



(11)

EP 2 937 450 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.04.2017 Patentblatt 2017/14

(51) Int Cl.:
C25D 3/18 (2006.01) **C25D 5/14** (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01) **C25D 3/16** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15164491.1**

(22) Anmeldetag: **21.04.2015**

(54) **GALVANISCHES BAD ODER MISCHUNG ZUR VERWENDUNG IN EINEM GALVANISCHEN BAD ZUR ABSCHIEDUNG EINER GLANZNICKELSCHICHT SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ARTIKELS MIT EINER GLANZNICKELSCHICHT**

GALVANIC BATH OR MIXTURE FOR USE IN A GALVANIC BATH FOR DEPOSITING A GLOSS NICKEL LAYER AND METHOD FOR PRODUCING AN ITEM WITH A GLOSS NICKEL LAYER

BAIN GALVANIQUE OU MÉLANGE À UTILISER DANS UN BAIN GALVANIQUE POUR LA SÉPARATION D'UNE COUCHE DE NICKEL BRILLANT ET PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UN ARTICLE DOTÉ D'UNE COUCHE DE NICKEL BRILLANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **Schöngen, Gerd**
52499 Baesweiler (DE)
- **Dickbreder, Reiner**
33729 Bielefeld (DE)

(30) Priorität: **25.04.2014 DE 102014207778**

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser**
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbH
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.2015 Patentblatt 2015/44

(73) Patentinhaber: **Kiesow Dr. Brinkmann GmbH & Co. KG**
32758 Detmold (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 343 559 EP-A2- 2 532 771
WO-A1-91/16474 DE-B3-102008 056 470
US-A- 4 148 797 US-A- 5 164 069

(72) Erfinder:
• **Cordes, Jörg**
58640 Iserlohn (DE)

EP 2 937 450 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad zur Abscheidung einer Glanznickelschicht, eine entsprechende Mischung zur Verwendung in einem galvanischen Bad zur Abscheidung einer Glanznickelschicht, ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung eines Artikels mit einer Glanznickelschicht durch Abscheiden von Nickel auf einem entsprechenden Werkstück, die Verwendung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer erfindungsgemäßen Mischung zur Abscheidung oder Herstellung einer Glanznickelschicht sowie einen Artikel umfassend eine erfindungsgemäße Glanznickelschicht.

[0002] Galvanische Bäder und Verfahren für die galvanische Abscheidung einer Glanznickelschicht sind aus dem Stand der Technik bekannt.

[0003] So betrifft die internationale Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer WO 93/15241 A1 beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wässrigen Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, ein oder mehrere anorganische Säuren und mindestens zwei Glanzmittel enthalten. Die Veröffentlichung betrifft zusätzlich eine für das Verfahren verwendbare Glanzmittelmischung. Als glanzerzeugende Substanzklassen werden genannt:

- Sulfonimide, z.B. Benzoessäuresulfimid
- Sulfonamide
- Benzolsulfonsäuren, z.B. Mono-, Di- und Tribenzolsulfonsäure
- Naphthalinsulfonsäuren, z.B. Mono-, Di- und Trinaphthalinsulfonsäure
- Alkylsulfonsäuren
- Sulfinsäure
- Arylsulfonsulfonate
- aliphatische Verbindungen mit Ethylen- und/oder Acetylenverbindungen, z.B. Butindiol
- ein- und mehrkernige stickstoffhaltige Heterocyclen, welche noch weitere Heteroatome wie Schwefel oder Selen enthalten können
- Cumarin
- Amine und quaternäre Ammoniumverbindungen als Einebnungsmittel
- Saccharin.

[0004] Die internationale Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer WO 91/16474 A1 zeigt ein saures Glanznickelbad, das als wesentliche Bestandteile Nickelsulfat, Nickelchlorid, Borsäure, 2-Ethylhexylsulfat-Natriumsalz als Netzmittel, Saccharin, Formaldehyd und ein Betain enthält.

[0005] Die deutsche Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer DE 196 10 361 A1 offenbart ein Bad sowie Verfahren für die galvanische Abscheidung von Halbglanznickel. Zur galvanischen Abscheidung einer Halbglanz-Nickelschicht auf einem Träger wird als Glanzmittel eine oder mehrere cyclische N-Allyl- oder N-Vinylammoniumverbindungen, insbesondere Pyridiniumverbindungen eingesetzt. Die Patentschrift verweist selbst wiederum auf eine Reihe von Veröffentlichungen aus dem Stand der Technik, welche die galvanische Abscheidung von Halbglanznickel betreffen. Zudem werden verschiedene chemische Verbindungen genannt, die im galvanischen Bad eingesetzt werden können. Demnach sind immer mindestens ein bis zwei, eventuell auch mehr Nickelsalze, wie zum Beispiel Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelfluorid und andere, und mindestens eine anorganische Säure, wie zum Beispiel Schwefelsäure oder Borsäure, in den Bädern enthalten.

