

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebener Kupferüberzüge und die Verwendung.

Es ist seit langem bekannt, daß sauren, insbesondere den am meisten verbreiteten Schwefelsauren Kupferelektrolyten bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt werden können, um statt einer kristallin-matten Abscheidung glänzende Kupferüberzüge zu erhalten. Für diesen Zweck werden zum Beispiel Polyäthylenglycol, Thioharnstoff, Gelatine, Melasse, Kaffee-Extrakt, "basische" Farbstoffe und Thiophosphorsäureester verwendet. Solche Bäder besitzen jedoch keinerlei praktische Bedeutung mehr, da die Qualität der erhaltenen Kupferüberzüge nicht den heutigen Anforderungen entspricht. So sind die Überzüge entweder zu spröde oder sie besitzen einen zu geringen Glanz bzw. fallen in bestimmten Stromdichtebereichen reliefartig aus.

Bekannt ist der Zusatz von Polyalkyliminen in Verbindung mit organischen Thioverbindungen (DE-PS 1246347) und Polyvinylverbindungen in Mischung mit sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen und organischen, insbesondere aromatischen Thioverbindungen (De-AS 1521062). Derartige Kupferelektrolyte erlauben aber nicht den Einsatz höherer kathodischer Stromdichten, und die abgeschiedenen Kupferüberzüge können außerdem nur nach einer vorausgegangenen Zwischenbehandlung vernickelt werden. In der genannten DE-AS 1521062 wird außerdem ein saures Kupferbad beschrieben, das neben einer polymeren saurestoffhaltigen Verbindung mit hydrophiler Gruppe noch mindestens eine substituierte Phenazoniumverbindung gelöst enthält.

Bei diesen monomeren Phenazoniumverbindungen ist die anwendbare Stromdichte sowie das Alterungsverhalten verbesserungswürdig. Weiter sind Kombinationen von organischen Thioverbindungen und nichtionogenen Netzmitteln mit anderen Farbstoffen wie zum Beispiel Kristall-Violett (EP-PS 71512), Amiden (DE-PS 2746938), Phthalocyanin-Derivaten mit Apo-Safranin (DE-PS 3420999) bekannt. Anstelle des Farbstoffes werden auch undefinierte Umsetzungsprodukte von Polyaminen mit Benzylchlorid (DE-PS 2541897) bzw. Epichlorhydrin (EU-PS 68807) oder solche mit Thioverbindungen und Acrylamid (EU-PS 107109) verwendet.

Die bisher bekannten Bäder ergeben alle ungleichmäßige Abscheidungen; insbesondere die Kombination mit stickstoffhaltigen Thioverbindungen.

30 Einen Fortschritt erbrachten Bäder, die polymere Phenazoniumverbindungen (DE-PS 2039831) enthalten; diese finden hauptsächlich in Kombination mit nichtionogenen Netzmitteln und organischen Schwefelverbindungen Anwendung.

Zwar ist es Stand der Technik, nichtionogene Netzmittel den sauren Kupferbädern zuzusetzen, die Entfernung der feinen Rauheit gelang damit jedoch nicht.

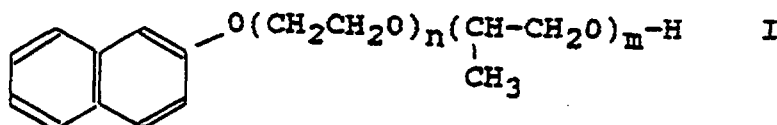
Die Verwendung von β -Naphthol-Polyglycoläther als Zusatz eines Kupferbades werden in der DE-OS 37 21 985 (Beispiel 2) und GB-A-2075063 offenbart, jedoch nicht in der Kombination mit polymeren Phenazoniumverbindungen.

In der DE-PS 3104108 wird ein Fluorboratbad beschrieben, das β -Naphtholäthoxylat in Kombination mit einem Phthalocyanin-Farbstoff enthält. Der Elektrolyt selbst zeigt nur eine mäßige Einebnung im Vergleich zu polymeren Phenazoniumverbindungen.

