

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/147604 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 3/22 (2006.01) C07D 211/00 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/005491

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2007 (21.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06012766.9 21. Juni 2006 (21.06.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Erasmustraße 20, 10553 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRUNNER, Heiko** [DE/DE]; Jessnerstrasse 19, 10247 Berlin (DE). **KOHLMANN, Lars** [DE/DE]; Lerchenweg 2, 12109 Berlin (DE). **VOGEL, Roland** [DE/DE]; Schünemann Weg 14, 12247 Berlin (DE). **THOM, Konstantin** [DE/DE]; Obstallee 3, 13593 Berlin (DE).

(74) Anwalt: **BECKMANN, Claus**; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS, ALKALINE BATH, DEVOID OF CYANIDE, FOR DEPOSITING ELECTROPLATED ZINC ALLOY COATINGS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGES ALKALISCHES, CYANIDFREIES BAD ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON ZINKLEGIERUNGSÜBERZÜGEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous, alkaline electrolyte bath, devoid of cyanide, for depositing zinc alloy layers on substrate surfaces, said bath containing cationic pyridinium compounds as brighteners and polyamines as complexing reagents. The electrolyte bath is suitable for the deposition of glossy, uniform zinc alloy coatings.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein wässriges alkalisches, cyanidfreies Elektrolytbad zur Abscheidung von Zinklegierungsschichten auf Substratoberflächen, das kationische Pyridiniumverbindungen als Glanzbildner und Polyamine als Komplexierungsreagenz enthält. Das Elektrolytbad eignet sich zur galvanischen Abscheidung von glänzenden und ebenen Zinklegierungsüberzügen.

WO 2007/147604 A2

Wässriges alkalisches, cyanidfreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Zinklegierungsüberzügen

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges alkalisches galvanisches Bad ohne Zusatz von Cyanid-Ionen als Komplexierungsreagenzien zur Abscheidung von Zinklegierungsüberzügen, insbesondere Zink-Nickel-, Zink-Eisen- und Zink-Cobalt-Überzügen, das als Additive kationische heteroaromatische Stickstoffverbindungen enthält, sowie ein Verfahren zur Abscheidung von glänzenden und ebenen Zinklegierungsüberzügen, bei dem das Bad verwendet wird.

Hintergrund der Erfindung

Zinkabscheidungen aus cyanidischer, alkalischer Lösung dominieren seit vielen Jahren den industriellen Markt. Die immer höher werdenden gesetzlichen Auflagen hinsichtlich der Entsorgung alter Zink- und Zinklegierungselektrolytbäder und die damit einhergehende strenge Kontrolle über das Abwasser führten zu einem verstärkten Interesse an nicht-cyanidischen Zink- und Zinklegierungsbädern. Dabei kommt gerade Zinklegierungselektrolyten eine besondere Bedeutung zu.

Derartige Metallüberzüge werden zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften sowie zum Erreichen bestimmter optischer Eigenschaften eingesetzt.

So wurde jahrzehntelang aufgalvanisiertes Zink von der Automobilindustrie verwendet, um einen wirtschaftlichen, hoch korrosionsbeständigen Überzug bereitzustellen. Mit den laufenden Forderungen nach höherer Qualität und umfassender Gewährleistung mussten jedoch sowohl die Automobilhersteller als auch die entsprechende Zulieferindustrie neue Überzugssysteme entwickeln. Dabei zeigen Zink-Nickel-Legierungsüberzüge hinsichtlich einer ausgedehnten Korrosionsbeständigkeit die besten Gesamtleistungen.

Es wurde gefunden, dass bei diesen Legierungsüberzügen die Nickelmenge in den galvanischen Zink-Nickel-Überzügen, welche für verbesserten Korrosionsschutz zweckdienlich ist, bei 4 bis 18% Nickel liegt, wobei besonders ein Anteil von 12 bis 15% optimal ist.

Im Stand der Technik sind sowohl saure als auch alkalische Zink-Nickel-Bäder bekannt. Die Schrift „Modern Electroplating“ (Ed. M. Schlesinger und M. Paunovic) 4th edition (2000), John Wiley & Sons, S. 423–460 gibt einen Überblick über technisch relevante galvanische Bäder.

Saure Zink-Nickel-Legierungsbäder basieren typischerweise auf anorganischen Zink- und Nickelsalzen, wie Zinksulfat, Zinkchlorid, Nickelsulfat oder Nickelchlorid, wobei diese verschiedene Additive enthalten, die sowohl den Glanz und die Kornstruktur verbessern als auch für eine Kontrolle des Zink/Nickel-Verhältnisses sorgen.

Saure Bäder für Zink-Nickel-Legierungsabscheidungen enthalten im allgemeinen eine Säure, wie z.B. Borsäure oder Schwefelsäure und andere Additive, wie z.B. Glanzbildner, Benetzungsmittel etc.

Nachteilig bei derartigen sauren Bädern ist die starke Korrosionswirkung des Elektrolyten auf die galvanische Anlage. Die alkalischen Bäder haben sich in der Praxis durchgesetzt, da sie eine bessere Metallverteilung besitzen und somit das Werkstück besser vor Korrosion schützen. Außerdem ist ihr Nickeleinbau über einen weiten Stromdichtebereich wesentlich gleichmäßiger, was mit einem besseren Korrosionsschutz einhergeht. Sie weisen jedoch eine geringere kathodische Stromausbeute auf, die zwischen 20 und 50% liegt. Ein solches Bad ist als Zink-Nickel-Bad in der US-Patentschrift 3,681,211 beschrieben, die die Verwendung von Polyethylenimin lehrt, um einen schwarzen Überzug zu erreichen. Hierbei wird eine wässrige Zink-Nickel-Lösung mit Natronlauge auf einen pH-Wert zwischen 10 und 13 eingestellt. Durch die Verwendung von Polyethylenimin wird eine Komplexierung der Zink- und insbesondere der Nickel-Ionen erreicht, die beispielsweise als Zinkhydroxid- und Nickelhydroxid-Niederschlag in der Lösung vorliegen.

Die Verwendung von Polyethyleniminen hat seit Anfang der siebziger Jahre des zurückliegenden Jahrhunderts in Verbindung mit alkalischen Zink- und Zinklegierungsbädern eine weite Verwendung gefunden. Hierfür einsetzbare Polyethylenimine sind in der US-Patentschrift 3,881,211 beschrieben und besitzen dort ein durchschnittliches Molekulargewicht von 600 bis 100000 und eine oft komplexe und verzweigte Struktur.

Die US-Patentschrift 3,993,548 beschreibt ebenfalls die Verwendung eines hochmolekularen Polyethylenimins sowie quaternärer Ammonium-Silikate zur galvanischen Abscheidung glänzender, homogener Zinkschichten. Hierbei kann das Bad zusätzliche Glanzbildner, wie etwa Benzyl-betain-nicotinat enthalten.

Neben Polyethylenimen sind auch andere Komplexbildner als Komplexierungsreagenzien bekannt. So beschreibt die US-Patentschrift 4,861,442 wässrige alkalische Bäder, die Zink- und Nickel-Ionen, Alkalimetallhydroxid, ein Aminoalkohol-Polymer, ein Komplexierungsmittel für Nickel und eine Aminosäure und/oder ein Salz einer Aminosäure umfassen. Der pH-Wert des Bades ist 11 und höher.

