



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

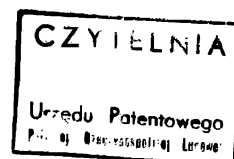
Int. Cl.³ C25D 3/38

Zgłoszono: 03.12.80 (P. 228279)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.10.81

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1983



Twórcy wynalazku: Jan Kamiński, Ryszard Jęczmień, Stanisław Szczepaniak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Kąpiel alkaliczna do elektrolitycznego miedziowania z połykiem

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel alkaliczna do elektrolitycznego miedziowania z połykiem. Kąpiel przeznaczona jest do nakładania antykorozyjnych i dekoracyjnych powłok miedziowych.

Elektrolityczne wytwarzanie powłok miedziowych wprost na stali było dotychczas znane z dwu typów kąpeli: cyjankowej i pirofosforanowej.

Niedogodnością stosowania kąpeli cyjankowej, w której osadzony metal występuje w postaci soli kompleksowej zawierającej grupę cyjankową, jest duża jej toksyczność, której mimo zastosowania przez użytkownika szczególnych środków ostrożności, nie da się całkowicie wyeliminować.

Niedogodnością natomiast stosowania kąpeli pirofosforanowej, której głównymi składnikami są: pirofosforan miedziowy, pirofosforan potasowy względnie sodowy, jest to, że podczas eksploatacji kąpeli należy stale korygować jej skład chemiczny.

Inne znane z opisów patentowych Wielkiej Brytanii nr nr 1 419 613, 1 370 387 oraz opisu patentowego francuskiego nr 2 276 395 kąpiele alkaliczne zawierają związki kompleksujące miedź w postaci kwasów etylenodwuamino-czterometylofosfonowego lub hydroksy-etylidenodwufosfonowego albo ich mieszaniny. Dodatki stosowane w kąpielach znanych z wymienionych opisów patentowych są to głównie aminy kwasu metylenofosfoniowego, które przez to, że tworzą bardzo trwałe związki kompleksowe z metalami ciężkimi, nie dają się usunąć z roztworów odpadowych i tym samym zanieczyszczają środowisko. Dodatek zaś w postaci glicyny powoduje, że otrzymane powłoki są szare, mało przyczepne i nie nadają się do celów przemysłowych.

Kąpiel według wynalazku składa się z wodnego roztworu kwasu 1-hydroksy-etano-1,1-dwufosfonowego, soli miedzi, wodorotlenku potasu oraz dodatków umożliwiających osadzanie gładkich i błyszczących powłok miedziowych w szerokim zakresie gęstości prądu. Jako dodatki stosuje się jednocześnie co najmniej trzy grupy związków chemicznych, z których pierwszą grupę, stosowaną w ilości od 0,001 g do 1,0 g/dm³ kąpeli, stanowią polioksyetylenowe czwartorzędowe aminy tłuszczowe o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza resztę kwasu tłuszczowego, X — grupę metylową lub etylową, Y — atom chloru, bromu, jodu lub grupę hydroksylową, zaś suma n + m jest większa lub równa 2 i mniejsza od 30. Drugą grupę stanowią estry kwasu fosforowego z alkoholami wielowodorotlenowymi i/lub produkt reakcji kwasu fosfo-

rowego z 1-chloro-2,3-epoksypropanem, stosowane w ilości od 0,001 g do 0,5 g/dm³ kąpeli. Trzecią grupę stanowi 2-merkaptobenzotiazol i jego pochodne, stosowany w ilości od 0,0005 g do 0,3 g/dm³ kąpeli. Oprócz powyższego zestawu dodatków korzystna jest, dla przebiegu procesów katodowych, obecność w kąpeli kwasu borowego lub jego soli.

Kąpiel według wynalazku sporządza się przez rozpuszczenie w wodzie kwasu 1-hydroksyetano-1,1-dwufosfonowego i soli miedzi, a następnie wodorotlenku potasowego w ilości niezbędnej do uzyskania odpowiedniego pH roztworu. Na koniec wprowadza się wyżej wymieniony zestaw substancji dodatkowych.

Parametry pracy powyższej kąpeli są następujące:

- optymalna temperatura pracy od 323 do 343 K,
- pH od 9 do 10,5,
- stosunek molowy kwasu 1-hydroksy-1,1-dwufosfonowego do jonów miedzi, korzystnie gdy jest zawarty w granicach od 4 : 1 do 6 : 1, przy czym stężenie jonów miedzi nie powinno być mniejsze od 5 g/dm³,
- katodową gęstość prądu od 0,01 do 3 A/dm².