Nachteilig bei diesen Bädern ist bei hoher Einebnung eine feine Rauheit (Pittings, Nodules) auf der Schicht, welche das dekorative Aussehen besonders großflächiger Teile empfindlich stört. Diese Rauheit rührt nicht von Schwebeteilchen im Elektrolyten her, sondern beruht auf einer gestörten Abscheidung in der kathodischen Doppelschicht. Diese tritt besonders bei stickstoffhaltigen Schwefelverbindungen (sog. Thioharnstoffderivaten) und bei Phenazoniumverbindungen auf.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, diese beschriebenen Nachteile zu vermeiden und darüber hinaus die vorteilhafte Einebnung nicht zu verschlechtern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein saures Bad gelöst, das mindestens eine Mischung bestehend aus β -Naphtholalkoxylaten der allgemeinen Formel I



in der $n = 0 - 50$, vorzugsweise $10 - 25$, und $m = 0 - 50$, vorzugsweise $0 - 10$, bedeuten, wobei $n + m \geq 3$ ist, Thioharnstoff oder Thioharnstoffderivat und polymere Phenazoniumverbindung enthält.

Als β -Naphtholalkoxylate der allgemeinen Formel I eignen sich besonders Verbindungen der

Tabelle 1

5	β -Naphthol-tetracosa(äthoxylat)	$n = 24; m = 0$
	β -Naphthol-eicosa(äthoxylat)	$n = 20; m = 0$
	β -Naphthol-octadeca(äthoxylat)	$n = 18; m = 0$
	β -Naphthol-hexadeca(äthoxylat)	$n = 16; m = 0$
10	β -Naphthol-tetradeca(äthoxylat)	$n = 14; m = 0$
	β -Naphthol-trideca(äthoxylat)	$n = 13; m = 0$
	β -Naphthol-dodeca(äthoxylat)	$n = 12; m = 0$
	β -Naphthol-deca(äthoxylat)	$n = 10; m = 0$
	β -Naphthol-octa(äthoxylat)	$n = 8; m = 0$
15	β -Naphthol-hexa(äthoxylat)	$n = 6; m = 0$
	β -Naphthol-tetracosa(propoxylat)	$n = 0; m = 24$
	β -Naphthol-tetracosa(äthoxy)-mono(propoxylat)*)	$n = 24; m = 1$
	β -Naphthol-octadeca(äthoxy)-di(propoxylat)*)	$n = 20; m = 2$
	β -Naphthol-mono(propoxy)-tetracosa(äthoxylat)*)	$n = 24; m = 1$
20	β -Naphthol-di(propoxy)-octadeca(äthoxylat)*)	$n = 20; m = 2$
	+) Misch- oder Blockpolymerisat	

Als Stickstoffhaltige Thioverbindungen finden Thioharnstoff und Thioharnstoffderivate sowie S- und N-haltige heterocyclische Verbindungen Anwendung.

Tabelle 2 enthält Beispiele für stickstoffhaltige Thioverbindungen (sog. Thioharnstoffderivate) oder S- und N-haltige heterocyclische Verbindungen und Tabelle 3 für polymere Phenazoniumverbindungen.

Tabelle 2

5	Thioharnstoff
	N-Acetylthioharnstoff
	N-Trifluoroacetylthioharnstoff
	N-Äthylthioharnstoff
10	N-Cyanoacetylthioharnstoff
	N-Allylthioharnstoff
	o-Tolylthioharnstoff
15	N,N'-Butylenthioharnstoff
	Thiazolidinthiol(2)
	4-Thiazolinthiol(2)
	Imidazolidinthiol(2) (N,N'-Äthylenthioharnstoff).
20	4-Methyl-2-pyrimidinthiol
	2-Thiouracil

Tabelle 3

	Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
30	Poly(2-methyl-7-diäthylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)
	Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
	Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumacetat)
	Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
35	Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)
	Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazoniumacetat)
	Poly(7-äthylamino-2,5-diphenyl-phenazoniumchlorid)
40	Poly(2,8-dimethyl-7-diäthylamino-5-p-tolyl-phenazoniumchlorid)
	Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)
	Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
45	Poly(7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)

Für die erfindungsgemäßen Lösungen werden Gemische der in den Tabellen 1,2 und 3 aufgeführten Verbindungen eingesetzt.

50 Die bevorzugte Menge, in der das β -Naphtholäthoxylat zugegeben werden muß, um eine deutliche Verbesserung der Kupferabscheidung zu erzielen, beträgt etwa 0,005 bis 3 g/Liter vorzugsweise 0,01 bis 0,25 g/Liter.