Die US-Patentschrift 4,877,496 beschreibt wässrige alkalische Bäder, die Zink- und Nickel-Ionen, ein Alkalimetallhydroxid, ein Metallkomplexierungsmittel, einen primären Glanzbildner und einen Glanzverstärker umfassen. Der primäre Glanzbildner ist hierbei ein Kondensationsprodukt eines Amins, wie Ethylendiamin mit Epihalodrin. Der Glanzverstärker ist mindestens ein aromatischer Aldehyd. Tertiäre Glanzbildner, wie Telluroxid, tellurige Säure oder Tellursäure oder deren Salze können ebenfalls in den Bädern enthalten sein.

Die US 4,889,602 beschreibt wässrige Elektrolytbäder, die einen pH-Wert von mehr als 11 haben und Zink- und Nickel-Ionen sowie mindestens eine Verbindung aus der Reihe aliphatische Amine, polymere aliphatische Amine und hydroxyaliphatische Carbonsäuren und deren Salze umfassen.

Die US-Patentschrift 5,417,840 beschreibt die Verwendung eines Badsystems, das vor allem Polyalkylenimine als Komplexierungsreagenzien und Pyridinium-Betaine, allen voran Sulfobetaine enthält. Die DE 198 48 467 C2 beschreibt die Verwendung von Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Pentaethylentetramin als Komplexierungssystem in Kombination mit N-Benzyl-nicotinat-betain als primären Glanzbildner.

Benzylpyridinium-Verbindungen sind seit längerem als Glanzbildner für die Abscheidung von Zink-Schichten bekannt. So beschreibt die Schrift „Kinzoku Hyomen Gijutsu“ (1980), 31, S: 244–248 den Einfluss 3-substituierter Pyridinium-Verbindungen auf die Textur der galvanisch abgeschiedenen Zink-Schichten. Die US-Patentschrift 6,652,728 beschreibt die Verwendung von N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat und N,N'-p-Xylylen-

bis-(pyridinium-3-carboxylat) als Glanzbildner in Kombination mit kationischen polymeren Harnstoff-Derivaten für alkalische Zink- und Zinklegierungsbäder, vor allem Zink-Eisen-Bäder.

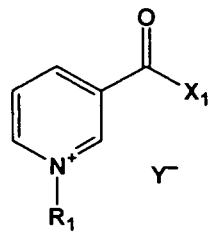
Bei allen in der Literatur bekannten Bädern zur Metallabscheidung besteht das Problem, dass häufig nicht über den gesamten Stromdichtebereich eine gleichmäßige Schicht bzw. eine gleichmäßige Glanzbildung erreicht wird. Oftmals werden auch Zink-Nickel-Schichten erhalten, die einen Nickelgehalt größer als 15% enthalten. Ferner zeigen die im Markt erhältlichen galvanischen Bäder zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsschichten oftmals nur eine mäßige kathodische Stromausbeute einhergehend mit einer starken Wasserstoffentwicklung.

Beschreibung der Erfindung

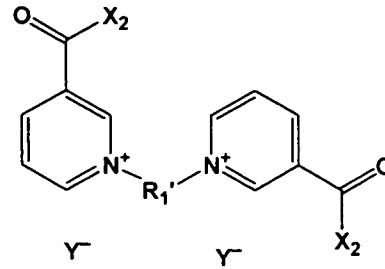
Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein galvanisches Bad für Zinklegierungsabscheidungen zu entwickeln, welches optisch ansprechende Zinklegierungsschichten ermöglicht. Dabei soll zusätzlich eine homogenere Zink-Legierungsmetall-Verteilung und ein optimales Zink/Legierungsmetall-Verhältnis eingestellt werden. Außerdem soll eine einheitliche Schichtdicke mit hohem Glanz und der Gleichmäßigkeit der Legierungskomponenten im Überzug über einen weiten Stromdichtebereich aufrechterhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein wässriges alkalisches, cyanidfreies Elektrolytbad zur Abscheidung von Zinklegierungsschichten auf Substratoberflächen, umfassend die folgenden Komponenten:

- a) eine Zink-Ionen-Quelle und eine Quelle für weitere Metallionen;
- b) Hydroxidionen;
- c) mindestens eine Pyridiniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II:



I



II

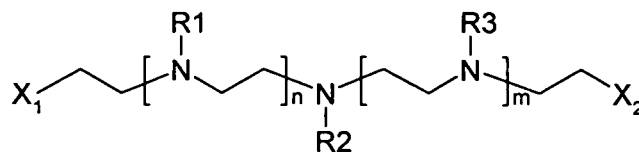
worin R_1 für einen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R_1' für einen zweiwertigen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

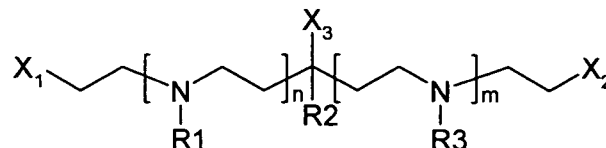
X_1 für NR_xR_y steht und X_2 für Hydroxyl, OR_x oder NR_xR_y steht, worin R_x und R_y gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder lineare und/oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen und

Y^- ein Gegenion ist; und

d) mindestens ein Komplexierungsreagenz der allgemeinen Formel III oder IV:



III



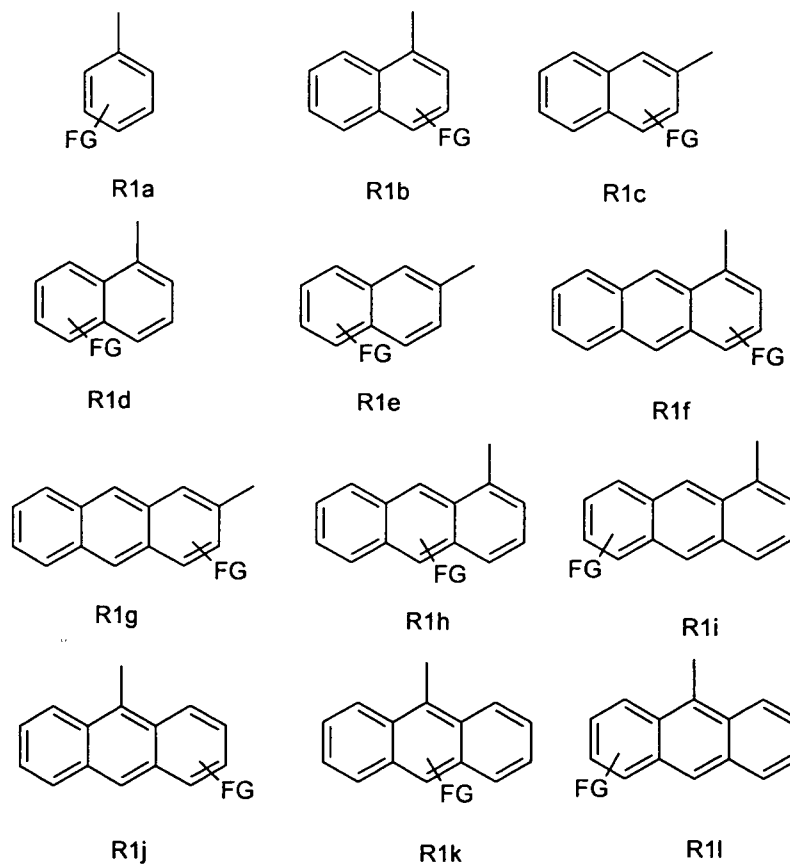
IV

worin X_1 , X_2 und X_3 gleich oder verschieden sein können und für eine Alkoxy-, oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe stehen,

