierte (C_1-C_8)-Alkyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_7-C_{19})-Alkylaryl, (C_6-C_{18})-Aryl, (C_7-C_{19})-Aralkyl, (C_3-C_{18})-Heteroaryl, (C_4-C_{19})-Alkylheteroaryl, (C_4-C_{19})-Heteroaralkyl. R und R' können auch zu einem Ring geschlossen sein. Als Substituenten für R bzw. R' kommen im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Betracht zu ziehenden Gruppen von Substituenten in Frage. Dieses sind vor allem solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminresten, Nitrogruppen, Hydroxylresten, Halogenidresten, Säureresten wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren.

[0017] Besonders vorteilhafte Disulfidverbindungen sind dabei solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-Dithiodipyridin, 4,4'-Dithiodipyridin, 6,6'-Dithiodinikotinsäure, Bis-(4-aminophenyl)disulfide, 2,2'-Dithiosalicylsäure, D-Cystin, L-Cystin, DL-Cystin, 2,2'-Dithio(bis)benzothiazol, 2,2'-Dithiobis(5-nitropyridin). Ganz besonders bevorzugt in diesem Zusammenhang ist die Verbindung (Bis-(3-Natriumsulfopropyl)disulfid) – kurz SPS. Die Disulfidverbindungen werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 mg pro Liter bis 10,0 g pro Liter Elektrolyt eingesetzt. Besonders bevorzugt ist deren Einsatz in einem Konzentrationsbereich von 0,5 mg pro Liter bis 7,5 g pro Liter Elektrolyt. Ganz besonders bevorzugt wird die Disulfidverbindung, insbesondere das oben genannte SPS, in einem Bereich von 0,1 mg pro Liter bis 5 g pro Liter im Elektrolyten eingesetzt.

[0018] Die Aufbringung der dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten erfolgt wie angedeutet in einem galvanischen Verfahren. Dabei ist es wichtig, dass die abzuscheidenden Metalle während des Prozesses permanent in Lösung gehalten werden, unabhängig davon, ob die galvanische Beschichtung in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Prozess erfolgt. Um dies zu gewährleisten, enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt Phosphonsäuren als Komplexbildner.

[0019] Bevorzugt eingesetzt werden die Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxy-, Nitrilo- oder Aminophosphonsäure, wie z. B. 1-Aminomethylphosphonsäure AMP, Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, 1-Aminoethylphosphonsäure AEP, 1-Aminopropylphosphonsäure APP, (1-Acetylamino-2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Amino-1-phosphono-octyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2-dichlorovinyl)-phosphonsäure, (4-Chlorophenyl-hydroxymethyl)-phosphonsäure, Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) DTPMP, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethylendiamin-tetra(methylphosphonsäure) HDTMP, ((Hydroxymethyl-phosphonomethyl-amino)-methyl)-phosphonsäure, Nitrilo-tris(methylenphosphonsäure) NTMP, 2,2,2-Trichloro-1-(furan-2-carbonyl)-amino-ethylphosphonsäure, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon.

[0020] Besonders bevorzugt verwendet werden eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

bestehend aus Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) DTPMP, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethylendiamin-tetra(methylphosphonsäure) HDTMP, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon. Bevorzugt werden 10 bis 400 Gramm Phosphonsäurederivate im Liter Elektrolyt eingesetzt, besonders bevorzugt 20 bis 200 Gramm pro Liter Elektrolyt und ganz besonders bevorzugt 50 bis 150 Gramm pro Liter Elektrolyt.

[0021] Der pH-Wert des Elektrolyten liegt in dem für die galvanotechnische Anwendung benötigten Bereich von 6 und 14. Bevorzugt ist ein Bereich von 8–12 und ganz besonders bevorzugt von um 10.

[0022] Der Elektrolyt kann außer den abzuscheidenden Metallen, den als Komplexbildner eingesetzten Phosphonsäurederivaten und dem eingesetzten Glanzbildnersystem aus Hydrogencarbonatsalz und Disulfidverbindung weitere organische Zusätze enthalten, die Funktionen als Komplexliganden, Glanzbildner, Netzmittel oder Stabilisatoren übernehmen. Der erfindungsgemäße Elektrolyt kann dabei auch auf den Einsatz von kationischen Tensiden verzichten. Der Zusatz von weiteren Glanzbildnern und Netzmitteln ist nur bei speziellen Anforderungen an das Aussehen der abzuscheidenden dekorativen Bronzeschichten bevorzugt. Mit ihrer Hilfe kann – zusätzlich zur Farbe der Bronzeschichten, die maßgeblich vom Verhältnis der abzuscheidenden Metalle abhängt – der Schichtglanz in allen Abstufungen zwischen seidenmatt und hochglänzend eingestellt werden.

