



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 114 206 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**26.02.2003 Patentblatt 2003/09**

(21) Anmeldenummer: **99936607.3**

(22) Anmeldetag: **26.07.1999**

(51) Int Cl.7: **C25D 3/22, C25D 3/56**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP99/05318**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 00/014305 (16.03.2000 Gazette 2000/11)**

(54) **WÄSSRIGES ALKALISCHES CYANIDFREIES BAD ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON ZINK- ODER ZINKLEGIERUNGSÜBERZÜGEN**

CYANIDE-FREE AQUEOUS ALKALINE BATH USED FOR THE GALVANIC APPLICATION OF ZINC OR ZINC-ALLOY COATINGS

BAIN ALCALIN AQUEUX EXEMPT DE CYANURE S'UTILISANT POUR LE DEPOT PAR GALVANISATION DE REVETEMENTS EN ZINC OU EN ALLIAGE DE ZINC

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**

(30) Priorität: **02.09.1998 DE 19840019**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.07.2001 Patentblatt 2001/28**

(73) Patentinhaber: **ATOTECH Deutschland GmbH**  
**10553 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:  
• **SONNTAG, Birgit**  
**D-10555 Berlin (DE)**

• **GRIESER, Udo**  
**D-13599 Berlin (DE)**  
• **JAMES, Barrie Sydney**  
**Rugby, Warwickshire CV33 0XB (GB)**

(74) Vertreter: **Albrecht, Thomas, Dr.**  
**Kraus & Weisert,**  
**Thomas-Wimmer-Ring 15**  
**80539 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 037 634** **US-A- 5 435 898**

**EP 1 114 206 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Zinkabscheidungen aus cyanidischer, alkalischer Lösung dominieren seit vielen Jahren den industriellen Markt. Die immer höheren Auflagen an die Lohngalvaniken bezüglich der Entsorgung alter Zinkelektrolytbäder und die damit einhergehende strenge Kontrolle über das Abwasser führten zu einem verstärkten Interesse an den nicht toxischen, cyanidfreien Zinkelektrolytbädern. Cyanidfreie Zinkelektrolytbäder lassen sich in zwei Badtypen unterteilen, nämlich in schwach saure Zinkelektrolyte (enthaltend Zinkchlorid bzw. Zinksulfat) und alkalische Zinkatelektrolyte.

**[0002]** Aus schwach sauren Zinkbädern wird eine gleichmäßig glänzende Zinkschicht abgeschieden, so daß dieses Verfahren schnell einen starken Marktanteil behaupten konnte. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß seine Stromausbeute über einen breiten Stromdichtebereich immer 100% beträgt.

**[0003]** Bei Beschichtungsstücken, die eine einfache Form besitzen, mag dies positiv zu bewerten sein, da der Strom ausschließlich zur Abscheidung von Zink verbraucht wird. Doch führt dies bei Beschichtungsstücken, die eine kompliziertere Form besitzen, zu einer dicken Zinkschicht im Bereich hoher Stromdichten und zu sehr dünnen Zinkschichten im Bereich niedriger Stromdichten.

**[0004]** Das Verhältnis von Zinkschichtdicke im hohem Stromdichtebereich zur Zinkschichtdicke im niedrigen Stromdichtebereich wird als Schichtdickeverteilung bezeichnet und sollte im Idealfall 1 betragen. Zink- und Zinklegierungsbäder müssen immer höheren Ansprüchen genüge tun. Dementsprechend soll eine Zinkschicht auf dem zu beschichtenden Gegenstand überall die gleiche Schichtdicke besitzen und einen hohen Glanz aufweisen. Eine gute Schichtdickeverteilung kann erreicht werden durch das Senken der Stromausbeute im hohen Stromdichtebereich, während die Stromausbeute im niedrigen Stromdichtebereich aufrechterhalten bleibt.

**[0005]** Diese Art des Angleichens der Zinkschichtdicke über einen breiten Stromdichtebereich ist bisher nur durch die Abscheidung von Zink aus alkalischen, cyanidfreien Elektrolyten gelungen. Alkalische Zinkgalvanisierbäder sind allgemein auf der Basis einer wäßrigen Lösung von Zinkationen in Natriumoder Kaliumhydroxid aufgebaut. Durch die Verwendung dieser Bäder ist es möglich, Zinkschichten mit hohem Glanz abzuschneiden (DE 25 25 264, US 3 884 774), jedoch weisen diese Zinkschichten keine gleichmäßige Schichtdickeverteilung auf.

**[0006]** Im Stand der Technik wurden schon zahlreiche Vorschläge gemacht, um die Schichtdickeverteilung der Zinkschichten durch Zugabe geeigneter Additive zu verbessern (US 5 405 523, US 5 435 898, DE 195 09 713, US 4 030 987).

**[0007]** Bei den bislang vorgeschlagenen Additiven besteht nachteiligerweise jedoch die Neigung, daß die galvanisch erzeugten Zinkschichten abplatzen. Die Bildung von Zink- bzw. Zinklegierungsabplatzern von dem beschichteten Substrat, oft auch als Blasenbildung bezeichnet, stellt bei der Verwendung von cyanidfreien, alkalischen Bädern ein schwerwiegendes Problem dar, wobei noch keine gesicherten Erkenntnisse hinsichtlich dem Einfluß der jeweils verwendeten Zusätze auf die Blasenbildung vorliegen. Die Erscheinung der Blasenbildung wirkt sich als besonders nachteilig aus, weil sie oft erst nach Wochen auftritt und somit häufig zu Reklamationen bei der Beschichterindustrie führen kann.

**[0008]** In der US 5 405 523 wird als Zusatz in Zinklegierungsbädern eine Substanz mit dem Handelsnamen Mirapol A 15 und ähnliche Verbindungen beschrieben, die den Glanz von Zinklegierungen verbessern soll.

**[0009]** In der US 5 435 898 wird als Zusatz für Zink- und Zinklegierungsgalvanisierbäder eine ähnliche Verbindung mit dem Handelsnamen Mirapol WT beschrieben, die ebenfalls die Schichtdickeverteilung stark verbessern soll.

**[0010]** In der DE 195 09 713 wird ein Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer als Zusatz für Zink- und Zinklegierungsgalvanisierbäder beschrieben, welches der Zinkschicht eine gleichmäßige Schichtdicke verleihen soll.

**[0011]** In der US 4 030 987 wird ebenfalls ein Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer als Zusatz für Zink- und Zinklegierungsgalvanisierbäder beschrieben, welches der Zinkschicht eine gleichmäßige Schichtdicke verleihen soll.

**[0012]** Es hat sich herausgestellt, daß die oben beschriebenen Zusätze zu nachteiligen Folgen bei der Abscheidung der Zinkschicht, insbesondere zu einer Blasenbildung der Überzüge, führen.