R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy-, Allyl-, Propargyl- oder Benzylgruppe stehen und

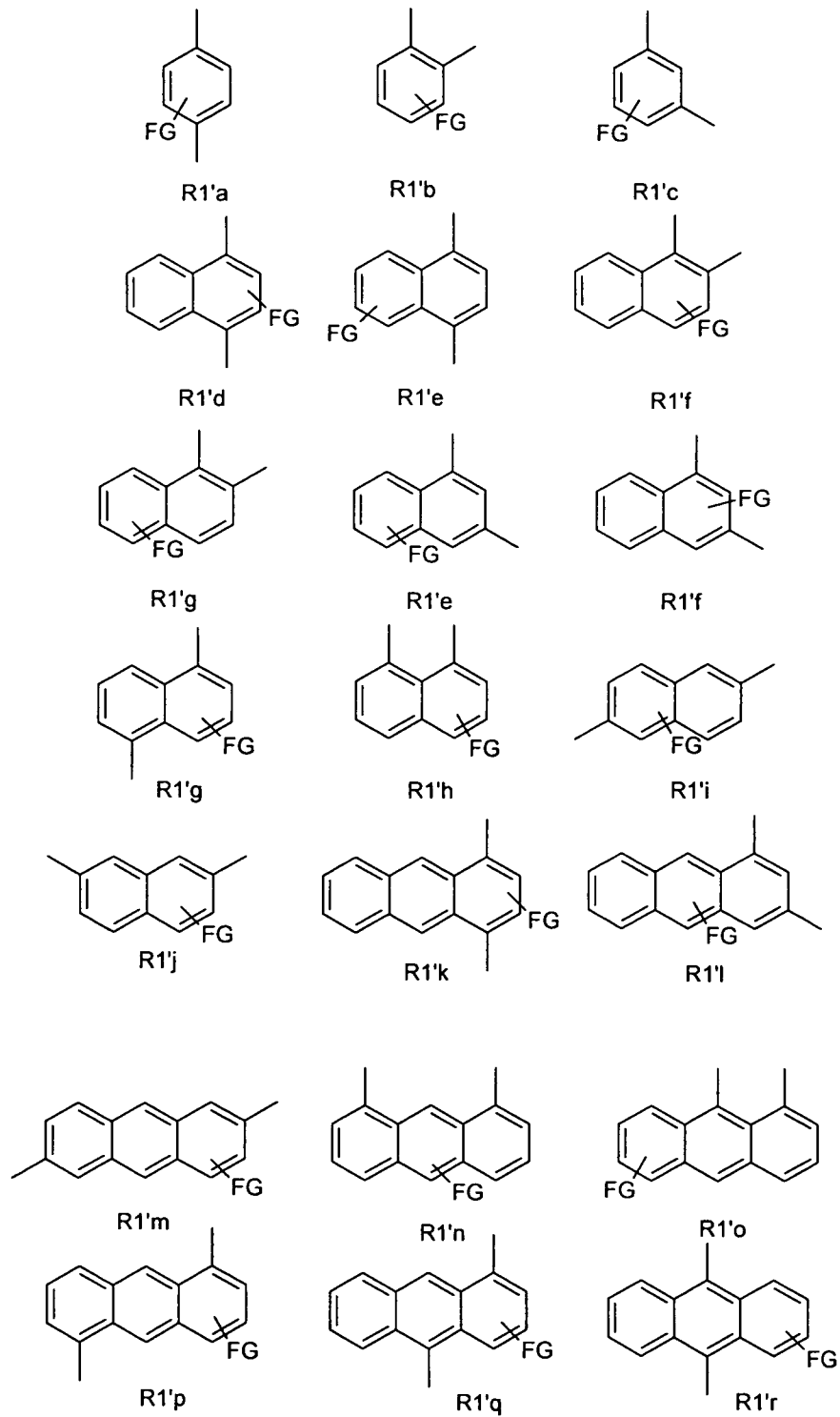
n und m gleich oder verschieden sein können und für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform steht R₁ in Formel I für substituiertes Aryl der nachfolgenden Formeln R1a bis R1l:



worin FG für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carboxy-, Ester-, Sulfonsäure-, Carbamoyl-, Amino-, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxy-, Trifluormethyl-, Allyl-, Propargyl-, 4-Sulfobutyl-, 3-Sulfopropyl-, 4-Carboxybutyl-, 3-Carboxypropylresten, Wasserstoff und Halogenen, ausgewählt aus Fluor, Chlor und Brom, steht,

und steht R₁' für But-2-enyl, But-2-ynyl oder für Aryl der nachfolgenden Formeln R1'a bis R1'r:



worin FG für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carboxy-, Ester-, Sulfonsäure-, Carbamoyl-, Amino-, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-, Trifluormethylresten, Wasserstoff und Halogenen, ausgewählt aus Fluor, Chlor und Brom, steht, wobei alle Ringe oder einzelne anellierte Ringe substituiert sein können.

Vorzugsweise sind die Reste R_1 und R_1' in den Formeln I und II über eine Methylengruppe an den Pyridiniumrest gebunden.

Bevorzugte araliphatische Kohlenwasserstoffreste sind z.B. Benzyl (R_{1a}) und Naphthylmethyl (R_{1b}).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können als Halogenide Fluoride, Chloride und Bromide verwendet werden. Weiterhin können in dem erfindungsgemäßen Bad solche Verbindungen verwendet werden, die den Halogeniden hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich sind, d.h. so genannte Pseudohalogenide. Solche Pseudohalogenide sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in dem Römpp-Lexikon, Chemie, 10. Auflage, Seite 3609 beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die Pseudohalogenide auch Reste wie z.B. Mesitylat und Triflat.

Bevorzugte Gegenionen (Y^-) sind Halogenide (z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid) und Pseudohalogenide.

Vorzugsweise sind weitere Komponenten in dem galvanischen Bad enthalten, um die Eigenschaften der abgeschiedenen Legierung zu verbessern. Dies können beispielsweise Polymere aliphatischer Amine und Metallkomplexierungsmittel sein.

Die erfindungsgemäßen galvanischen Bäder enthalten eine anorganische alkalische Komponente, vorzugsweise ein Hydroxid der Alkalimetalle und besonders bevorzugt Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid, um in dem Bad einen pH-Wert von mindestens 10 und vorzugsweise von mindestens 11 einzustellen. Hierbei können Mengen von 50 bis etwas 250 g/l und besonders bevorzugt von 90 bis ca. 130 g/l der alkalischen Komponente eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Elektrolytbäder enthalten gewöhnlich Zink-Ionen in Konzentrationen, die von etwa 1 bis etwa 100 g/l reichen, wobei Konzentrationen von 4 bis 30 g/l bevorzugt sind. Die Zink-Ionen können in dem erfindungsgemäßen Bad in Form eines löslichen Salzes, etwa Zinkoxid, Zinksulfat, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Zinksulfamat, Zinkhydroxid, Zinktartrat etc. vorliegen.

Als Legierungsmetall enthalten die erfindungsgemäßen Bäder etwa 0,1 bis 50 g/l Metallionen. Geeignete Metallsalze sind Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Ammoniumsulfate, Sulfamate, Acetate, Formiate und Halogenide, bevorzugt Chlorid und Bromid.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Bäder als Legierungsmetall etwa 0,1 bis 50 g/l Nickel-Ionen. Geeignete Nickelsalze sind Nickelhydroxid, Nickelsulfat, Nickelcarbonat, Ammonium-Nickelsulfat, Nickelsulfamat, Nickelacetat, Nickelformiat und Nickelhalogenide.