[0023] Bevorzugt ist der Zusatz einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Salze, der Sulfonsäuren oder deren Salze, Betaine und der aromatischen Nitroverbindungen. Diese Verbindungen wirken als Elektrolytbadstabilisatoren. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Oxalsäure, von Alkansulfonsäuren, insbesondere Methansulfonsäure, oder von Nitrobenzotriazolen oder von Mischungen davon. Geeignete Alkansulfonsäuren können z. B. der EP1001054 entnommen werden.

[0024] Als Sulfonsäuren können auch vorteilhaft die der allgemeinen Formel (II) oder deren Salze eingesetzt werden.

$$R\text{-}SO_3H \qquad (II)$$

worin
R bedeutet substituierte bzw. unsubstituierte (C_1-C_8)-Alkyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_7-C_{19})-Alkylaryl, (C_6-C_{18})-Aryl, (C_7-C_{19})-Aralkyl, (C_3-C_{18})-Heteroaryl, (C_4-C_{19})-Alkylheteroaryl, (C_4-C_{19})-Heteroaralkyl. Als Substituenten für R bzw. R' kommen im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Betracht zu ziehenden Gruppen von Substituenten in Frage. Dieses sind vor allem solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminresten, Nitrogruppen, Hydroxylresten, Halogenidresten, Säureresten wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren. Dies gilt entsprechend für die korrespondierenden Salze, insbesondere mit Kationen der Alkali- oder Erdalkalimetalle.

[0025] Bevorzugte Verbindungen sind solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Mercapto-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-(2-Benzthiazolyl-2-mercapto)propansulfonsäure-Na-Salz, Sacharin-N-propylsulfonat-Na-Salz, N,N-Dimethyl-dithiocarbaminsäure(3-sulfopropyl)-ester-Na-Salz, 1-Propansulfonsäure und 3[(ethoxy-thioxomethyl)-thio]-K-Salz.

[0026] Ganz besonders bevorzugt in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass man das gemäß dem Glanzbildnersystem geforderte Disulfid und die Sulfonsäure in einer Verbindung vorliegen hat, wie es beispielsweise beim (Bis-(3-Natriumsulfopropyl)disulfid) der Fall ist.

[0027] Weiterhin kann als Carbonsäure z. B. Zitronensäure infrage kommen (Jordan, Manfred, Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993, Seite 156). Einzusetzende Betaine sind vorzugsweise aus der WO2004/005528 oder aus Jordan, Manfred (Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993, Seite 156) zu entnehmen. Besonders bevorzugt sind solche die in der EP636713 dargestellt sind. Weitere Zusätze können der Literatur (Jordan, Manfred, Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993) entnommen werden.

[0028] Als weitere vorteilhaft einzusetzende Komplexliganden kommen Pyrophosphationen in Frage. Diese können im Elektrolyten vorhanden sein und vorteilhaft als Anionen der abzuscheidenden Metallsalze in den Elektrolyten eingeführt werden. Gleichfalls möglich ist jedoch die Ausführungsform, bei der die Pyrophosphationen in Form von Salzen anderer Metalle, insbesondere von Alkali- und Erdalkalimetallen im Elektrolyten zu-

gesetzt werden. Die Menge an Pyrophosphationen kann durch den Fachmann gezielt eingestellt werden. Sie wird limitiert durch die Tatsache, dass die Konzentration im Elektrolyten oberhalb einer Mindestmenge liegen sollte, um den angesprochenen Effekt noch ausreichend bewerkstelligen zu können. Auf der anderen Seite orientiert sich die Menge an einzusetzendem Pyrophosphat an ökonomischen Gesichtspunkten. In diesem Zusammenhang wird auf die EP1146148 und die dort diesbezüglich gemachten Angaben verwiesen. Vorzugsweise liegt die Menge an einzusetzendem Pyrophosphat im Elektrolyten zwischen 1–400 g/L. Besonders bevorzugt wird eine Menge zwischen 2–200 g/L Elektrolyt eingesetzt. Das Pyrophosphat kann, sofern es – wie angedeutet – nicht als Salzbestandteil der abzuscheidenden Metalle eingeführt wird, als Natrium- oder Kaliumdiphosphat oder als $H_2P_2O_7$ in Kombination mit einer Base der Alkali- oder Erdalkalimetalle eingesetzt werden. Vorzugsweise wird $K_2P_2O_7$ hierzu verwendet.