**[0013]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Mängel des Stands der Technik zu überwinden und insbesondere ein wäßriges cyanidfreies alkalisches Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- und Zinklegierungsüberzügen bereitzustellen, mit dem Überzüge aus Zink- oder Zinklegierungen erhalten werden können, bei denen auch nach längerer Lagerung keine Tendenz zur Bildung von Abplatzern besteht. Dabei sollen die Vorteile dieser Bäder hinsichtlich einer gleichmäßigen Schichtdicke eines hohen Glanzes und der Gleichmäßigkeit der Legierungskomponenten im Überzug über einen breiten Bereich von Stromdichten aufrechterhalten werden.

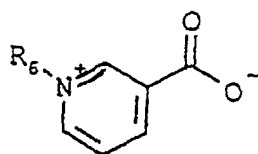
**[0014]** Es wurde nun gefunden, daß der Zusatz einer speziellen Art von quaternären Ammoniumpolymeren zu wäßrigen alkalischen cyanidfreien Zinkbädern die Schichtdickeverteilung der erhaltenen Überzüge verbessert und die Blasenbildung der Überzüge verringert.

**[0015]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein wäßriges alkalisches cyanidfreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf Substratoberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

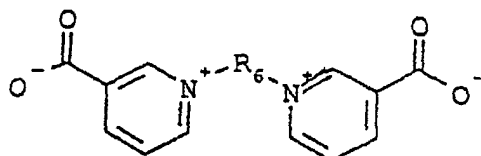
- (a) eine Zinkionenquelle und gegebenenfalls eine Quelle für weitere Metallionen,
- (b) Hydroxidionen und



der Formel C



B



C

worin  $R_6$  für einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

25 **[0021]** Die Menge dieses zusätzlichen Additivs in dem erfindungsgemäßen Bad beträgt 0,005 bis 0,5 g/l, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 g/l.

**[0022]** Die als weitere Additive in dem erfindungsgemäßen Bad verwendeten quaternären Derivate einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel 3 oder C sind an sich bekannte Verbindungen und beispielsweise in B. S. James, M Phil thesis, Aston Univ. 1979 bzw. DE 40 38 721 beschrieben. Die Herstellung dieser Derivate erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung von Nicotinsäure mit aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Halogenwasserstoffen.

30 **[0023]** Der Zusatz des weiteren Additivs B und/oder C ergibt eine weitere Verbesserung der Schichtdickeverteilung. Als weiterer Vorteil des Zusatzes der genannten Derivate B und C zu dem erfindungsgemäßen Bad ist die Verbesserung des Glanzes zu nennen.

35 **[0024]** Schließlich können die erfindungsgemäßen Bäder zusätzlich zu den obengenannten Additiven A, B und/oder C auch weitere Polymere, wie beispielsweise die in den obengenannten Druckschriften genannten Polymere, enthalten.

**[0025]** Abgesehen von dem erfindungsgemäß erfolgenden Zusatz des Polymeren der allgemeinen Formel A sowie gegebenenfalls des quaternären Derivats einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder C entsprechen die erfindungsgemäßen cyanidfreien Zinkbäder den üblichen wäßrigen alkalischen cyanidfreien Bädern, wie sie zur Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf verschiedenen Substraten verwendet werden. Standardbäder dieses Typs werden beispielsweise in DE 25 25 264 und US 3 884 774 beschrieben.

**[0026]** So enthalten die erfindungsgemäßen Bäder die üblichen Zinkionenquellen, wie beispielsweise Zinkmetall, Zinksalze und Zinkoxid, wobei aber Zinkoxid bevorzugt wird, das in alkalischer Lösung als Zinkat vorliegt.

45 **[0027]** Die Konzentration des Zinks in den erfindungsgemäßen Bädern liegt in dem für derartige Bäder üblichen Bereich von 0,2 bis 20 g/l vorzugsweise 5 bis 20 g/l.

**[0028]** Wenn aus den erfindungsgemäßen Bädern Überzüge aus Zinklegierungen abgeschieden werden sollen, dann enthalten die Bäder eine Quelle für weitere Metallionen. Als solche kommen vorzugsweise Kobalt-, Nickel-, Mangan- und/oder Eisenionen in Betracht. Vorzugsweise werden als Quellen für diese zusätzlichen Metallionen Salze der entsprechenden Metalle, vorzugsweise der oben beschriebenen Metalle, gegebenenfalls auch im Gemisch, eingesetzt.

50 **[0029]** Einzelbeispiele geeigneter Salze sind Nickelsulfat, Eisensulfat, Kobaltsulfat und Manganchlorid.

**[0030]** Die Konzentration der Metallionen in den erfindungsgemäßen Bädern kann innerhalb eines weiten Bereichs variieren und beträgt vorzugsweise 0,01 bis 100 g/l. Da bei unterschiedlichen Legierungstypen auch ein unterschiedlicher Legierungsanteil erforderlich ist, um beispielsweise den Korrosionsschutz zu verbessern, ist diese Konzentration von Metallion zu Metallion verschieden. Vorzugsweise enthalten die Bäder Zink in einer Menge von 0,2 bis 20 g/l, Kobalt in einer Menge von 10 bis 120 mg/l, Nickel in einer Menge von 0,3 bis 3 g/l, Mangan in einer Menge von 10 bis 100 g/l und Eisen in einer Menge von 10 bis 120 mg/l. Diese Konzentrationen beziehen sich auf die in dem Bad enthaltene Menge an Metallionen. Entsprechende Umrechnungen liefern die Mengen der jeweils einzusetzenden Salze dieser Metalle.

**[0031]** Wenn die erfindungsgemäßen Bäder die obengenannten zusätzlichen Metallionen enthalten, dann ist es zweckmäßig, den Bädern auch auf diese zusätzlichen Metallionen abgestimmte Komplexbildner zuzusetzen, um die Abscheidungspotentiale zu steuern und um eine gemeinsame Reduktion mit den vorhandenen Zinkionen zu ermöglichen.

**[0032]** Als solche Komplexbildner werden Chelatbildner bevorzugt. Beispiele für geeignete Chelatbildner sind Hydroxycarboxylate, wie Natriumgluconat, Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Polyamine, wie Polyethylendiamin, Aminocarboxylate, wie EDTA, Aminophosphonate, wie Amino-tris(methylenphosphonsäure), und mehrwertige Alkohole, wie Sorbit oder Saccharose. Der Chelatbildner kann einzeln oder im Gemisch in den erfindungsgemäßen Bädern enthalten sein, wobei dessen Menge vorzugsweise im Bereich von 2 bis 200 g/l liegt.