Die β -Naphtholäthoxylate sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzen von β -Naphthol mit Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd hergestellt werden.

55 Die Einzelkomponenten des erfindungsgemäßen Kupferbades können im allgemeinen vorteilhaft innerhalb folgender Grenzkonzentrationen im anwendungsfertigen Bad enthalten sein:

Übliche sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen vorzugsweise	0,005 - 20 g/Liter 0,01 - 5 g/Liter
Übliche organische Thioverbindungen mit hydrophilen Gruppen vorzugsweise	0,0005 - 0,2 g/Liter 0,001 - 0,03 g/Liter
Übliche stickstoffhaltige Thioverbindungen (sog. Thioharnstoffderivate) und/oder polymere Phenazoniumverbindungen vorzugsweise	0,0001 - 0,50 g/Liter 0,0005 - 0,04 g/Liter

Die Grundzusammensetzung des erfindungsgemäßen Bades kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wässrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) vorzugsweise	20 - 250 g/Liter 60 - 80 g/Liter oder 180 - 220 g/Liter
Schwefelsäure vorzugsweise	50 - 350 g/Liter 180 - 220 g/Liter oder 50 - 90 g/Liter
Natriumchlorid vorzugsweise	0,02 - 0,25 g/Liter, 0,05 - 0,12 g/Liter

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenionen enthalten sind.

Außerdem können im Bad auch zusätzlich übliche Glanzbildner, Einebner oder Netzmittel enthalten sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bades werden die Einzelkomponenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt.

Die Arbeitsbedingungen des Bades sind wie folgt:

pH-wert:	< 1
Temperatur:	15 °C - 45 °C, vorzugsweise 20 °C - 30 °C
kath. Stromdichte:	0,5 - 12 A/dm ² , vorzugsweise 2-4 A/dm ²

Die Elektrolytbewegung wird durch Einblasen von Luft erreicht.

Als Anode wird Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,067 % Phosphor verwendet

Die Erfindung beinhaltet auch Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder gemäß den Patentansprüchen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

BEISPIEL 1

Einem Kupferbad der Zusammensetzung
200,0 g/Liter Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
65,0 g/Liter Schwefelsäure
0,2 g/Liter Natriumchlorid
werden als Glanzbildner
0,2 g/Liter Polyäthylenglycol,
0,01 g/Liter Bis-(w-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz,
und
0,02 g/Liter polymeres 7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazonium-chlorid
zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 27 °C erhält man bei einer Stromdichte von 4 A/dm² und Lufteinblasung einen gut eingeebneten glänzenden Kupferüberzug, der auf poliertem Messingblech beim genauen Hinsehen feine Rauigkeiten (Pittings) zeigt.

Gibt man dem Bad zusätzlich 0,025 g/Liter β -Naphtholalkoxylate der allgemeinen Formel I mit $n = 12$ und $m = 0$ zu, so ist die Abscheidung spiegelglänzend und gut eingeebnet. Man erkennt keine Fehlstellen.

BEISPIEL 2

5

Einem Kupferbad der Zusammensetzung

80 g/Liter Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

180 g/Liter Schwefelsäure konz.

0,08 g/Liter Natriumchlorid

10 werden als Glanzbildner

0,6 g/Liter Polypropylenglycol und

0,02 g/Liter 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz

und

0,003 g/Liter N-Acetylthioharnstoff

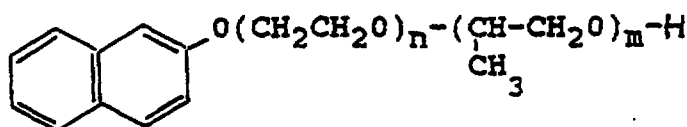
15 zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 30°C enthält man auf gekratztem Kupferlaminat bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 glänzende Abscheidungen, bei der feine Rauigkeiten (Pittings) sichtbar sind.

Setzt man dem Bad 0,05 g/Liter der erfindungsgemäßen Substanz der allgemeinen Formel I mit $n = 24$ und $m = 0$ zu, so ist der Kupferüberzug blank und enthält keine Störungen.

20 **Patentansprüche**

1. Wässriges saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebneter Kupferüberzüge enthaltend mindestens eine Mischung bestehend aus β -Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I

25



30

in der $n = 0-50$ und $m = 0 - 50$ bedeuten, wobei $n + m > 3$ ist; Thioharnstoff, Thioharnstoffderivat oder S- und N-haltige heterocyclische Verbindungen und polymere Phenazoniumverbindung.