Die Zink- und Legierungsmetallquellen, die in den erfindungsgemäßen Elektrolytbädern verwendet werden können, können eine oder mehrere der vorstehend beschriebenen Nickel- und Zinkquellen umfassen.

Die erfindungsgemäßen Elektrolytbäder enthalten die oben genannten aromatischen heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II zur nachhaltigen Verbesserung der Einebnung und Glanzbildung der abgeschiedenen Schichten über einen weiten Stromdichtebereich. Demgemäß werden die Verbindungen der Formeln I und II nachfolgend auch als erfindungsgemäße Glanzbildner bezeichnet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I oder II sind 1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridiniumchlorid, 1-(2'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, (1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(1'methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-bromid, 1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-fluorid, 1,1'-(But-2-enyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bispyridinium-dichlorid, 1,1'-(But-2-enyl)-3,3'-bis-carboxy-bispyridinium-dichlorid, 1-Allyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-Allyl-3-carboxy-pyridinium-chlorid, 1-Propargyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1,1'-(But-2-ynyl)-3,3'-bis-carbamoyl-

bispyridinium-dichlorid, 1,1'-(But-2-ynyl)-3,3'-bis-carboxy-bispyridinium-dichlorid, 1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dibromid, 1-(3'-sulfopropyl)-3-carbamoyl-pyridinium-Betain sowie die korrespondierenden Bromide, Fluoride, Iodide und Pseudo-halogenide (z.B. Triflate, Tosylate) der oben aufgeführten Verbindungen.

Die Glanzbildner können leicht durch Umsetzung der entsprechenden Nicotinsäureamide oder Nicotinsäurederivate mit den entsprechenden Benzylhalogeniden in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, iso-Butanol, Methanol bzw. deren Gemischen, DMF, DMAc, NMP, NEP, in Substanz oder auch in wässrigem Milieu in der Hitze unter Normal- oder erhöhtem Druck dargestellt werden. Die hierzu benötigten Reaktionszeiten liegen je nach eingesetztem Einsatzstoff zwischen einer und 48 Stunden. Hierzu kann neben den klassischen Wärmequellen auch ein Mikrowellenofen eingesetzt werden. Die anfallenden Pyridiniumverbindungen können entweder als wässrige oder alkoholische Reaktionslösung direkt eingesetzt werden oder nach Abkühlen durch Filtration oder Entfernen des entsprechenden Lösemittels isoliert werden. Eine Aufreinigung der Verbindungen kann durch Umkristallisation in einem geeigneten Lösemittel wie z.B. Ethanol erfolgen.

Die Bispyridinium-Verbindungen der allgemeinen Formel II können gemäß der US-Patentschrift 6,652,728 hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I oder II können alleine oder als Gemisch in einer Konzentration von 0,001 bis 20 g/l und besonders bevorzugt von 0,01 bis 10 g/l eingesetzt werden. Die Bäder können eine Kombination der Pyridiniumverbindungen der Formel I oder II enthalten.

Die erfindungsgemäßen Bäder für Zink-Nickel-Abscheidungen enthalten als Komplexierungsreagenzien Verbindungen der allgemeinen Formel III oder IV. Die Bäder können eine Kombination der Komplexierungsreagenzien der Formel III oder IV enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Bädern eingesetzten Mengen an Polyamin-Verbindungen der Formel III oder IV liegen dabei in Abhängigkeit von der Zink- und Nickel-Ionen-Konzentration zwischen 5 und 100 g/l.

Beispiele geeigneter Komplexierungsreagenzien für die erfindungsgemäßen Bäder sind z.B. Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin. Ferner können

Komplexierungsreagenzien eingesetzt werden, wie sie in der US-Patentschrift 5,417,840 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Bäder können mit gebräuchlichen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Zugabe der spezifischen Mengen der vorstehend beschriebenen Komponenten zu Wasser. Die Menge der Basenkomponente, wie z.B. Natriumhydroxid, sollte ausreichen, um in dem Bad den gewünschten pH-Wert von mindestens 10 und vorzugsweise über 11 zu erreichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Elektrolytbad 1 bis 100 g/l Zinkionen, 0,1 bis 50 g/l Legierungsmetallionen, 5 bis 100 g/l mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel III oder IV und 0,001 bis 20 g/l mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder einer Kombination davon.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Elektrolytbad 4 bis 30 g/l Zinkionen, Legierungsmetallionen, ausgewählt aus Nickel-, Eisen-, Cobalt-, Manganionen und 0,01 bis 10 g/l mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder einer Kombination davon.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Elektrolytbad als Legierungsmetall Nickel in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l, Eisen in einer Menge von 10 bis 120 mg/l, Mangan in einer Menge von 10 bis 100 g/l und/oder Cobalt in einer Menge von 10 bis 120 mg/l.

Die erfindungsgemäßen Bäder scheiden eine blanke, ebene und duktile Zinklegierungsschicht bei jeder gebräuchlichen Temperatur von etwa 15°C bis 50°C, vorzugsweise 20°C bis 30°C, besonders bevorzugt etwa 25°C, ab. Bei diesen Temperaturen sind die erfindungsgemäßen Bäder stabil und über einen weiten Stromdichtebereich von 0,01 bis 10 A/dm², besonders bevorzugt von 0,5 bis 4 A/dm², wirkungsvoll.

Die erfindungsgemäßen Bäder können auf eine kontinuierliche oder intermittierende Weise betrieben werden, und von Zeit zu Zeit wird man die Komponenten des Bades ergänzen müssen. Die Komponenten des Bades können einzeln oder in Kombination zugesetzt werden. Ferner können sie über einen weiten Bereich variiert werden, abhängig von der Art und den Eigenschaften der Zinklegierungsbäder, denen die Substanzen zugesetzt werden.

Tabelle 1 zeigt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform mit Nickel als Legierungsmetall den Einfluss hinsichtlich Schichtdicke und Nickel-Einbau in den erfindungsgemäßen Elektrolyten zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierung (bei Verwendung von $4,03 \cdot 10^{-4}$ mol/l der angegebenen Pyridiniumverbindung und von Tetraethylenpentamin als Verbindung der Formel III):

Tabelle 1

Einfluss der Pyridinium-Verbindungen auf Zink-Nickel-Legierungsabscheidungen
(Einsatzmenge $4,03 \cdot 10^{-4}$ mol/l):

Bsp.	Verbindung	Glanz	Schicht- dicke [μm]	Schicht- dicke [μm]	Ni-Konz. [%]	Ni-Konz. [%]
Stromdichte [A/dm^2]			3	0,5	3	0,5
1	1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridiniumchlorid	++	6,5	2,9	14,8	12,7
2*	1-Benzyl-3-carboxy-pyridiniumchlorid	+	5,8	2,4	15,6	13,5
3	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carboxy-bispyridinium-dibromid	+++	7,4	2,5	15,3	13,4
4	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bispyridinium-dichlorid	+++	7,1	2,2	16,5	13,3
5	1-(4'-Fluor-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	+++	6,8	3,5	14,6	13,6
6	1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	++	7,2	2	14,4	12,0
7	1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	++	8,0	3,5	15,8	13
8	1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	+++	6	2	14,7	13,0
9	1,1'-(But-2-enyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bispyridinium-dichlorid	++	7,7	2,0	15,0	14,3
10	1-Allyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	++	7,3	2,0	14,4	13,7

*Vergleichsbeispiel gemäß DE 198 48 467 C2

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, werden bei Verwendung der Carbamoyl-Verbindungen (Beispiele 1 sowie 4 bis 10) bzw. Verbindungen der Formel II (Beispiel 3) hinsichtlich der Schichtdicke, die direkt proportional zur Stromausbeute ist, sowie hinsichtlich der Nickel-Einbauraten günstigere Werte erhalten. So werden mit den erfindungsgemäßen Glanzbildnern Stromausbeuten erhalten, die bis zu 38% über den bis dato üblichen Glanzbildnern, wie z.B. 1-Benzyl-3-carboxy-pyridinium-chlorid (Beispiel 2 – Vergleichsbeispiel), welches z.B. in der DE 102 23 622 B4 erwähnt ist, liegen können.