**[0033]** Die erfindungsgemäßen Bäder enthalten - wie die entsprechenden Bäder des Stands der Technik - eine Hydroxidionenquellen, vorzugsweise ein Alkalihydroxid. Üblicherweise wird Natriumhydroxid in einer Konzentration von 80 bis 250 g/l verwendet; jedoch sind auch andere Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide sowie Mischungen davon für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Bad geeignet. So zeigt sich durch Verwendung von z.B. Kaliumhydroxid eine Erhöhung des Glanzes der Zinkschicht.

**[0034]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Bäder bekannte Einebner, wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol und/oder Thioharnstoff enthalten, wobei Thioharnstoff bevorzugt wird. Die Konzentration des Einebners ist die übliche Konzentration von Zinkbädern und beträgt beispielsweise 0,01 bis 0,50 g/l. Weitere Zusätze für die erfindungsgemäßen Bäder sind aromatische Aldehyde oder deren Bisulfitaddukte.

**[0035]** Bevorzugte aromatische Aldehyde werden aus der Gruppe 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd oder Gemischen davon ausgewählt. Diese Additive, deren Konzentration im Bereich von 0,005 bis 1,0 g/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,50 g/l, liegt, wirken in an sich bekannter Weise als Glanzbildner. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für einen derartigen Glanzbildner ist Vanillin. Daneben kann das erfindungsgemäße Bad als Glanzbildner auch andere Substanzen, wie beispielsweise Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe Schwefelverbindungen, Aldehyde, Ketone, Amine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Proteine oder Reaktionsprodukte von Halogenhydrinen mit aliphatischen oder aromatischen Aminen, Polyaminen oder heterocyclischen Stickstoffverbindungen und Gemische davon, enthalten.

**[0036]** Schließlich können die erfindungsgemäßen Bäder noch wasserenthärcende Mittel enthalten, da durch derartige Zusätze die Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Bades gegenüber Fremdmationen, insbesondere Calcium und Magnesium aus Leitungswasser, verringert wird. Beispiele für derartige wasserenthärtende Mittel sind EDTA, Natriumsilikate und Weinsäure.

**[0037]** Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder können übliche leitende Substrate aus Metall mit einem Überzug aus Zink oder einer Zinklegierung versehen werden.

**[0038]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinküberzügen oder von Zinklegierungsüberzügen auf üblichen Substraten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Bad ein Bad mit der obigen Zusammensetzung verwendet wird. Vorzugsweise erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Abscheidung der Überzüge bei einer Stromdichte im Bereich von 0,01 bis 10 A/dm<sup>2</sup> sowie bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 45°C.

**[0039]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei 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 Zinkionenquelle dienen, damit das auf der Kathode abgeschiedene Zink durch Auflösung von Zink an der Anode zurückgewonnen wird. Andererseits können auch unlösliche Anoden, wie beispielsweise Eisenanoden, eingesetzt werden, wobei die dem Elektrolyten entzogenen Zinkionen auf andere Weise wieder zugesetzt werden müssen, z.B. unter Verwendung eines Zinklösebehälters.

**[0040]** Wie bei der galvanischen Abscheidung üblich, kann auch das erfindungsgemäße Verfahren unter Lufteinblasung, mit Warenbewegung oder ohne Bewegung, betrieben werden, ohne daß sich hierdurch irgendwelche Nachteile für die erhaltenen Überzüge ergeben.

**[0041]** Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

## 1. In den Beispielen angewendete Testverfahren

### 1.1 Blasen-Schnelltest zur Beurteilung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Additive

**[0042]** Um die Erscheinung der Blasenbildung zu beobachten, wurde ein eigener Blasen-Schnelltest entwickelt, der die Phänomene aus der Produktion reproduzierbar im Labor nachstellt. Dementsprechend wurde dieser Test so gewählt, daß er alle Eigenschaften, die zu Blasenbildung führen, in sich vereint. Dies ist im besonderen die Beschichtung unter Druckspannung, unter starker Lufteinblasung, bei Raumtemperatur, unter Anwesenheit blasenfördernder Sub-

## EP 1 114 206 B1

stanzen und mit hoher Schichtdicke. Es ist gelungen, die Erscheinung der Blasenbildung innerhalb von Stunden nach der Beschichtung bei solchen Elektrolyten, die Additive enthalten, die zu Blasenbildung neigen, hervorzurufen.

**[0043]** Bei dem Blasen-Schnelltest wurde eine Vorrichtung gemäß der Figur sowie folgender Grundelektrolyt verwendet:

- 10 g/l Zn
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 1,2 g/l Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer (DE 195 09 713, US 4 030 987)
- 0,19 g/l Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylaminopropylamin (US 3 884 774)
- 9,2 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
- 1,25 g/l Trilon D (Trinatriumsalz der Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure; Fa. BASF, 40%ige Lösung)
- 0,1 g/l 3-Mercaptotriazol

**[0044]** 900 ml der Lösung werden in ein breites 1l-Becherglas gefüllt (Figur). Als Anode dient eine umhüllte Zn-anode. Es wird bei starker Lufteinblasung (1 l/min) gearbeitet, welche aus einem L-förmigen Plastikrohr mit 6 kleinen Löchern (3 auf jeder Seite) unterhalb der eingesetzten Kathode ausströmt. Das Kathodenblech (18,5 cm x 5 cm) wird am unteren Ende gebogen und 35 min bei 2,8 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 20°C besitzen, da besonders bei niedriger Temperatur Blasen auftreten. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO<sub>3</sub> aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Danach wird das Blech vorsichtig gerade gebogen, bis es eine gestreckte Form einnimmt, und bei Raumtemperatur gelagert. Es muß täglich nach Blasen untersucht werden.

### 1.2 Schichtdickeverteilungstest

**[0045]** Es wird folgender Grundelektrolyt verwendet:

- 10 g/l Zn
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**[0046]** 250 ml der Lösung werden in eine Hüllzelle gefüllt. Als Anode dient eine Zn-anode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 28°C besitzen. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO<sub>3</sub> aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken seitlichen Rand bei hoher (2,8 A/dm<sup>2</sup>) und niedriger Stromdichte (0,5 A/dm<sup>2</sup>). Gemessen wird mit XRF an vier Stellen bei der jeweiligen Position, um den Meßfehler so gering wie möglich zu halten. Die Schichtdickeverteilung entspricht dem Verhältnis der gemessenen Werte für die Schichtdicke bei hoher (hcd) und niedriger Stromdichte (lcd).  
Schichtdickeverteilung = hcd:lcd

### 2. Herstellungsbeispiele für die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren

#### 2.1 Herstellung eines Polymeren, bei dem R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 4

**[0047]** 20,0 g (86,8 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff werden in 200 ml Wasser gelöst. Dann werden 11,13 g (86,8 mmol) 1,4-Dichlorbutan zugegeben. Nun wird 8 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