[0029] Der erfindungsgemäße Elektrolyt zeichnet sich dadurch aus, dass er frei ist von als giftig (T) oder sehr giftig (T^+) eingestuften Gefahrstoffen. Es sind keine Cyanide, keine Thioharnstoffderivate oder ähnlich giftige Stoffe enthalten. Der erfindungsgemäße, nicht giftige Elektrolyt eignet sich insbesondere zur galvanischen Aufbringung von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände. Er kann in Trommel-, Gestell-, Band- oder Durchlaufgalvanikanlagen eingesetzt werden.

[0030] In einem entsprechenden Verfahren zur galvanischen Aufbringung von dekorativen Bronzelegierungsschichten tauchen die zu beschichtenden Gebrauchsgüter und technischen Gegenstände (nachfolgend zusammenfassend als Substrate bezeichnet) in den erfindungsgemäßen, nicht giftigen Elektrolyten ein und bilden die Kathode. Der Elektrolyt wird bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 70°C temperiert. Es kann eine Stromdichte eingestellt werden, die im Bereich 0,01 bis 100 Ampere pro Quadratdezimeter [A/dm^2] liegt und die abhängig ist von der Art der Beschichtungsanlage. So werden in Trommelbeschichtungsverfahren Stromdichten zwischen 0,05 und 0,75 A/dm^2 bevorzugt, mehr bevorzugt sind 0,1 bis 0,5 A/dm^2 und ganz besonders bevorzugt um 0,3 A/dm^2. In Gestellbeschichtungsverfahren wählt man bevorzugt Stromdichten zwischen 0,2 und 10,0 A/dm^2, besonders bevorzugt 0,2 bis 5,0 A/dm^2 um ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 1,0 A/dm^2.

[0031] Bei Verwendung des erfindungsgemäßen nicht giftigen Elektrolyten können verschiedene Anoden eingesetzt werden. Es sind lösliche oder unlösliche Anoden ebenso geeignet, wie die Kombination von löslichen und unlöslichen Anoden.

[0032] Als lösliche Anoden werden solche aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elektrolytkupfer, phosphorhaltigem Kupfer, Zinn, Zinn-Kupfer-Legierung, Zink-Kupfer-Legierung und Zink-Zinn-Kupfer-Legierung bevorzugt eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Kombinationen von verschiedenen löslichen Anoden aus diesen Materialien, sowie die Kombinationen von löslichen Zinn-Anoden mit unlöslichen Anoden.

[0033] Als unlösliche Anoden werden bevorzugt solche aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platiniertem Titan, Graphit, Iridium-Übergangsmetall-Mischoxid und speziellem Kohlenstoffmaterial („Diamond Like Carbon" DLC) oder Kombinationen dieser Anoden eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischoxid-Anoden aus Iridium-Ruthenium-Mischoxid, Iridium-Ruthenium-Titan-Mischoxid oder Iridium-Tantal-Mischoxid.

[0034] Kommen unlösliche Anoden zum Einsatz, so handelt es sich um eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des Verfahrens, wenn die mit dekorativen Bronzeschichten zu versehenden Substrate, die die Kathode darstellen, in der Weise durch eine Ionenaustauschermembran von der unlöslichen Anode getrennt werden, dass sich ein Kathodenraum und ein Anodenraum ausbilden. In einem solchen Falle wird nur der Kathodenraum mit dem erfindungsgemäßen nicht giftigen Elektrolyt befüllt. Im Anodenraum liegt bevorzugt eine wässrige Lösung vor, die nur ein Leitsalz enthält. Durch eine solche Anordnung wird die anodische Oxidation von Zinn(II)-Ionen Sn^{2+} zu Zinn(IV)-Ionen Sn^{4+}, die sich nachteilig auf den Beschichtungsprozess auswirken würde, verhindert.