Tabelle 2 zeigt den Einfluss der erfindungsgemäßen Glanzbildner bei Einsatz eines einheitlichen Masseneinsatzes:

Tabelle 2

Einfluss der Pyridinium-Verbindungen auf Zink-Nickel-Legierungsabscheidungen
(Einsatzmenge 100 mg/l):

Bsp.	Verbindung	Glanz	Schicht dicke [µm]	Schicht dicke [µm]	Ni- Konz. [%]	Ni- Konz. [%]
			3	0,5	3	0,5
	Stromdichte [A/dm ²]					
1	1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridiniumchlorid	++	6,5	2,9	14,8	12,7
2*	1-Benzyl-3-carboxy-pyridiniumchlorid	+	5,8	2,4	15,6	13,5
11	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carboxy-bispyridinium-dibromid	++	7,4	2,2	15,0	12,0
12	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bispyridinium-dichlorid	++	7,5	2,2	14,5	12,7
13	1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	++	8,1	2,7	15,0	13,5
14	1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	++	7,5	2,4	14,8	12,5
15	1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid	+++	8,3	2,6	14,7	12,8
16	1-(3-Sulfopropyl)-3-carbamoyl-pyridinium-betain (300 mg/l)	++	6,2	2,2	14,0	12,2
17	1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid (20 mg/l)/ 1-(4'-Fluor-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid (80 mg/l)	++	7,1	2,7	14,1	12,8

*Vergleichsbeispiel gemäß DE 198 48 467 C2

Durch Variation der am Stickstoff befindlichen Gruppen können, je nach eingesetztem Aryl- oder Alkyl-Rest und den daran befindlichen Gruppen, unterschiedliche Nickel-Einbauraten erhalten werden. Ebenso können, wie aus Tabelle 1 und 2 ersichtlich, je nach eingesetztem Glanzbildner und seiner Menge unterschiedliche Effekte hinsichtlich Glanz, Schichtdicke und Nicleinbauraten über einen großen Stoff- und Massenmengen-Bereich erhalten werden und die erfindungsgemäßen Bäder je nach gewünschter

Schichtperformance durch Wahl des Additivs oder eines Additivgemisches gezielt eingestellt werden.

Entscheidend hierfür ist das Zusammenspiel zwischen den als Glanzbildner verwendeten Pyridiniumverbindungen und den Komplexbildnern der erfindungsgemäßen Bäder. So konnte, wie aus Tabelle 3 ersichtlich, überraschender Weise gefunden werden, dass die Additivkombination, wie sie für alkalische Zinkabscheidungen in der US-Patentschrift 4,071, 418 beschrieben ist, trotz Verwendung der gleichen Pyridiniumverbindungen für Zinklegierungsabscheidungen, vor allem für Zink-Nickel-Abscheidungen, gänzlich ungeeignet ist. Trotz Vorliegen einer homogenen Zink-Nickel-Komplexlösung werden bei Benutzung dieser Elektrolyte, wie sie in oben genannter Patentschrift beschrieben sind, lediglich Zinkschichten in bedeutend schlechteren Stromausbeuten abgeschieden.

Tabelle 3

Vergleich der erfindungsgemäßen Zink-Nickelelektrolyte mit einem Zink-Nickel-Elektrolyten, der die Additivkombination enthält, die in der US-Patentschrift 4,071,418 beschrieben ist:

Beispiel	Additiv-Zusammensetzung	Glanz	Schichtdicke [µm]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]	Ni-Konz. [%]
Stromdichte [A/dm ²]			3	0,5	3	0,5
1	Erfindungsgemäßes Bad	++	6,5	2,9	14,8	12,7
18	1-Benzyl-3-carbamoylpyridiniumchlorid*	+	2,3	1,6	0	0

*Kondensationsprodukt aus Dimethylaminopropylamin und 1,3-Dichlorpropanol als Vergleichsbeispiel gemäß US-Patentschrift 4,071,418

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zink-Nickel-Legierungsbäder ist, dass in der Regel auf den Einsatz von aromatischen Aldehyden und Tellurit als Glanzbildner gänzlich verzichtet werden kann.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Elektrolyten im Vergleich zum Elektrolyten der DE 198 48 467 C2 ist der überraschend geringe Verbrauch der erfindungsgemäßen quaternisierten Nicotinamid-Derivate im Vergleich zum N-Benzylnicotinat. Wie Anwendungsbeispiel 19 zeigt, ist der Verbrauch der als Glanzbildner wirkenden Pyridiniumver-

bindungen der erfindungsgemäßen Elektrolyten signifikant geringer und somit wirtschaftlicher als die im Markt üblichen Pyridinium-Derivate, die auf Nicotinsäure basieren.

Die erfindungsgemäßen Bäder können neben den oben genannten Additiven bekannte Einbinder wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol und/oder Thioharnstoff enthalten, wobei Thioharnstoff oftmals bevorzugt wird.

Überraschend wurde gefunden, dass bei den erfindungsgemäßen Elektrolyten auf die übliche Verwendung aromatischer Aldehyde bzw. deren Bisulfit-Addukte als zusätzliche Glanzbildner, wie z.B. 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd oder Gemischen davon verzichtet werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Elektrolytbad somit keine aromatischen Aldehyde oder deren Bisulfit-Addukte als zusätzliche Glanzbildner, insbesondere kein 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd oder 2-Hydroxybenzaldehyd oder Bisulfit-Addukt davon.

Die erfindungsgemäßen wässrigen alkalischen Bäder können im allgemeinen für alle Arten von Substraten verwendet werden, auf welchen Zinklegierungen abgeschieden werden können. Beispiele zweckdienlicher Substrate schließen Weichstahl, Federstahl, Chromstahl, Chrom-Molybdän-Stahl, Kupfer, Kupfer-Zink-Legierungen ein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinklegierungsüberzügen auf üblichen Substraten, wobei das erfindungsgemäße Elektrolytbad verwendet wird. Dabei wird das zu beschichtende Substrat in das Elektrolytbad eingebracht.

Vorzugsweise erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Abscheidung der Überzüge bei einer Stromdichte von $0,01 \text{ A/dm}^2$ bis 10 A/dm^2 sowie bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 50°C , vorzugsweise 20 bis 30°C , besonders bevorzugt etwa 25°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei der Anwendung für Massenteile beispielsweise als Trommelgalvanisierverfahren und zur Abscheidung auf größeren Werkstücken als Gestellgalvanisierverfahren durchgeführt werden. Dabei werden Anoden verwendet, die löslich sein können, wie beispielsweise Zinkanoden, die gleichzeitig als Zink-Ionen-Quelle dienen, damit das auf der Kathode abgeschiedene Zink durch Auflösen von Zink an der Anode substituiert wird.