#### 2.2 Herstellung eines Polymeren, bei dem R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 3

**[0048]** 10,0 g (43,4 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff werden in 100 ml Wasser gelöst. Dann werden 4,95 g (43,4 mmol) 1,3-Dichlorpropan zugegeben. Nun wird 7 h unter Rühren auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

#### 2.3 Herstellung eines Polymeren, bei dem R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 6

**[0049]** 20,0 g (86,8 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff und 13,46 g (86,6 mmol) 1,6-Dichlorhexan werden in 50 ml Wasser 17 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

## EP 1 114 206 B1

### 2.4 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}$ ; $m = 3$ ; $p = 5$

**[0050]** 20,0 g (86,8 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff werden in 200 ml Wasser gelöst. Dann werden 12,36 g (86,8 mmol) 1,5-Dichlorpentan zugegeben. Nun wird 17 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

### 2.5 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Ethyl}$ ; $m = 3$ ; $p = 3$

**[0051]** 5,00 g (17,3 mmol) N,N'-Bis[3-(diethylamino)propyl]harnstoff werden in 10 ml Wasser gelöst. Dann werden 1,95 g (17,3 mmol) 1,3-Dichlorpropan zugegeben. Nun wird 16 h unter Rühren auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

### 2.6 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}$ ; $m = 2$ ; $p = 3$

**[0052]** 5,00 g (24,7 mmol) N,N'-Bis[2-(dimethylamino)ethyl]harnstoff werden in 10 ml Wasser gelöst. Dann werden 2,79 g (24,7 mmol) 1,3-Dichlorpropan zugegeben. Nun wird 24 h unter Rühren auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

### 3. Herstellungsbeispiel des quaternären Derivates der Pyridin-3-carbonsäure

**[0053]** Synthese von N,N'-p-Xylylen-bis-(pyridinium-3-carboxylat) (Formel C,  $R_6 = \text{p-Xylylen}$ ): 5,00 g (39,80 mmol) Nicotinsäure werden in 20 ml n-Butanol bei Raumtemperatur vorgelegt, dann werden 5,41 g (19,90 mmol)  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-p-xylol bei Raumtemperatur zugegeben. Dann wird 16 h unter Rühren auf 70°C erhitzt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 10 ml n-Butanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,85 g weiße Kristalle, die bei 220°C unter Zersetzung schmelzen.

### 4. Anwendungsbeispiele

#### Beispiele 1-6:

**[0054]** Es wird jeweils ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

- 10 g/l Zn
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 1 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 - 2.6 (berechnet als Festsubstanz)

**[0055]** 250 ml der Lösung werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Zn-anode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 28°C besitzen. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-%  $\text{HNO}_3$  aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken seitlichen Rand bei hoher (2,8 A/dm<sup>2</sup>) und niedriger Stromdichte (0,5 A/dm<sup>2</sup>). Gemessen wird mit XRF an vier Stellen bei der jeweiligen Position, um den Meßfehler so gering wie möglich zu halten. Die Schichtdickeverteilung entspricht dem Verhältnis der gemessenen Werte für die Schichtdicke bei hoher (hcd) und niedriger Stromdichte (lcd).

Schichtdickeverteilung = hcd:lcd

**[0056]** Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

Verwendetes Polymeres	Schichtdicke hcd	Schichtdicke lcd	Schichtdickeverteilung
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}$ ; $m = 3$ ; $p = 4$	6,11 $\mu\text{m}$	5,38 $\mu\text{m}$	1,14
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}$ ; $m = 3$ ; $p = 3$	6,19 $\mu\text{m}$	4,15 $\mu\text{m}$	1,49
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}$ ; $m = 3$ ; $p = 6$	4,71 $\mu\text{m}$	3,50 $\mu\text{m}$	1,35

## EP 1 114 206 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Verwendetes Polymeres	Schichtdicke hcd	Schichtdicke lcd	Schichtdickeverteilung
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 5	5,02 µm	4,03 µm	1,25
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Ethyl; m = 3; p = 3	0,76 µm	0,55 µm	1,37
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 2; p = 3	7,70 µm	3,53 µm	2,18

### Beispiele 7 - 12

**[0057]** Es wird ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

- 10 g/l Zn
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 1,2 g/l Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer (DE 195 09 713, US 4 030 987)
- 0,19 g/l Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylaminopropylamin (US 3 884 774)
- 9,2 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
- 1,25 g/l Trilon D (Trinatriumsalz der Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure; Fa. BASF, 40%ige Lösung)
- 0,1 g/l 3-Mercaptotriazol
- 1 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 - 2.6 (berechnet als Festsubstanz)

**[0058]** 900 ml der Lösung werden in ein breites 1l-Becherglas gefüllt (Figur). Als Anode dient eine umhüllte Zn-anode. Es wird bei starker Lufteinblasung (1 l/min) gearbeitet, welche aus einem L-förmigen Plastikrohr mit 6 kleinen Löchern (3 auf jeder Seite) unterhalb der eingesetzten Kathode ausströmt. Das Kathodenblech (18,5 cm x 5 cm) wird am unteren Ende gebogen und 35 min bei 2,8 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 20°C besitzen, da besonders bei niedriger Temperatur Blasen auftreten. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO<sub>3</sub> aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Danach wird das Blech vorsichtig gerade gebogen, bis es eine gestreckte Form einnimmt, und bei Raumtemperatur gelagert. Es muß täglich nach Blasen untersucht werden.

**[0059]** Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Verwendetes Polymeres	Blasenbildung
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 4	Keine
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 3	Keine
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 6	Keine
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 3; p = 5	Keine
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Ethyl; m = 3; p = 4	Keine
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = Methyl; m = 2; p = 3	Keine

### Beispiel 13:

**[0060]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zinkschicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

- 10 g/l ZnO
- 120 g/l KOH
- 1 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 (berechnet als Festsubstanz)
- 20 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
- 60 mg/l Thioharnstoff
- 40 mg/l Anisaldehyd (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

**[0061]** Ein Stahlblech (5 cm x 5 cm) wurde bei 2 A/dm<sup>2</sup> und 30°C 30 Minuten lang abgeschieden.

## EP 1 114 206 B1

**[0062]** Das Stahlblech wurde gespült und in einer handelsüblichen Blauchromatierung (Corrotriblue, Atotech) chromatiert. Das chromatierte Blech besaß handelsüblichen Standard. Die Zinkschicht zeigte keine Tendenz zur Blasenbildung, selbst Temperung im Umluftschrank bei 220°C für 30 Minuten und anschließendes Abschrecken in Leitungswasser mit Raumtemperatur führte nicht zu Abplatzern.