2. Bad gemäß Anspruch 1, enthaltend als β -Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I

35

β -Naphthol-tetracosa(äthoxylat)

β -Naphthol-eicosa(äthoxylat)

β -Naphthol-octadeca(äthoxylat)

β -Naphthol-hexadeca(äthoxylat)

β -Naphthol-tetradeca(äthoxylat)

40

β -Naphthol-trideca(äthoxylat)

β -Naphthol-dodeca(äthoxylat)

β -Naphthol-deca(äthoxylat)

β -Naphthol-octa(äthoxylat)

β -Naphthol-hexa(äthoxylat)

45

β -Naphthol-tetracosa(propoxylat)

β -Naphthol-tetracosa(äthoxy)-mono(propoxylat)

β -Naphthol-octadeca(äthoxy)-di(propoxylat)

β -Naphthol-mono(propoxy)-tetracosa(äthoxylat)

β -Naphthol-di(propoxy)-octadeca(äthoxylat)

50

oder Gemische dieser Verbindungen.

3. Bad gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend β -Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I in Konzentrationen von 0,005 bis 3 g/Liter.

- 55 4. Bad gemäß Anspruch 1, enthaltend als Thioharnstoffderivat oder S- und N-haltige heterocyclische Verbindungen

N-Acetylthioharnstoff,

N-Trifluoroacetylthioharnstoff



Gibt man dem Bad zusätzlich 0,025 g/Liter β -Naphtholalkoxylate der allgemeinen Formel I mit $n = 12$ und $m = 0$ zu, so ist die Abscheidung spiegelglänzend und gut eingeebnet. Man erkennt keine Fehlstellen.

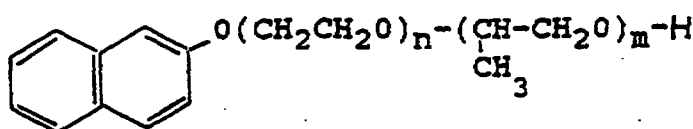
BEISPIEL 2

- 5 Einem Kupferbad der Zusammensetzung
 80 g/Liter Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
 180 g/Liter Schwefelsäure konz.
 0,08 g/Liter Natriumchlorid
 10 werden als Glanzbildner
 0,6 g/Liter Polypropylenglycol und
 0,02 g/Liter 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
 und
 0,003 g/Liter N-Acetylthioharnstoff
 15 zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 30°C enthält man auf gekratztem Kupferlaminat bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 glänzende Abscheidungen, bei der feine Rauigkeiten (Pittings) sichtbar sind.
 Setzt man dem Bad 0,05 g/Liter der erfindungsgemäßen Substanz der allgemeinen Formel I mit $n = 24$ und $m = 0$ zu, so ist der Kupferüberzug blank und enthält keine Störungen.

20 Patentansprüche

1. Wässriges saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebneter Kupferüberzüge enthaltend mindestens eine Mischung bestehend aus β -Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I

25



30

in der $n = 0-50$ und $m = 0-50$ bedeuten, wobei $n + m > 3$ ist; Thioharnstoff, Thioharnstoffderivat oder S- und N-haltige heterocyclische Verbindungen und polymere Phenazoniumverbindung.

2. Bad gemäß Anspruch 1, enthaltend als β -Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I

- 35 β -Naphthol-tetracosa(äthoxylat)
 β -Naphthol-eicosa(äthoxylat)
 β -Naphthol-octadeca(äthoxylat)
 β -Naphthol-hexadeca(äthoxylat)
 β -Naphthol-tetradeca(äthoxylat)
 40 β -Naphthol-trideca(äthoxylat)
 β -Naphthol-dodeca(äthoxylat)
 β -Naphthol-deca(äthoxylat)
 β -Naphthol-octa(äthoxylat)
 β -Naphthol-hexa(äthoxylat)
 45 β -Naphthol-tetracosa(propoxylat)
 β -Naphthol-tetracosa(äthoxy)-mono(propoxylat)
 β -Naphthol-octadeca(äthoxy)-di(propoxylat)
 β -Naphthol-mono(propoxy)-tetracosa(äthoxylat)
 β -Naphthol-di(propoxy)-octadeca(äthoxylat)
 50 oder Gemische dieser Verbindungen.