[0035] In Membranverfahren, die mit unlöslichen Anoden und dem erfindungsgemäßen nicht giftigen Elektrolyten betrieben werden, werden bevorzugt Stromdichten im Bereich von 0,05 bis 2 A/dm^2 eingestellt. Die Temperierung des Elektrolyten erfolgt bevorzugt bei 20 bis 70°C. Als Ionenaustauschermembranen können kationische oder anionische Austauschermembranen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Membranen aus Nafion verwendet, die eine Dicke von 50 bis 200 µm aufweisen.

[0036] Der Nachteil zusatzfreier phosphonat-basierter Kupfer-Zinn-Elektrolyte liegt in der Beschränkung auf einen engen Stromdichtebereich und im mangelnden Glanz und in der geringeren Helligkeit der abgeschiede-

nen Schichten. Das neue Glanzbildnersystem vermeidet diese Nachteile im phosphonat-basierten Elektrolytsystem. Erst mit der Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten wird über einen breiten Stromdichtebereich die Abscheidung von hellen und glänzenden Schichten ermöglicht. Keines der bekannten Cyanid-freien Ersatzverfahren (Pyrophosphat, Phosphonat, Alkylsulfonat) erreicht die Eigenschaften von Cyanid-haltigen Bädern (insbesondere im Glanz und Helligkeit auch nur Ansatzweise). Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Glanzmittelkombination erreicht man erstmals den Glanz und die Helligkeit, die vergleichbar mit dem Stand der Technik Cyanid-haltiger Elektrolyte und damit deutlich besser ist als bei allen bekannten cyanidfreien Ersatzverfahren.

[0037] Darüber hinaus ist der erfindungsgemäße Elektrolyt in der Badführung einfacher. Durch das neue glanzbildende System kann der Elektrolyt mit höheren Kupfergehalten betrieben werden. Hierfür maßgeblich ist die Kombination der eingesetzten Verbindungen insbesondere die des glanzbildenden Systems aus Carbonat-Ionen und Disulfidverbindungen. Organische Disulfide beeinflussen in Gegenwart von Carbonat-Ionen bereits in geringster Menge die Kupfer-Zinn-Legierungsbildung. Im Unterschied zu zusatzfreien Bädern wird durch den Zusatz des Glanzbildnersystems über einen breiteren Stromdichtebereich eine weitgehend gleichbleibende Legierungszusammensetzung erhalten (**Fig. 1** – Vergleich Kupfer-Zinn-Elektroiyt auf Phosphonsäurebasis mit und ohne Glanzbildnersystem). Bei zusatzfreien Bädern wird in höheren Stromdichten bevorzugt Zinn abgeschieden, was zu einem Glanzverlust der Schichten führt.

[0038] Im Rahmen der Erfindung wird unter (C_1-C_8)-Alkyl ein Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen verstanden. Dieser kann beliebig verzweigt oder im Falle von (C_3-C_6)-Cycloalkyl zyklisch ausgeformt sein. Insbesondere sind dies Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl etc. verstanden.

[0039] Unter (C_6-C_{18})-Aryl wird ein aromatisches System, welches vollständig aus 6 bis 18 C-Atomen aufgebaut ist, verstanden. Insbesondere sind dies solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl etc.

[0040] (C_7-C_{19})-Alkylaryl-Reste sind solche, welche einen (C_1-C_8)-Alkyl-Rest am (C_6-C_{18})-Aryl-Rest tragen.

[0041] (C_7-C_{19})-Aralkyl-Reste sind solche, welcher einen (C_6-C_{18})-Aryl-Rest an einem (C_1-C_8)-Alkyl-Rest besitzen, über den der Rest an das betreffende Molekül gebunden ist.

[0042] Unter (C_3-C_{18})-Heteroaryl-Resten wird erfindungsgemäß ein aromatisches System verstanden, welches mindestens drei C-Atome aufweist. Zusätzlich sind weitere Heteroatome im aromatischen System vorhanden. Vorzugsweise sind dies Stickstoff und/oder Schwefel. Derartige Heteroaromaten können zum Beispiel dem Buch Bayer-Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 22. Auflage, S. 703 ff. entnommen werden.