5

### Beispiel 14:

**[0063]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zinkschicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

10

- 12,5 g/l ZnO
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.2 (berechnet als Festsubstanz)
- 25 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
- 100 mg/l 3-Mercaptotriazol
- 50 mg/l p-Hydroxybenzaldehyd (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

15

**[0064]** Ein Hullzellblech wurde bei 1 Ampere und Raumtemperatur 15 Minuten lang abgeschieden.

20

**[0065]** Das Hullzellblech wurde gespült und in einer handelsüblichen Gelbchromatierung (Tridur Gelb Liquid, Atotech) chromatiert. Das chromatierte Blech besaß eine geringfügige Irisierung und handelsüblichen Standard.

**[0066]** Die Schichtdickeverteilung wurde nach dem oben beschriebenen Test gemessen, sie betrug 1,30.

**[0067]** Die Zinkschicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

25

### Beispiel 15:

**[0068]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zinkschicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

30

- 18,5 g/l ZnO
- 115 g/l NaOH
- 1,5 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.5 (berechnet als Festsubstanz)
- 25 mg/l N,N'-p-Xylylen-bis-(pyridinium-3-carboxylat)
- 70 mg/l Thioharnstoff
- 60 mg/l Vanillin (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

35

**[0069]** Schrauben aus Stahl wurden in einer Trommel bei einer Stromdichte von 0,1 - 1 A/dm<sup>2</sup> und Raumtemperatur galvanisiert.

40

**[0070]** Anschließend wurde gespült und in einer handelsüblichen Gelbchromatierung (Tridur Gelb Liquid, Atotech) chromatiert. Die chromatierten Schrauben besaßen handelsüblichen Standard.

**[0071]** Die glänzende Zinkschicht war auf den Schrauben sehr gleichmäßig verteilt und zeigte keine Tendenz zur Blasenbildung, selbst nicht bei Temperung für 30 Minuten auf 220°C im Trockenschrank und anschließendem Abschrecken in Wasser, welches Raumtemperatur besitzt.

45

### Beispiel 16:

**[0072]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Nickel-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

50

- 10 g/l ZnO
- 8 g/l NiSO<sub>4</sub> 6 H<sub>2</sub>O
- 120 g/l NaOH
- 30 g/l Triethanolamin
- 1,5 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.4 (berechnet als Festsubstanz)
- 50 mg/l Veretriumaldehyd (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

55

**[0073]** Ein Stahlblech (5 cm x 5 cm) wurde bei 3 A/dm<sup>2</sup> und 30°C 30 Minuten lang abgeschieden. Es wurde eine

## EP 1 114 206 B1

gleichmäßige, glänzende Zink-Nickel-Schicht abgeschieden.

**[0074]** Die Zink-Nickel-Schicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

### 5 Beispiel 17:

**[0075]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Eisen-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

- 10 15 g/l ZnO  
120 g/l NaOH  
60 mg/l Eisen (als  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )  
25 g/l Natriumglukonat  
2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.2 (berechnet als Festsubstanz)  
15 200 mg/l 3-Mercaptotriazol  
40 mg/l Heliotropin (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

**[0076]** Ein Hullzellblech wurde bei Ampere und Raumtemperatur 15 Minuten lang abgeschieden.

20 **[0077]** Das Hullzellblech wurde gespült und in einer handelsüblichen Schwarzchromatierung für Zink-Eisen-Schichten (Tridur Schwarz Liquid ZnFe, Atotech) chromatiert. Das chromatierte Blech besaß eine sehr gute Schwarzfärbung.

**[0078]** Die Schichtdickeverteilung wurde nach dem oben beschriebenen Test gemessen, sie betrug 1,50.

**[0079]** Die Zink-Eisen-Schicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

### 25 Beispiel 18:

**[0080]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Eisen-Kobalt-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

- 30 12,5 g/l ZnO  
110 g/l NaOH  
30 mg/l Eisen (als  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )  
30 mg/l Kobalt (als  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )  
25 g/l Natriumglukonat  
35 2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.3 (berechnet als Festsubstanz)  
100 mg/l 3-Mercaptotriazol  
25 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat

40 **[0081]** Ein Stahlblech (5 cm x 5 cm) wurde bei 2 A/dm<sup>2</sup> und Raumtemperatur 30 Minuten lang abgeschieden. Es wurde eine gleichmäßige, glänzende Zink-Eisen-Kobalt-Schicht abgeschieden.

**[0082]** Die Zink-Eisen-Kobalt-Schicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

### 45 Beispiel 19:

**[0083]** Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Mangan-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

- 50 15 g/l ZnO  
120 g/l NaOH  
40 g/l  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
40 g/l Natriumglukonat  
4 g/l Ascorbinsäure  
2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 (berechnet als Festsubstanz)  
55 100 mg/l 3-Mercapto-1,2,4-triazol  
20 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat

**[0084]** Ein Hullzellblech wurde bei 1 Ampere und Raumtemperatur 15 Minuten lang abgeschieden. Das Hullzellblech

## EP 1 114 206 B1

wurde gespült und 10 s in 0,3 Vol% HNO<sub>3</sub> aufgehellt.

**[0085]** Die Schichtdickeverteilung wurde nach dem oben beschriebenen Test gemessen; sie betrug 1,41.

**[0086]** Der Mangan einbau wurde an den gleichen Positionen mit XRF gemessen, an denen auch die Schichtdickemessung erfolgte. Bei 2,8 A/dm<sup>2</sup> betrug der Gehalt an Mangan 5,65%; bei 0,5 A/dm<sup>2</sup> betrug der Mangangehalt 7,81%.

5

### Vergleichsbeispiele 1 - 4:

**[0087]** Es wird ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

10

- 10 g/l Zn
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 1 g/l Zusatz der in den genannten Druckschriften beschriebenen Additive (berechnet als Festsubstanz)

15

**[0088]** 250 ml der Lösung werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Zn-anode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 28°C besitzen. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO<sub>3</sub> aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken seitlichen Rand bei hoher (2,8 A/dm<sup>2</sup>) und niedriger Stromdichte (0,5 A/dm<sup>2</sup>). Gemessen wird mit XRF an vier Stellen bei der jeweiligen Position, um den Meßfehler so gering wie möglich zu halten. Die Schichtdickeverteilung entspricht dem Verhältnis der gemessenen Werte für die Schichtdicke bei hoher (hcd) und niedriger Stromdichte (lcd).