3. Bad gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend β -Naphtholalkoxylat der allgemeinen Formel I in Konzentrationen von 0,005 bis 3 g/Liter.

- 55 4. Bad gemäß Anspruch 1, enthaltend als Thioharnstoffderivat oder S- und N-haltige heterocyclische Verbindungen
 N-Acetylthioharnstoff,
 N-Trifluoroacetylthioharnstoff



- N-Äthylthioharnstoff
 N-Cyanoacetylthioharnstoff
 N-Allylthioharnstoff
 o-Tolylthioharnstoff
 5 N,N'-Butylenthioharnstoff
 Thiazolidinthiol(2)
 4-Thiazolinthiol(2)
 Imidazolidinthiol(2) (N,N'-Äthylenthioharnstoff)
 4-Methyl-2-pyrimidinthiol
 10 2-Thiouracil
 oder Gemische dieser Verbindungen.
5. Bad gemäß Anspruch 1 oder 4, enthaltend Thioharnstoff oder Thioharnstoffderivate in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,5 g/Liter.
- 15 6. Bad gemäß Anspruch 1 enthaltend als polymere Phenazoniumverbindung
 Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
 Poly(2-methyl-7-diäthylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)
 Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
 20 Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumacetat)
 Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
 Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)
 Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazoniumacetat)
 Poly(7-äthylamino-2,5-diphenyl-phenazoniumchlorid)
 25 Poly(2,8-dimethyl-7-diäthylamino-5-p-tolyl-phenazoniumchlorid)
 Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat)
 Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazoniumsulfat)
 Poly(7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)
 oder Gemische dieser Verbindungen.
- 30 7. Bad gemäß Anspruch 1 oder 6, enthaltend polymere Phenazoniumverbindungen in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,5 g/Liter.
8. Bad gemäß Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an mindestens einer sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindung.
- 35 9. Bad gemäß Anspruch 8, enthaltend als sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen
 Polyvinylalkohol
 Carboxymethylcellulose
 40 Polyäthylenglycol
 Polypropylenglycol
 Stearinsäure-Polyglycolester
 Ölsäure-Polyglycolester
 Stearylalkohol-Polyglycoläther
 45 Nonylphenol-Polyglycoläther
 Oktonalpolyalkylenglycoläther
 Oktandiol-bis(polyalkylenglycoläther)
 Polyoxypropylenglycol
 Polyäthylen-propylenglycol
 50 oder Gemische dieser Verbindungen.
10. Bad gemäß Anspruch 9, enthaltend sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen in Konzentrationen von 0,005 bis 20 g/Liter.
- 55 11. Bad gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an einer organischen stickstofffreien Thioverbindung mit wasserlöslichen hydrophilen Gruppen.

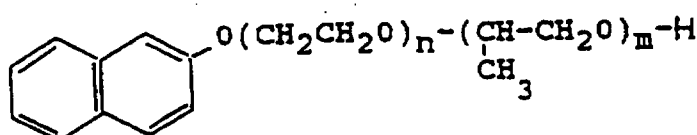


12. Bad gemäß Anspruch 11, enthaltend als organische stickstofffreie Thioverbindung
 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
 Thiophosphorsäure-0-äthyl-bis-(w-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
 Thiophosphorsäure-tris-(w-sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz
 Äthylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
 Di-n-propylthioäther-di-w-sulfonsäure, Dinatriumsalz
 Bis-(w-sulfopropyl)disulfid, Dinatriumsalz
 Bis(w-sulfohydroxypropyl)disulfid, Dinatriumsalz
 Bis(w-sulfobutyl)disulfid, Dinatriumsalz
 Methyl-(w-sulfopropyl)disulfid, Natriumsalz
 Methyl-(w-sulfobutyl)trisulfid, Natriumsalz
 oder Gemische dieser Verbindungen.
13. Bad gemäß Anspruch 12, enthaltend die organischen stickstofffreien Thioverbindungen mit wasserlöslichen hydrophilen Gruppen in Konzentrationen von 0,0005 bis 0,2 g/Liter.
14. Verwendung des Bades nach mindestens einem der Ansprüche 1-13 zur galvanischen Abscheidung von Kupfer.