Andererseits können auch unlösliche Anoden (z.B. platinierter Titanmischoxid-Anoden) eingesetzt werden, wobei die dem Elektrolyten entzogenen Zink-Ionen und/oder weiteren Metallionen bei Legierungsabscheidungen auf andere Weise wieder zugesetzt werden müssen, z.B. unter Verwendung eines Zinklösebehälters.

Wie bei der galvanischen Abscheidung möglich, kann auch das erfindungsgemäße Verfahren unter Lufteinblasung, mit Warenbewegung oder ohne Bewegung, betrieben werden, ohne dass sich hierfür irgendwelche Nachteile für die erhaltenen Überzüge ergeben. Zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Oxidationen der zugesetzten Additive kann mit der Trennung der Elektrodenräume oder mit der Verwendung von Membrananoden gearbeitet werden.

Als Stromquelle dienen handelsübliche Gleichstromrichter oder Pulsleichrichter.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne jedoch die Erfindung auf diese zu beschränken.

Herstellungsbeispiel 1: Synthese von 1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Wasser, 9,2 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0738 mol), 11,68 g 4-Methoxybenzylchlorid (99%-ig) (0,07378 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Wasser im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml Ethanol aufgenommen und eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsan-

satz auf 4°C abgekühlt und der anfallende weiße Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 16,92 g eines weißen Feststoffes erhalten (82,26% d. Th.).

Herstellungsbeispiel 2: Synthese von 1-(4'-Chlor-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0802 mol), 13,05 g 4-Chlor-benzylchlorid (99%-ig) (0,0802 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der feste Rückstand für weitere 15 Minuten in 200 ml eines Ethanol/Methanol-Gemisches gekocht und anschließend auf 4°C abgekühlt. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 18,82 g eines weißen Feststoffes erhalten (82,87 % d. Th.).

Herstellungsbeispiel 3: Synthese von 1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 7,09 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0569 mol), 10,22 g 4-Chlor-benzoesäure (95%-ig) (0,0569 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionsansatz auf 4°C abgekühlt, der anfallende Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 13,21 g eines weißen Feststoffes erhalten (79,21 % d. Th.).

Herstellungsbeispiel 4: Synthese von 1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0802 mol), 15,75 g 1-Chlor-methyl-naphthalin (90%-ig) (0,0802 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der feste Rückstand für weitere 15 Minuten in 200 ml eines Ethanol/Methanol-Gemisches (75:25) gekocht und anschließend auf 4°C abgekühlt. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 19,37 g eines weißen Feststoffes erhalten (80,84 % d. Th.).

Herstellungsbeispiel 5: Synthese von 1-(4'-Fluor-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0802 mol), 11,72 g 4-Fluor-benzylchlorid (99%-ig) (0,0802 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der feste Rückstand für weitere 15 Minuten in 200 ml eines Ethanol/Methanol-Gemisches gekocht und anschließend auf 4°C abgekühlt. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 18,13 g eines weißen Feststoffes erhalten (84,76 % d. Th.).

Herstellungsbeispiel 6: Synthese von 1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dichlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0802 mol), 7,16 g α,α' -Dichlor-p-xylo (98%-ig) (0,0401 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der feste Rückstand für weitere 15 Minuten in 200 ml eines Ethanol/Methanol-Gemisches gekocht und anschließend auf 4°C abgekühlt. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 12,29 g eines weißen Feststoffes erhalten (73,13 % d. Th.).

Herstellungsbeispiel 7: Synthese von 1-Allyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0802 mol), 6,26 g Allylchlorid (98%-ig) (0,0802 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionsansatz auf 4°C abgekühlt und der anfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 9,25 g eines weißen Feststoffes erhalten (58,07 % d. Th.).

Herstellungsbeispiel 8: Synthese von Benzyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Chinolin (98%-ig) (0,0802 mol), 10,252 g Benzylchlorid (99%-ig) (0,0802 mol) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionsansatz auf

4°C abgekühlt, der anfallende Feststoff abfiltriert und aus einem Liter Ethanol umkristallisiert. Es wurden 19,00 g eines weißen kristallinen Feststoffes erhalten (95,33% d. Th.).

Herstellungsbeispiel 9: Synthese von 1,1'-(But-2-enyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dichlorid

In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 60 ml Ethanol, 10 g Nicotinsäureamid (98%-ig) (0,0802 mol), 5,90 g (0,0401 mol) trans-1,4-Dichlor-2-buten (85%-ig) gegeben und 24 Stunden auf Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionsansatz auf 4°C abgekühlt und der anfallende Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 13,64 g eines weißen Feststoffes erhalten (92,19% d. Th.).

Anwendungsbeispiel 1:

Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
100 mg/l	1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

250 ml des Elektrolyten werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Nickelanode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten (3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken Rand) bei hoher (3 A/dm²) und niedriger Stromdichte (0,5 A/dm²). An eben diesen Stellen erfolgt auch die Ni-Gehaltsmessung. Gemessen wird mit XRF an vier verschiedenen Stellen der jeweiligen Position, um so Messfehler so gering wie möglich zu halten. Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten.

Folgende Schichtdicken und Nickel-Gehalte wurden erhalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	6,5	14,8
0,5	2,9	12,7

Anwendungsbeispiel 2 (Vergleichsbeispiel gemäß DE 102 23 622 A1):

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
100 mg/l	1-Benzyl-3-carboxy-pyridinium-chlorid

Es wurde eine glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	5,8	15,6
0,5	2,4	13,5

Anwendungsbeispiel 3:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
166 mg/l	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carboxy-bis-pyridinium-dibromid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,4	15,3
0,5	2,5	13,4

Anwendungsbeispiel 4:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
163,4 mg/l	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dichlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,1	16,5
0,5	2,2	13,3

Anwendungsbeispiel 5:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
108 mg/l	1-(4'-Fluor-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	6,8	14,6
0,5	3,5	13,6

Anwendungsbeispiel 6:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
88 mg/l	1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mitfolgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,2	14,4
0,5	2,0	12,0

Anwendungsbeispiel 7:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
123,5 mg/l	1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mitfolgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	8,0	15,8
0,5	3,5	13,0

Anwendungsbeispiel 8:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
120,6 mg/l	1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mitfolgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	6,0	14,7
0,5	2,0	13,0

Anwendungsbeispiel 9:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
139,9 mg/l	1,1'-(But-2-enyl)-3,3'-bis-carbamoyl-pyridinium-dichlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,7	15,0
0,5	2,0	14,3

Anwendungsbeispiel 10:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
76,85 mg/l	1-Allyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,3	14,4
0,5	2,0	13,7

Anwendungsbeispiel 11:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
100 mg/l	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carboxy-bis-pyridinium-dibromid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,4	15,0
0,5	2,2	12,0

Anwendungsbeispiel 12:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
163,4 mg/l	1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dichlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,5	14,5
0,5	2,2	12,7

Anwendungsbeispiel 13:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
88 mg/l	1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	8,1	15,0
0,5	2,7	13,5

Anwendungsbeispiel 14:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
100 mg/l	1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,5	14,8
0,5	2,4	12,5