20

Schichtdickeverteilung = hcd:lcd

**[0089]** Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3 zusammengestellt.

25

Tabelle 3

Verwendetes Polymeres	Schichtdicke hcd	Schichtdicke lcd	Schichtdickeverteilung
Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Imidazol DE 25 25 264	11,0 µm	3,80 µm	2,90
Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylaminopropylamin US 3 884 774	8,65 µm	2,70 µm	3,20
Mirapol WT US 5 435 898	5,89 µm	4,17 µm	1,41
Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer DE 195 09 713	7,10 µm	2,58 µm	2,75

40

### Vergleichsbeispiele 5 - 6:

**[0090]** Es wird ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

45

- 10 g/l Zn
- 130 g/l NaOH
- 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 1,2 g/l Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer (DE 195 09 713, US 4 030 987)
- 0,19 g/l Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylaminopropylamin (US 3 884 774)
- 9,2 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
- 1,25 g/l Trilon D (Fa. BASF, 40%ige Lösung)
- 0,1 g/l 3-Mercaptotriazol
- 1 g/l Zusatz der in den genannten Druckschriften beschriebenen Additive (berechnet als Festsubstanz)

50

55

**[0091]** 900 ml der Lösung werden in ein breites 11-Becherglas gefüllt (Figur). Als Anode dient eine umhüllte Zn-anode. Es wird bei starker Lufteinblasung (1 l/min) gearbeitet, welche aus einem L-förmigen Plastikrohr mit 6 kleinen Löchern (3 auf jeder Seite) unterhalb der eingesetzten Kathode ausströmt. Das Kathodenblech (18,5 cm x 5 cm) wird

am unteren Ende gebogen und 35 min bei 2,8 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 20°C besitzen, da besonders bei niedriger Temperatur Blasen auftreten. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO<sub>3</sub> aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Danach wird das Blech vorsichtig gerade gebogen, bis es eine gestreckte Form einnimmt, und bei Raumtemperatur gelagert. Es muß täglich nach Blasen untersucht werden.

[0092] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

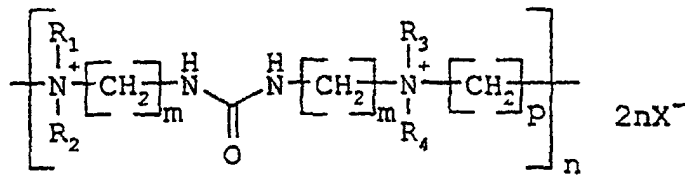
Tabelle 4

Verwendetes Polymeres	Blasenbildung
Mirapol WT US 5 435 898	Stark innerhalb von 3 d
Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer DE 195 09 713	Sofort sehr stark

Patentansprüche

1. Wäßriges alkalisches cyanidfreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf Substratoberflächen, wobei es

- (a) eine Zinkionenquelle und gegebenenfalls eine Quelle für weitere Metallionen,
- (b) Hydroxidionen und
- (c) ein in dem Bad lösliches Polymeres der allgemeinen Formel A



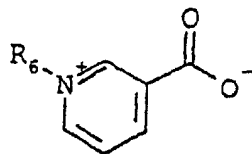
A

worin m den Wert 2 oder 3 hat, n einen Wert von mindestens 2 hat, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl stehen, p einen Wert im Bereich von 3 bis 12 hat und X<sup>-</sup> für Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und/oder I<sup>-</sup> steht sowie gegebenenfalls (d) übliche Additive enthält.

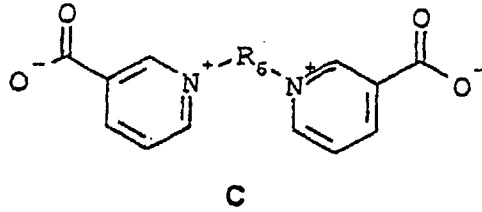
2. Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der allgemeinen Formel A n einen Wert im Bereich von 2 bis 80, vorzugsweise von 3 bis 20, hat.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in dem Bad lösliche Polymere der Formel A in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,25 bis 10 g/l, vorhanden ist.

4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es weiterhin ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel C



B



10  
 worin R<sub>6</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht, enthält.

15  
**5.** Bad nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das quaternäre Derivat der Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder C in einer Menge von 0,005 bis 0,5 g/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,2 g/l, vorhanden ist.

**6.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinkionenquelle Zinkoxid ist.

20  
**7.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration der Zinkionen 0,2 bis 20 g/l beträgt.

**8.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die weiteren Metallionen Kobalt-, Nickel-, Mangan- und/oder Eisenionen sind.

25  
**9.** Bad nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Zink in einer Menge von 0,2 bis 20 g/l, das Kobalt in einer Menge von 10 bis 120 mg/l, das Nickel in einer Menge von 0,3 bis 3 g/l, das Mangan in einer Menge von 10 bis 100 g/l und das Eisen in einer Menge von 10 bis 120 mg/l vorliegt.

30  
**10.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Alkali Natriumhydroxid ist.

**11.** Bad nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Natriumhydroxid in einer Menge von 80 bis 250 g/l vorliegt.

35  
**12.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Alkali Kaliumhydroxid ist.

**13.** Bad nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Kaliumhydroxid in einer Menge von 80 von 250 g/l vorliegt.

40  
**14.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Additiv einen Glanzbildner aus der Gruppe Schwefelverbindungen, Aldehyde, Ketone, Amine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Proteine oder Reaktionsprodukte von Halogenhydrinen mit aliphatischen oder aromatischen Aminen, Polyaminen oder heterocyclischen Stickstoffverbindungen und Gemische davon enthält.

45  
**15.** Bad nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Additiv einen aromatischen Aldehyd oder ein Bisulfidaddukt davon enthält.

50  
**16.** Bad nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der aromatische Aldehyd aus der Gruppe 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd oder Gemischen davon ausgewählt ist.

**17.** Bad nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** der aromatische Aldehyd in einer Menge von 0,005 bis 1,0 g/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,50 g/l, vorhanden ist.

55  
**18.** Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** es weiterhin einen Komplexbildner oder ein Wasserenthärtungsmittel enthält.

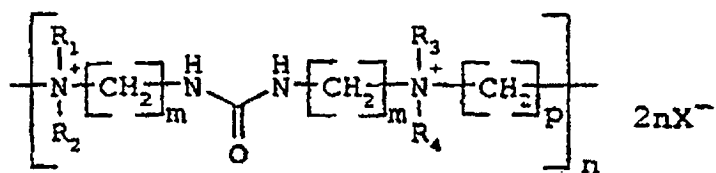
**19.** Bad nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Komplexbildner einen Chelatbildner enthält.