[0043] (C_4-C_{19})-Alkylheteroaryl bedeutet im Rahmen der Erfindung ein (C_3-C_{18})-Heteroaryl-Rest, welcher mit einem (C_1-C_8)-Alkyl-Substituenten ergänzt ist. Die Anbindung an das betrachtete Molekül ist hierüber den Heteroaromaten geknüpft.

[0044] (C_4-C_{19})-Heteroaralkyl im Gegenzug ist ein (C_3-C_{18})-Heteroaryl-Rest, der über einen (C_1-C_8)-Alkyl-Substituenten an das betreffende Molekül gebunden ist.

[0045] Halogenid umfasst im Rahmen der Erfindung Chlorid, Bromid und Fluorid.

[0046] Die nachfolgend beschriebenen Beispiele und das Vergleichsbeispiel sollen die Erfindung näher erläutern.

[0047] Alkyl(hetero)aryl steht für Alkylaryl und Alkylheteroaryl.

Beipiele:

[0048]

Vergleich Helligkeitswerte „Phosphonatelektrolyt mit und ohne Glanzbildnersystem (nach L-Einheiten in Cie-Lab [http://www.cielab.de])

	L*-Werte		
	Stromdichte 0,05 A/dm^2	Stromdichte 0,1 A/dm^2	Stromdichte 0,2 A/dm^2
Phosphonatelektrolyt ”ohne Glanzbildnersystem”	79,5	81,5	81,9
Phosphonatelektrolyt ”mit Glanzbildnersystem”	83,5	83,5	83,8

[0049] Die Bildung von dunklen Schlieren wird dabei deutlich unterdrückt. Weiterhin bleibt die Qualität der Schicht auch bei dicken Abscheidungen erhalten.

[0050] In allen beschriebenen Versuchen wurde eine unlösliche Platin-Titan-Anode verwendet.

Beispiel 1 in allgemeiner Vorgehensweise:

[0051] Zur Trommelabscheidung von weißen Bronzeschichten wurde ein erfindungsgemäßer, nicht giftiger Elektrolyt verwendet, der 100 g/l Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1,5 g/l Kupfer als Kupferhydroxidcarbonat 5 g/l Zinn als Zinnpyrophosphat, 2 g/l Zink als Zinkpyrophosphat, 10 ml/l Methansulfonsäure (70%), 20 g/l Kaliumhydrogencarbonat und 10 mg/l Bis-(3-Natriumsulfopropyl)disulfid enthielt.

[0052] Während des gesamten Abscheidevorgangs wurde der Elektrolyt bei 50°C temperiert.

[0053] Bei einer eingestellten Stromdichte von 0,05 bis 0,5 A/dm^2 wurden in einer Apparatur für Trommelbeschichtungen optisch einheitliche, hochglänzende Bronzeschichten mit der für Weißbronze typischen Färbung erhalten.

Beispiel 2:

80 g/l	HEDP
50 ml/l	Methansulfonsäure (70%)
10 g/l	Kaliumcarbonat
30 mg/l	2,2'-Dithiodipyridin
1,47 g/l	Kupferpyrophosphat
10,2 g/l	Zinnpyrophosphat
2,5 g/l	Zinkpyrophosphat
Parameter:	pH 8,0/40°C/Stromdichten: 0,05–0,5 A/dm^2

Beispiel 3:

200 g/l	HEMPA
5 ml/l	Propansulfonsäure
2 g/l	Kaliumhydrogencarbonat
25 mg/l	2,2'-Dithiodipyridin
1,47 g/l	Kupferpyrophosphat
10,2 g/l	Zinnpyrophosphat
1,5 g/l	Zinkpyrophosphat
10 g/l	Citronensäure
Parameter:	pH 11,0/25°C/Stromdichten: 0,05–0,5 A/dm^2

Beispiel 4:

50 g/l	ATMP
100 g/l	Kaliumpyrophosphat
20 g/l	Citronensäure
4,2 g/l	Kupferhydroxidcarbonat
8,66 g/l	Zinnpyrophosphat
4,5 g/l	Zinkpyrophosphat
10 g/l	Kaliumhydrogencarbonat
0,5 g/l	6,6'-Dithiodinicotinsäure
Parameter:	pH 9,0/60°C/Stromdichten: 0,05–0,5 A/dm^2