Anwendungsbeispiel 15:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
100 mg/l	1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	8,3	14,7
0,5	2,6	12,8

Anwendungsbeispiel 16:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
300 mg/l	1-(3'-Sulfo-propyl)-3-carbamoyl-pyridinium-Betain

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	6,2	14,0
0,5	2,2	12,2

Anwendungsbeispiel 17:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
20 mg/l	1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid
80 mg/l	1-(4'-Fluor-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine sehr glänzende Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	7,1	14,1
0,5	2,7	12,8

Anwendungsbeispiel 18 – Vergleichsbeispiel gemäß der US-Patentschrift 4,071,418:

Anwendungsbeispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass ein Elektrolyt mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
76 ml	10%-ige Lösung des Kondensationsproduktes aus Dimethylaminopropylamin und 1,3-Dichlorpropanol hergestellt gemäß Beispiel 1 der US-Patentschrift 4,071,418
100 mg/l	1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

Es wurde eine glänzende, bräunlich schimmernde Abscheidung erhalten mit folgenden Schichtdicken und Nickel-Gehalten:

Stromdichte [A/dm ²]	Schichtdicke [µm]	Ni-Konz. [%]
3,0	2,3	0
0,5	1,6	0

Anwendungsbeispiel 19: Dauerversuch in einem 5 l-Bad zur Ermittlung des Additivverbrauches

In einem Vergleichsversuch werden Elektrolyten folgender Zusammensetzung verwendet::

12 g/l	Zn(OH) ₂
9,55 g/l	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
120 g/l	NaOH
36 g/l	Tetraethylenpentamin
100 mg/l	einer Pyridiniumverbindung (N-Benzylnicotinat oder 1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid)

Die Verwendung von N-Benzylnicotinat entspricht der Lehre der DE 198 48 467 C2.

Um den Additivverbrauch des erfindungsgemäßen Elektrolyten und des Elektrolyten gemäß DE 198 48 467 C2 zu vergleichen werden beide Elektrolyte in einem 5 l-Bad

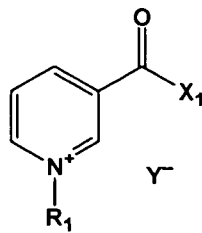
analog den oben beschriebenen Anwendungsbeispielen zur Beschichtung von Nortonblechen eingesetzt. Dabei wird ein Nortonblech jeweils 30 Minuten bei 6 A beschichtet und anschließend werden Schichtdicke und Aussehen bewertet. Bei hinreichendem Zink- und Nickel-Gehalt und gutem glänzendem Aussehen der Norton-Bleche wird die Beschichtung weiter durchgeführt. Jeweils nach 50 Ah (10 Ah/l) erfolgt eine vollständige Badprüfung bestehend aus Hullzellen-Test (wie oben beschrieben) sowie Bestimmung des Zink- und NaOH-Gehaltes. Sollte zu wenig Zink oder Nickel (Sollwert: 10 g/l Zinkoxid; 2 g/l Nickel) oder NaOH vorliegen, wird die entsprechende Mindestmenge nachdosiert. Bei nachlassendem Glanz wird entsprechend die Pyridiniumverbindung nachdosiert. Tabelle 4 zeigt den Additiv-Verbrauch an Pyridinium-Verbindungen als Glanzbildner bezogen auf 10.000 Ah.

Tabelle 4
Anwendungsbeispiel 19

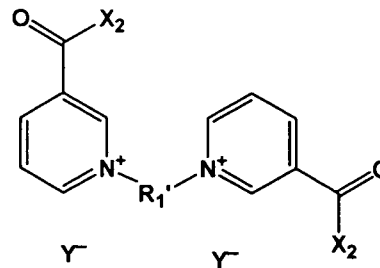
Eintrag	Pyridiniumverbindung	Verbrauch / 10 kAh	Prozentualer Verbrauch
1	N-Benzylnicotinat	62,5 g	100% (Bezugspunkt)
2	1-Benzyl-3-carbamoyl- pyridinium-chlorid	10 g	16%

Patentansprüche

1. Wässriges alkalisches, cyanidfreies Elektrolytbad zur Abscheidung von Zinklegierungsschichten auf Substratoberflächen, umfassend die folgenden Komponenten:
- eine Zink-Ionen-Quelle und eine Quelle für weitere Metallionen;
 - Hydroxidionen;
 - mindestens eine Pyridiniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II:



I



II

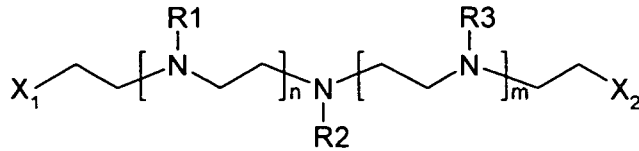
worin R_1 für einen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R_1' für einen zweiwertigen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

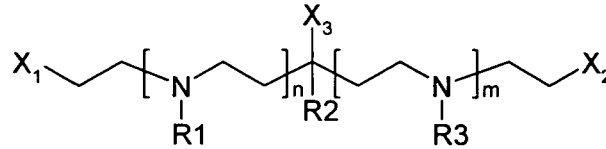
X_1 für NR_xR_y steht und X_2 für Hydroxyl, OR_x oder NR_xR_y steht, worin R_x und R_y gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder lineare und/oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen und

Y^- ein Gegenion ist; und

- mindestens ein Komplexierungsreagenz der allgemeinen Formel III oder IV:



III



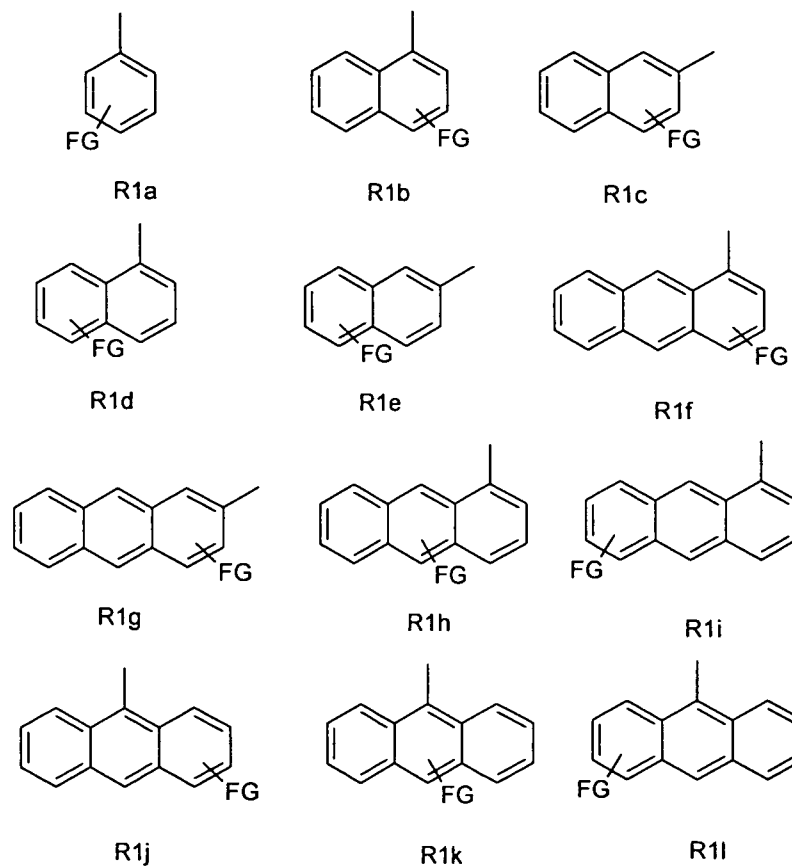
IV

worin X_1 , X_2 und X_3 gleich oder verschieden sein können und für eine Alkoxy-, oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe stehen,