## EP 1 114 206 B1

20. Bad nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Chelatbildner aus der Gruppe Hydroxycarboxylate, Aminoalkohole, Polyamine, Aminocarboxylate, Aminophosphonate und mehrwertige Alkohole sowie Gemischen davon ausgewählt ist.
- 5 21. Bad nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Chelatbildner in einer Menge von 2 bis 200 g/l vorliegt.
22. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** es weiterhin als Einebner eine Schwefelverbindung enthält.
- 10 23. Bad nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Einebner 3-Mercapto-1,2,4-triazol und/oder Thioharnstoff enthält.
24. Bad nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** es die Schwefelverbindung in einer Menge von 0,01 bis 0,50 g/l enthält.
- 15 25. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinküberzügen oder von Zinklegierungsüberzügen, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bad ein Bad nach den Ansprüchen 1 bis 24 verwendet wird.
- 20 26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bad bei einer Stromdichte von 0/01 bis 10 A/dm<sup>2</sup> betrieben wird.
27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bad bei Temperaturen von 15 bis 45°C betrieben wird.
- 25 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Trommelgalvanisierungsverfahrens abgeschieden werden.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Gestellgalvanisierungsverfahrens abgeschieden werden.
- 30 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Zinküberzug abgeschieden wird.
- 35 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Zinklegierungsüberzug abgeschieden wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Überzug aus einer Zinklegierung mit ein oder mehreren Metallen aus der Gruppe Kobalt, Nickel, Mangan oder Eisen abgeschieden wird.
- 40

### Claims

- 45 1. An aqueous, alkaline, cyanide-free bath for electrodeposition of zinc or zinc alloy coatings on substrate surfaces, wherein it contains
- (a) a zinc ion source and optionally a source of further metal ions,
- (b) hydroxide ions and
- (c) a polymer of the general formula A soluble in the bath
- 50
- 55



A

10 in which m has the value 2 or 3, n a value of at least 2,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ , which may be identical or different, each denote methyl, ethyl or hydroxyethyl, p has a value in the range from 3 to 12 and  $X^-$  denotes  $Cl^-$ ,  $Br^-$  and/

or  $I^-$

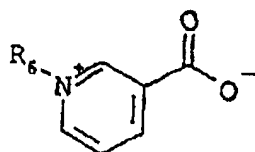
optionally together with

15 (d) conventional additives.

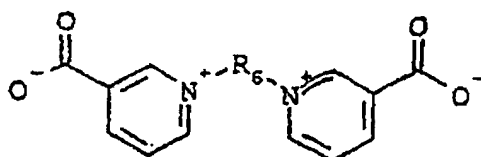
2. A bath according to claim 1, **characterised in that** in the general formula A n has a value in the range from 2 to 80, preferably from 3 to 20.

20 3. A bath according to claim 1 or 2, **characterised in that** the polymer of formula A soluble in the bath is present in an amount of from 0.1 to 50 g/l, preferably 0.25 to 10 g/l.

25 4. A bath according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** it further contains a quaternary derivative of a pyridine-3-carboxylic acid of the formula B and/or a quaternary derivative of a pyridine-3-carboxylic acid of the formula C



B



C

45 wherein  $R_6$  denotes a saturated or unsaturated, aliphatic, aromatic or araliphatic hydrocarbon radical with 1 to 12 carbon atoms.

50 5. A bath according to claim 4, **characterised in that** the quaternary derivative of pyridine-3-carboxylic acid of the formula B and/or C is present in an amount of from 0.005 to 0.5 g/l, preferably of from 0.01 to 0.2 g/l.

6. A bath according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the zinc ion source is zinc oxide.

55 7. A bath according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the concentration of zinc ions amounts to from 0.2 to 20 g/l.

8. A bath according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the further metal ions are cobalt, nickel, manganese and/or iron ions.

## EP 1 114 206 B1

9. A bath according to claim 8, **characterised in that** the zinc is present in an amount of from 0.2 to 20 g/l, the cobalt in an amount of from 10 to 120 mg/l, the nickel in an amount of from 0.3 to 3 g/l, the manganese in an amount of from 10 to 100 g/l and the iron in an amount of from 10 to 120 mg/l.
- 5 10. A bath according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the alkali is sodium hydroxide.
11. A bath according to claim 10, **characterised in that** the sodium hydroxide is present in an amount of from 80 to 250 g/l.
- 10 12. A bath according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the alkali is potassium hydroxide.
13. A bath according to claim 12, **characterised in that** the potassium hydroxide is present in an amount of from 80 to 250 g/l.
- 15 14. A bath according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** it contains as additive a brightener from the group containing sulfur compounds, aldehydes, ketones, amines, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, proteins or reaction products of halohydrins with aliphatic or aromatic amines, polyamines or heterocyclic nitrogen compounds and mixtures thereof.
- 20 15. A bath according to claim 14, **characterised in that** it contains as additive an aromatic aldehyde or a bisulfite adduct thereof.
- 25 16. A bath according to claim 15, **characterised in that** the aromatic aldehyde is selected from the group comprising 4-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, 3,4-methylenedioxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxybenzaldehyde or mixtures thereof.
17. A bath according to claim 15 or 16, **characterised in that** the aromatic aldehyde is present in an amount of from 0.005 to 1.0 g/l, preferably of from 0.01 to 0.50 g/l.
- 30 18. A bath according to any one of claims 1 to 17, **characterised in that** it further contains a complexing agent or a water-softening agent.
19. A bath according to claim 18, **characterised in that** it contains a chelating agent as complexing agent.
- 35 20. A bath according to claim 19, **characterised in that** the chelating agent is selected from the group comprising hydroxycarboxylates, aminoalcohols, polyamines; aminocarboxylates, aminophosphonates and polyhydric alcohols together with mixtures thereof.
- 40 21. A bath according to claim 18 or 19, **characterised in that** the chelating agent is present in an amount of from 2 to 200 g/l.
22. A bath according to any one of claims 1 to 21, **characterised in that** it further contains a sulfur compound as levelling agent.
- 45 23. A bath according to claim 22, **characterised in that** it contains 3-mercapto-1,2,4-triazole and/or thiourea as levelling agent.
24. A bath according to claim 22 or 23, **characterised in that** it contains the sulfur compound in an amount of from 0.01 to 0.50 g/l.
- 50 25. A process for electrodeposition of zinc coatings or zinc alloy coatings, **characterised in that** the bath used is a bath according to claims 1 to 24.
- 55 26. A process according to claim 25, **characterised in that** the bath is operated at a current density of from 0.01 to 10 A/dm<sup>2</sup>.
27. A process according to claim 25 or 26, **characterised in that** the bath is operated at temperatures of from 15 to 45°C.

28. A process according to any one of claims 25 to 27, **characterised in that** coatings are deposited on a conductive substrate using a drum plating process.

5 29. A process according to any one of claims 25 to 27, **characterised in that** the coatings are deposited on a conductive substrate using a rack plating process.

30. A process according to any one of claims 25 to 29, **characterised in that** a zinc coating is deposited.

10 31. A process according to any one of claims 25 to 29, **characterised in that** a zinc alloy coating is deposited.

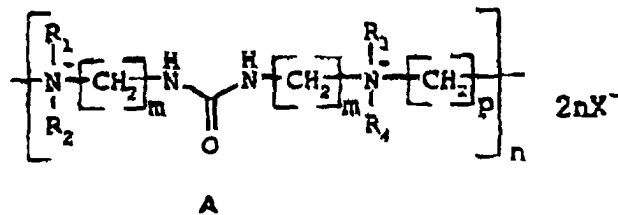
32. A process according to claim 31, **characterised in that** a coating of a zinc alloy with one or more metals from the group cobalt, nickel, manganese or iron is deposited.