Beispiel 5: Gelbbronze

150 g/l	EDTMP
10 ml/l	Methansulfonsäure (70%)
20 g/l	Kaliumcarbonat
9 g/l	Kupferhydroxidcarbonat
8,66 g/l	Zinnpyrophosphat
5,5 g/l	Zinkpyrophosphat
15 mg/l	Bis-(3-Natriumsulfopropyl)disulfid
Parameter:	pH 10/60°C/Stromdichten 0,05–0,5 A/dm^2

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1111097 A2 **[0005]**
- EP 1408141 A1 **[0005]**
- DE 10046600 A1 **[0005]**
- EP 1146148 A2 **[0007]**
- WO 2004/005528 **[0007, 0009, 0027]**
- EP 1001054 A2 **[0008]**
- EP 1001054 **[0023]**
- EP 636713 **[0027]**
- EP 1146148 **[0028]**

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EU-Richtlinie 94/27/EC **[0002]**
- Jordan, Manfred, Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993, Seite 156 **[0027]**
- Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993, Seite 156 **[0027]**
- Jordan, Manfred, Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993 **[0027]**
- Bayer-Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 22. Auflage, S. 703 ff. **[0042]**

Patentansprüche

1. Nicht giftiger Elektrolyt zur Abscheidung von dekorativen Bronzelegierungsschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen, welcher die abzuscheidenden Metalle in Form von wasserlöslichen Salzen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektrolyt ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Komplexbildner sowie ein Glanzbildnersystem aus einer Disulfidverbindung und einem Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatsalz aufweist.

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er die abzuscheidenden Metallionen des Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink enthält.

3. Elektrolyt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Salze der abzuscheidenden Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe der Pyrophosphate, Carbonate, Hydroxidcarbonate, Hydrogencarbonate, Sulfite, Sulfate, Phosphate, Nitrite, Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Oxid-Hydroxide, Oxide oder Kombinationen davon.

4. Elektrolyt nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die abzuscheidenden Metalle in gelöster Form vorliegen, wobei die Ionenkonzentration des Kupfers im Bereich 0,2 bis 10 Gramm pro Liter Elektrolyt, die Ionenkonzentration des Zinns im Bereich 1,0 bis 30 Gramm pro Liter Elektrolyt und die Ionenkonzentration des Zinks sofern vorhanden im Bereich 1,0 bis 20 Gramm pro Liter Elektrolyt liegt.

5. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatsalz ein solches ausgewählt aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallsalze aufweist.

6. Elektrolyt nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonat- bzw. Hydrogencarbonationen in einer Menge von 0,5–100 g/L Elektrolyt zugegen sind.

7. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Disulfidverbindung eine solche ausgewählt aus der Gruppe der substituierten oder unsubstituierten Bisalkyl- oder Bis(hetero)aryl- oder Alkyl(hetero)aryldisulfide aufweist.

8. Elektrolyt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Disulfidverbindung in einer Menge von 0,01 mg/L–10,0 g/L im Elektrolyt zugegen ist.

9. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Phosphonsäurederivate eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Aminomethylphosphonsäure AMP, Aminotris(methylenphosphonsäure) ATMP, 1-Aminoethylphosphonsäure AEP, 1-Aminopropylphosphonsäure APP, (1-Acetylamino-2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Amino-1-phosphono-octyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2-dichlorovinyl)-phosphonsäure, (4-Chlorophenyl-hydroxymethyl)-phosphonsäure, Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) DTPMP, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethylamino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethylendiamin-tetra(methylphosphonsäure) HDTMP, ((Hydroxymethyl-phosphonomethyl-amino)-methyl)-phosphonsäure, Nitrilo-tris(methylenphosphonsäure) NTMP, 2,2,2-Trichloro-1-(furan-2-carbonyl)-amino-ethylphosphonsäure, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon enthält.

10. Elektrolyt nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Elektrolyten zwischen 6 und 14 liegt.

11. Elektrolyt nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Pyrophosphationen im Elektrolyten vorhanden sind.

12. Elektrolyt nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere stabilisierend wirkende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren, der Alkansulfonsäuren, Betaine und der aromatischen Nitroverbindungen enthalten sind.