R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, eine C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkoxy-, Allyl-, Propargyl- oder Benzylgruppe stehen und

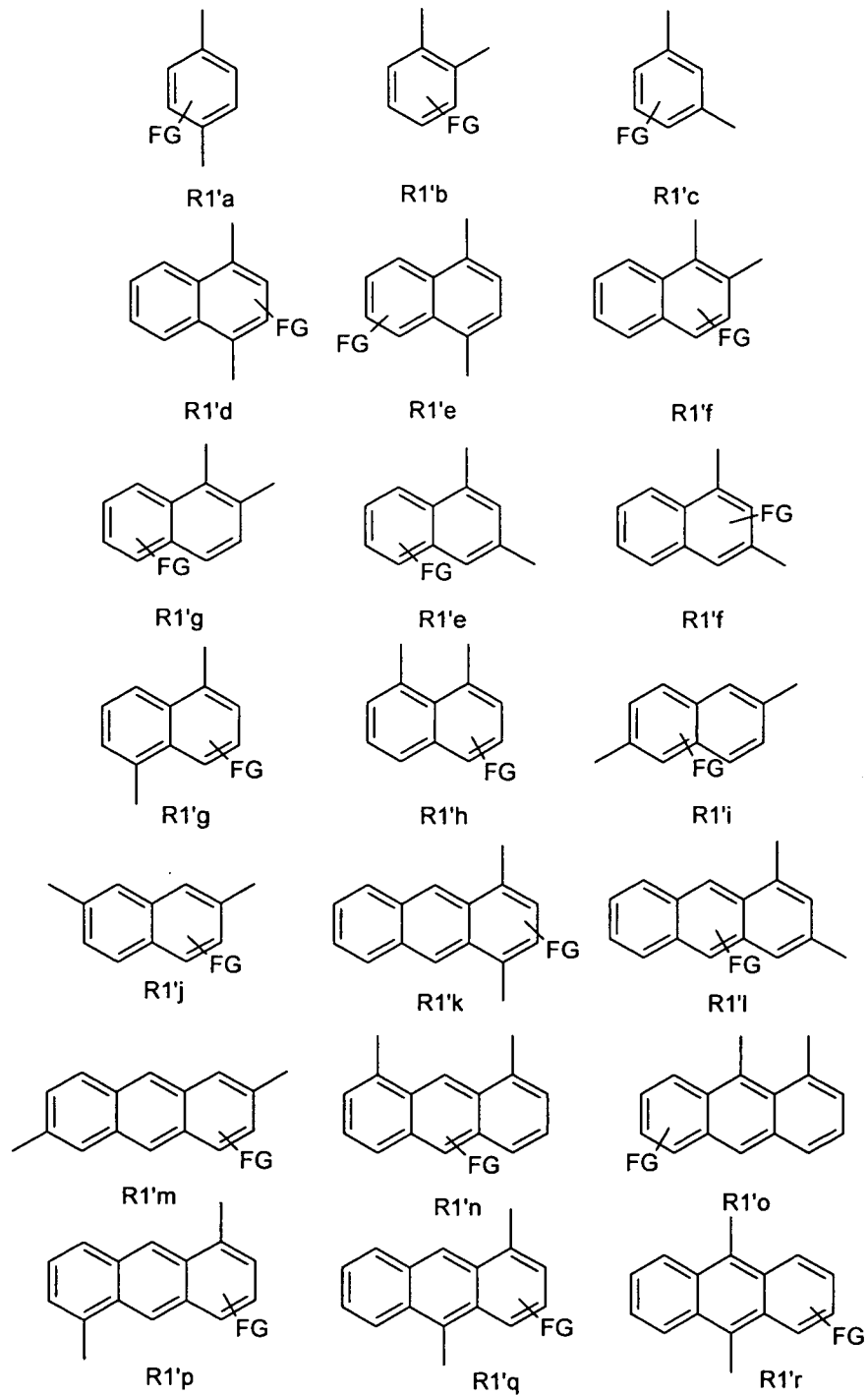
n und m gleich oder verschieden sein können und für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen.

2. Elektrolytbad nach Anspruch 1, worin R_1 für substituiertes Aryl der nachfolgenden Formeln R1a bis R1l steht:



worin FG für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carboxy-, Ester-, Sulfonsäure-, Carbamoyl-, Amino-, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxy-, Trifluormethyl-, Allyl-, Propargyl-, 4-Sulfobutyl-, 3-Sulfopropyl-, 4-Carboxybutyl-, 3-Carboxypropylresten, Wasserstoff und Halogenen, ausgewählt aus Fluor, Chlor und Brom, steht, und

R₁' für But-2-enyl, But-2-inyl oder für Aryl der nachfolgenden Formeln R1'a bis R1'r steht:



worin FG für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carboxy-, Ester-, Sulfonsäure-, Carbamoyl-, Amino-, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-, Trifluormethylresten, Wasserstoff und Halogenen, ausgewählt aus Fluor, Chlor und Brom, steht, wobei alle Ringe oder einzelne anellierte Ringe substituiert sein können.

3. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend eine Kombination der Pyridiniumverbindungen der Formel I oder II.
4. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend eine Kombination der Komplektierungsreagenzien der Formel III oder IV.
5. Elektrolytbad nach Anspruch 1, umfassend
1 bis 100 g/l Zinkionen,
0,1 bis 50 g/l Legierungsmetallionen,
5 bis 100 g/l mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel III oder IV und
0,001 bis 20 g/l mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder einer Kombination davon.
6. Elektrolytbad nach Anspruch 5, umfassend
4 bis 30 g/l Zinkionen,
Legierungsmetallionen, ausgewählt aus Nickel-, Eisen-, Cobalt-, Manganionen und
0,01 bis 10 g/l mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder einer Kombination davon.
7. Elektrolytbad nach Anspruch 1, enthaltend als Legierungsmetall Nickel in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l, Eisen in einer Menge von 10 bis 120 mg/l, Mangan in einer Menge von 10 bis 100 g/l und/oder Cobalt in einer Menge von 10 bis 120 mg/l.
8. Elektrolytbad nach Anspruch 1, enthaltend als Base ein Alkalimetallhydroxid.

9. Elektrolytbad nach Anspruch 8, worin das Alkalimetallhydroxid Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid ist und in einer Menge von 50 bis 250 g/l vorliegt.
10. Elektrolytbad nach den Ansprüchen 1 bis 10 mit einem pH-Wert von mindestens 10.
11. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden und ebenen Zinklegierungsüberzügen, umfassend die Stufe des Einbringens eines zu beschichtenden Substrats in ein Bad nach den Ansprüchen 1 bis 10.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Bad bei einer Stromdichte von 0,01 bis 10 A/dm² betrieben wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Bad bei einer Temperatur von 15 bis 50°C betrieben wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Bad bei einer Temperatur von etwa 25°C betrieben wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Trommelgalvanisierungsverfahrens abgeschieden werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Gestellgalvanisierverfahrens abgeschieden werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei ein Überzug aus einer Zinklegierung mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Nickel, Mangan und Eisen, auf dem Substrat abgeschieden wird.