15 **Revendications**

1. Bain alcalin aqueux exempt de cyanure utilisé pour le dépôt par galvanisation de revêtements en zinc ou en alliage de zinc sur des substrats, contenant

- 20 (a) une source d'ions zinc et le cas échéant une source pour d'autres ions métalliques,  
 (b) des ions hydroxyde et  
 (c) un polymère soluble dans un bain de formule générale A

25



35 dans laquelle m a une valeur égale à 2 ou 3, n une valeur d'au moins 2, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> qui peuvent être identiques ou différents, correspondent chacun à du méthyle, à de l'éthyle, et à de l'hydroxyéthyle, p a une valeur située dans une plage allant de 3 à 12 et X<sup>-</sup> correspond à Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et / ou T<sup>-</sup>;  
 ainsi que, le cas échéant,  
 (d) des additifs traditionnels.

40

2. Bain selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** n dans la formule générale A possède une valeur située dans une plage allant de 2 à 80, de préférence de 3 à 20.

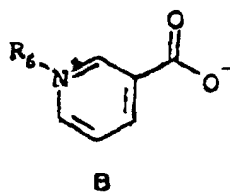
45

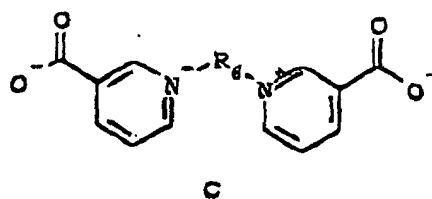
3. Bain selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le polymère de formule A soluble dans le bain existe dans des proportions allant de 0,1 à 50 g / l, de préférence de 0,25 à 10 g / l.

50

4. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**il contient en plus un dérivé quaternaire d'un acide pyridine-3-carboxylique de formule B et / ou un dérivé quaternaire d'un acide pyridine-3-carboxylique de formule C

55





10 dans laquelle  $R_6$  correspond à un reste d'hydrocarbure saturé ou insaturé, aliphatique, aromatique ou araliphatique ayant 1 à 12 atomes de carbone.

- 15
5. Bain selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le dérivé quaternaire de l'acide pyridine-3-carboxylique de formule B et / ou de formule C est présent dans des proportions allant de 0,005 à 0,5 g / l, de préférence de 0,01 à 0,2 g / l.
- 20
6. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la source des ions zinc est l'oxyde de zinc.
- 25
7. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la concentration des ions zinc s'élève de 0,2 à 20 g / l.
- 30
8. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les autres ions métalliques sont des ions cobalt, nickel, manganèse et / ou fer.
- 35
9. Bain selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le zinc est présent dans des proportions allant de 0,2 à 20 g / l, le cobalt est présent dans des proportions allant de 10 à 120 mg / l, le nickel est présent dans des proportions allant de 0,3 à 3 g / l, le manganèse est présent dans des proportions allant de 10 à 100 g / l et le fer est présent dans des proportions allant de 10 à 120 mg / l.
- 40
10. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'alcali est de l'hydroxyde de sodium.
- 45
11. Bain selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'hydroxyde de sodium est présent dans des proportions allant de 80 à 250 g / l.
- 50
12. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'alcali est de l'hydroxyde de potassium.
- 55
13. Bain selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'hydroxyde de potassium est présent dans des proportions allant de 80 à 250 g / l.
14. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le bain contient comme additif un agent de brillance provenant du groupe des composés sulfurés, de l'aldéhyde, de la cétone, des amines, de l'alcool polyvinylique, du polyvinyle pyrrolidone, des protéines ou des produits de réactions des halogénures avec des amines aliphatiques ou aromatiques, des polyamines ou des composés azotés hétérocycliques, et des mélanges de ceux-ci.
15. Bain selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'il** contient comme additif un aldéhyde aromatique ou un adduit de bisulfite de celui-ci.
16. Bain selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'aldéhyde aromatique est sélectionné parmi le groupe 4-hydroxybenzaldéhyde, 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, 3,4-diméthoxybenzaldéhyde, 3,4-méthylènedioxybenzaldéhyde, 2-hydroxybenzaldéhyde et 4-hydroxybenzaldéhyde ou des mélanges de ceux-ci.
17. Bain selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** l'aldéhyde aromatique est présent dans des proportions allant de 0,005 à 1,0g / l, de préférence, de 0,01 à 0.50 g / l.

## EP 1 114 206 B1

18. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre un agent complexant ou un décalcifiant de l'eau.
- 5 19. Bain selon la revendication 18, **caractérisé en ce qu'il** contient comme agent complexant un agent chélaté.
20. Bain selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** l'agent chélaté est sélectionné parmi le groupe des hydroxycarboxylates, des amino-alcools, des polyamines, des amino-carboxylates, des amino-phosphates et des alcools hétéroxènes ainsi que des mélanges de ceux-ci.
- 10 21. Bain selon la revendication 18 ou 19, **caractérisé en ce que** l'agent chélaté est présent dans des proportions allant de 2 à 200 g / l.
22. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre comme agent nivelant un composé sulfuré.
- 15 23. Bain selon la revendication 22, **caractérisé en ce qu'il** contient comme agent nivelant du 3-mercapto-1,2,4-triazol et / ou de la thiourée.
- 20 24. Bain selon la revendication 22 ou 23, **caractérisé en ce qu'il** contient le composé sulfuré dans des proportions allant de 0,01 à 0,50 g / l.
- 25 25. Procédé pour le dépôt par galvanisation de revêtements en zinc ou en alliage de zinc, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme bain un bain selon les revendications 1 à 24.
26. Procédé selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** le bain est utilisé avec une intensité allant de 0,01 à 10 A / dm<sup>2</sup>.
27. Procédé selon la revendication 25 ou 26, **caractérisé en ce que** le bain est exploité à des températures allant de 15 à 45° C.
- 30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, **caractérisé en ce que** les revêtements sont déposés sur un substrat conducteur en utilisant un procédé de galvanisation au tonneau.
- 35 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, **caractérisé en ce que** les revêtements sont déposés sur un substrat conducteur en utilisant un procédé de galvanisation au panier.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, **caractérisé en ce qu'un** revêtement en zinc est déposé.
- 40 31. Procédé selon l'une des revendications 25 à 29, **caractérisé en ce qu'un** revêtement en alliage de zinc est déposé.
- 45 32. Procédé selon la revendication 31, **caractérisé en qu'un** revêtement en alliage de zinc comprenant un ou plusieurs métaux issus du groupe cobalt, nickel, manganèse ou fer est déposé.
- 50
- 55

FIG