13. Verfahren zur galvanischen Aufbringung von dekorativen Bronzelegierungsschichten auf Gebrauchsgüter und technischen Gegenstände, wobei die zu beschichtenden Substrate in einen Elektrolyten getaucht werden, der die abzuscheidenden Metalle in Form von wasserlöslichen Salzen enthält, dadurch gekennzeich-

net, dass ein nicht giftiger Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt während der Abscheidung der Metalle im Bereich 20 bis 70°C temperiert wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Stromdichte eingestellt wird, die im Bereich 0,01 bis 100 Ampere pro Quadratdezimeter liegt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

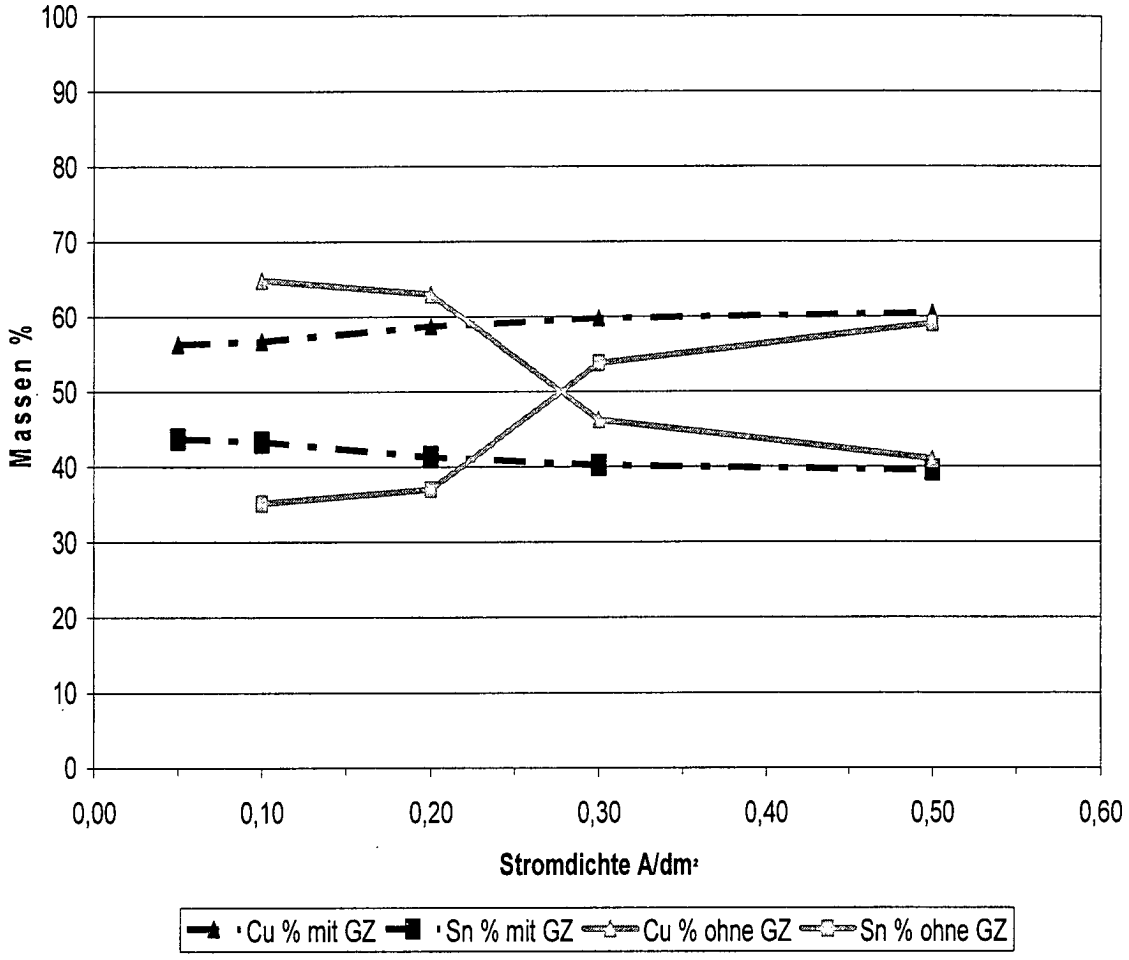


Fig. 1