20 Claims

1. Aqueous acidic bath for the electrodeposition of shiny and smooth copper coatings, including at least one mixture comprising β -naphthol alkoxylate of the general formula I

25



30

in which $n = 0-50$ and $m = 0 - 50$, $n + m$ being > 3 ; thiourea, thiourea derivative or S- and N-containing heterocyclic compounds and a polymeric phenazonium compound.

2. Bath according to claim 1, including as the β -naphthol alkoxylate of the general formula I
 β -naphthol-tetracosa(ethoxylate)
 β -naphthol-eicosa(ethoxylate)
 β -naphthol-octadeca(ethoxylate)
 β -naphthol-hexadeca(ethoxylate)
 β -naphthol-tetradeca(ethoxylate)
 β -naphthol-trideca(ethoxylate)
 β -naphthol-dodeca(ethoxylate)
 β -naphthol-deca(ethoxylate)
 β -naphthol-octa(ethoxylate)
 β -naphthol-hexa(ethoxylate)
 β -naphthol-tetracosa(propoxylate)
 β -naphthol-tetracosa(ethoxy)-mono(propoxylate)
 β -naphthol-octadeca(ethoxy)-di(propoxylate)
 β -naphthol-mono(propoxy)-tetracosa(ethoxylate)
 β -naphthol-di(propoxy)-octadeca(ethoxylate)
 or mixtures of these compounds.

3. Bath according to claim 1 or 2, including β -naphthol alkoxylate of the general formula I in concentrations of between 0.005 and 3 g/litre.
4. Bath according to claim 1, including as the thiourea derivative or S- and N-containing heterocyclic compounds
 N-acetyl-thiourea,
 N-trifluoroacetyl thiourea



- N-ethyl thiourea
 N-cyanoacetyl thiourea
 N-allyl thiourea
 o-tolyl thiourea
 5 N,N'-butylene thiourea
 thiazolidine thiol(2)
 4-thiazoline thiol (2)
 imidazolidine thiol(2) (N,N'-ethylene thiourea)
 4-methyl-2-pyrimidine thiol
 10 2-thiouracil
 or mixtures of these compounds.
5. Bath according to claim 1 or 4, including thiourea or thiourea derivatives in concentrations of between 0.0001 and 0.5 g/litre.
- 15 6. Bath according to claim 1, including as the polymeric phenazonium compound
 poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazonium sulphate)
 poly(2-methyl-7-diethylamino-5-phenyl-phenazonium chloride)
 poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazonium sulphate)
 20 poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazonium acetate)
 poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazonium sulphate)
 poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazonium sulphate)
 poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazonium acetate)
 poly(7-ethylamino-2,5-diphenyl-phenazonium chloride)
 25 poly(2,8-dimethyl-7-diethylamino-5-p-tolyl-phenazonium chloride)
 poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazonium sulphate)
 poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazonium sulphate)
 poly(7-dimethylamino-5-phenyl-phenazonium chloride)
 or mixtures of these compounds.
- 30 7. Bath according to claim 1 or 6, including polymeric phenazonium compounds in concentrations of between 0.0001 and 0.5 g/litre.
- 35 8. Bath according to claim 1, characterised by an additional content of at least one oxygen-containing, high-molecular compound.
9. Bath according to claim 8, including as the oxygen-containing, high-molecular compounds
 polyvinyl alcohol
 carboxymethyl cellulose
 40 polyethylene glycol
 polypropylene glycol
 stearic acid polyglycol ester
 oleic acid polyglycol ester
 stearyl alcohol polyglycol ether
 45 nonyl phenol polyglycol ether
 octonal polyalkylene glycol ether
 octane diol-bis(polyalkylene glycol ether)
 polyoxypropylene glycol
 polyethylene-propylene glycol
 50 or mixtures of these compounds.
10. Bath according to claim 9, including oxygen-containing, high-molecular compounds in concentrations of between 0.005 and 20 g/litre.
- 55 11. Bath according to claim 1, characterised by an additional content of an organic, nitrogen-free thio compound with water-soluble, hydrophilic groups.