Zaletą kąpeli według wynalazku jest przystosowanie jej do pracy w urządzeniach obrotowych, a po dobraniu odpowiedniego zakresu gęstości prądu także w urządzeniach stacjonarnych. Z uwagi na alkaliczny odczyn kąpiel ta nie działa agresywnie na stalowe konstrukcje i oprzyrządowanie wanien. Dzięki temu prawie nie ulega zanieczyszczeniu związkami żelaza i innymi metalami występującymi w stali.

Inną zaletą kąpeli według wynalazku jest pięciokrotnie mniejsze niż w kąpeli cyjankowej i prawie dwudziestokrotnie mniejsze niż w kwaśnej kąpeli siarczanowej stężenie jonów miedzi. To małe stężenie jonów miedzi jest szczególnie korzystne z uwagi na znacznie mniejsze straty metalu, powodowane wynoszeniem kąpeli na detalach, i wynikające stąd mniejsze stężenie jonów miedzi w ściekach, co ułatwia przebieg ich neutralizacji i ochronę środowiska.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony na niżej podanych przykładach.

Przykład I

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. Kwas 1-hydroksyetano-1,1-dwufosfonowy | — 200 g/dm ³ |
| 2. CuSO ₄ · 5H ₂ O | — 50 g/dm ³ |
| 3. KOH | — 150 g/dm ³ |
| 4. H ₃ BO ₃ | — 15 g/dm ³ |
| 5. Polioksyetylowana czwartorzędowa amina tłuszczowa (m + n = 2) | — 0,1 g/dm ³ |
| 6. Ester kwasu fosfonowego z glikolem etylenowym | — 0,03 g/dm ³ |
| 7. Sól sodowa 2-merkaptobenzotiazolu | — 0,005 g/dm ³ |

Przykład II

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Kwas 1-hydroksyetano-1,1-dwufosfonowy | — 150 g/dm ³ |
| 2. CuCO ₃ · Cu(OH) ₂ | — 20 g/dm ³ |
| 3. KOH | — 130 g/dm ³ |
| 4. H ₃ BO ₃ | — 5 g/dm ³ |
| 5. Produkt reakcji kwasu fosforowego z 1-chloro-2,3-epoksypropanem | — 0,05 g/dm ³ |
| 6. Polioksyetylowana czwartorzędowa amina tłuszczowa | — 0,5 g/dm ³ |
| 7. 2-merkaptobenzotiazol | — 0,1 g/dm ³ |

Przykład III

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Kwas 1-hydroksyetano-1,1-dwufosfonowy | — 120 g/dm ³ |
| 2. Cu(OH) ₂ | — 10 g/dm ³ |
| 3. KOH | — 100 g/dm ³ |
| 4. Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O | — 10 g/dm ³ |
| 5. Polioksyetylowana czwartorzędowa amina tłuszczowa (m + n = 22) | — 0,3 g/dm ³ |
| 6. Ester kwasu fosforowego z gliceryną | — 0,1 g/dm ³ |
| 7. Sól potasowa 2-merkaptobenzotiazolu | — 0,2 g/dm ³ |

Zastrzeżenie patentowe

Kąpiel alkaliczna do elektrolitycznego miedziowania z połyskiem, stanowiąca wodny roztwór kwasu 1-hydroksyetano-1,1-dwufosfonowego, soli miedzi i wodorotlenku potasu, **znamienna tym**, że zawiera jako dodatki co najmniej trzy grupy związków chemicznych stosowanych łącznie, z których pierwszą, w ilości od 0,001 g/dm³ do 1,0 g/dm³ stanowią polioksyetylowane czwartorzędowe aminy tłuszczowe o ogólnym wzorze $[RN(C_2H_4O)_nHX(C_2H_4O)_mH] Y^-$, gdzie R oznacza resztę kwasu tłuszczowego, X — grupę metylową lub etylową, Y — atom chloru, bromu, jodu lub grupę hydroksylową, zaś suma $n+m$ jest większa lub równa 2 i mniejsza od 30; drugą grupę stanowią estry kwasu fosforowego z alkoholami wielowodorotlenowymi i/lub produkt reakcji kwasu fosforowego z 1-chloro-2,3-epoksypropanem, stosowane w ilości od 0,001 g/dm³ do 0,5 g/dm³; trzecią grupę stanowi 2-merkaptobenzotiazal i/lub jego pochodne stosowany w ilości od 0,0005 g/dm³ do 0,3 g/dm³.