- N-éthyl-thio-urée
 - N-cyanoacétyl-thio-urée
 - N-allyl-thio-urée
 - o-tolyl-thio-urée
 - 5 - N,N'-butylène-thio-urée
 - thiazolidine-thiol(2)
 - 4-thiazolidine-thiol(2)
 - imidazolidine-thiol(2) (N,N'-éthylène-thiourée)
 - 4-méthyl-2-pyrimidine thiol
 - 10 - 2-thio-uracile
- ou des mélanges de ces composés.
5. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 ou 4, contenant de la thio-urée ou des dérivés de thio-urée dans des concentrations comprises de 0,0001 à 0,5 g/litre.
- 15 6. Bain selon la revendication 1, contenant en tant que composé polymérique de phenazonium du
- poly(sulfate de phénazonium de 6-méthyl-7-di-méthylamine-5-phényle)
 - poly(chlorure de phénazonium de 2-méthyl-7-di-éthylamine-5-phényle)
 - poly(sulfate de phénazonium de 2-méthyl-7-di-méthylamine-5-phényle)
 - 20 - poly(acétate de phénazonium de 5-méthyl-7-di-méthylamine)
 - poly(sulfate de phénazonium de 2-méthyl-7-aniline-5-phényle)
 - poly(sulfate de phénazonium de 2-méthyl-7-di-méthylamine)
 - poly(acétate de phénazonium de 7-méthylamine-5-phényle)
 - poly(chlorure de phénazonium de 7-éthylamine-2,5-diphényle)
 - 25 - poly(chlorure de phénazonium de 2,8-diméthyl-7-diéthylamine-5-p-tolyle)
 - poly(sulfate de phénazonium de 2,5,8-triphényle-7-diméthylamine)
 - poly(sulfate de phénazonium de 2,8-diméthyl-7-amine-5-phényle)
 - poly(chlorure de phénazonium de 7-diméthylamine-5-phényle)
- ou des mélanges de ces composés.
- 30 7. Bain selon l'une quelconque des revendications 1 ou 6, contenant des composés polymériques de phénazonium dans des concentrations comprises de 0,0001 à 0,5 g/litre.
8. Bain selon la revendication 1, caractérisé par une quantité supplémentaire d'au moins un composé oxygéné à haut poids moléculaire.
- 35 9. Bain selon la revendication 8, contenant en tant que composés oxygénés à haut poids moléculaire
- de l'alcool de polyvinyle
 - du carboxyméthylcellulose
 - 40 - du polyéthylène-glycol
 - du polypropylène-glycol
 - du polyglycolester d'acide stéarique
 - du polyglycolester d'acide oléique
 - du polyglycoléther d'alcool stéarique
 - 45 - du polyglycoléther de nonylphénol
 - de l'éther de polyalkylène glycol octonal
 - de l'octandiol-bis(polyalkylène glycoléther)
 - du polyoxypropylène-glycol
 - du polyéthylène-propylèneglycol
- 50 ou des mélanges de ces composés.
10. Bain selon la revendication 9, contenant des composés oxygénés à haut poids moléculaire dans des concentrations comprises de 0,005 à 20 g/litre.
- 55 11. Bain selon la revendication 1, caractérisé par une quantité supplémentaire d'un composé organique de thiol exempt d'azote, comportant des groupes hydrophiles solubles dans l'eau.
12. Bain selon la revendication 12, comprenant en tant que composé organique de thiol exempt d'azote



- 5
- 3-mercaptopropane-1-acide sulfonique, sel de sodium,
 - acide de thiophosphore-O-éthyle-bis-(ω -sul fopropyle)-ester, sel de di-sodium,
 - acide de thiophosphore-tris-(ω -sul fopropy le)-ester, sel de tri-sodium,
 - acide sulfonique d'éthylène-dithio-dipropy le, sel de sodium,
 - acide sulfonique de di-n-propylthioéther-di- ω , sel de di-sodium
 - disulfide de bis-(ω -sul fopropyle), sel de di-sodium,
 - disulfide de bis(ω -sulfohydroxypropyle), sel de di-sodium
 - disulfide de bis(ω -sul fobutyle), sel de di-sodium,
 - disulfide de méthyl-(ω -sul fopropyle), sel de sodium
 - 10 - trisulfide de méthyl-(ω -sul fobutyle), sel de sodium
- ou des mélanges de ces composés.

13. Bain selon la revendication 12, contenant les composés thiol organiques exempt d'azote comportant des groupes hydrophiles solubles dans l'eau dans des concentrations de 0,0005 à 0,2 g/litre.

14. Utilisation du bain selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour déposer le cuivre par galvanisation.