[0006] Zusätzlich beschreibt das deutsche Patent mit der Veröffentlichungsnummer DE 10 2008 056 470 B3 ein Verfahren zum Untersuchen einer Metallschicht, die sich entweder allein auf einer Unterlage befindet oder Bestandteil eines mehrlagigen Metallschichtsystems ist, sowie ein Verfahren zur analytischen Kontrolle eines zum Abscheiden einer derartigen Metallschicht dienenden Abscheideelektrolyten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Metallschicht eine elektrolytisch abgeschiedene Nickelschicht. Wie in der Beschreibungseinleitung des deutschen Patents mit der Veröffentlichungsnummer DE 10 2008 056 470 B3 ausgeführt werden elektrolytisch abgeschiedene Nickelschichten als korrosionsschützende Überzüge auf Teile aus unterschiedlichen Materialien aufgebracht, beispielsweise aus Kupfer, Messing oder Stahl oder auch aus Kunststoff, wobei die Nickelschichten in unterschiedlicher Qualität und in einer bestimmten Reihenfolge abgeschieden werden, nämlich beispielsweise als halbgänzende Nickelschicht, glänzende Nickelschicht, gegebenenfalls mit einer besonders schwefelreichen Zwischenschicht, und wiederum als halbgänzende Nickelschicht, die gegebenenfalls zusammen mit Partikeln abgeschieden wird.

[0007] Die Grundzusammensetzung eines Nickelabscheideelektrolyten ist nach der Veröffentlichung DE 10 2008 056 470 B3 typischerweise ein so genanntes Watts-Nickelbad, das Nickel-, Chlorid-, Sulfationen und Borsäure enthält, beispielsweise in folgender Zusammensetzung: 60 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 270 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l H_3BO_3 . Der pH-Wert des Abscheideelektrolyten beträgt im Allgemeinen 2,5-6,0, vorzugsweise 3-4,5 und insbesondere etwa 4,0. Die Abscheidung wird bei einer Temperatur von 40-70°C, vorzugsweise 50-60°C und insbesondere etwa 55°C betrieben. Die jeweiligen

Schichten werden aus Abscheideelektrolyten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, insbesondere hinsichtlich der Additive, elektrolytisch abgeschieden. Die halbgänzende Basisschicht auf dem Substratmaterial enthält typischerweise Salicylsäure, Ethin-Derivate, wie Hexindiol oder Butindiol, Propargylalkohol-Derivate, Formaldehyd und/oder Chloralhydrat oder auch Mischungen dieser Verbindungen als Additive. Die gegebenenfalls abgeschiedene schwefelreiche glänzende bzw. matte Zwischenschicht enthält typischerweise Saccharin, Sulfonsäuren und/oder Ethin-Derivate als Additive. Die glänzende Nickelschicht enthält typischerweise Schwefel enthaltende Verbindungen als Additive, beispielsweise Toluolsulfonsäure oder Propargylsulfonate und zusätzlich Saccharin anstelle von Salicylsäure oder Mischungen dieser Verbindungen. Die obere halbgänzende Nickelschicht enthält typischerweise Saccharin oder ein Saccharinsalz, Chloralhydrat und/oder Formaldehyd oder auch Mischungen dieser Verbindungen als Additive und gegebenenfalls zusätzlich Partikel beispielsweise aus SiO_2 , Al_2O_3 . Außerdem können die Abscheideelektrolyte weitere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Glanzbildner und Netzmittel.

[0008] CH 514683 betrifft ein "Verfahren und Bad zum elektrolytischen Vernickeln" (Titel).

[0009] Die zuvor genannten Veröffentlichungen und der in diesen aufgeführte Stand der Technik beschreiben die jeweiligen Vorteile der individuellen Verbindungen und ihrer Kombination hinsichtlich des Korrosionsschutzes, der Ein-
 ebung, der Duktilität, des Glanz- und Bedeckungsgrades der galvanisch abgeschiedenen Halbglanznickel- bzw. Ni-
 ckelschicht. Besonders die Verbesserung des Korrosionsschutzes der jeweiligen Nickelschichten bildet im Stand der
 Technik eine zentrale Aufgabe, die meist durch den Einsatz von korrosionsschützenden Duplex- und Triplex-Nickelsys-
 temen gelöst werden soll. Solche Systeme werden meist aus einer Halbglanznickel-, einer Glanznickel- und einer Chrom-
 schicht gebildet, welche sich den Potentialunterschied zwischen der Halbglanznickelschicht und der Glanznickelschicht
 zunutze machen. Hierbei wird, sobald die obere Chromschicht beschädigt ist, zunächst die unedlere Glanznickelschicht
 (sogenannte Opferanode) von durch die beschädigte Chromschicht gelangenden korrosiven Mitteln angegriffen, bevor
 die edlere Halbglanznickelschicht und schließlich das Grundmaterial selbst angegriffen werden. Hierbei sind die Glanz-
 nickelschichten aufgrund des chemischen Einbaus von schwefelhaltigen organischen Komponenten unedler als die
 darunter liegende Halbglanznickelschicht. Als schwefelhaltige organische Komponente wird insoweit meist Saccharin
 als Bestandteil der Glanznickelschicht eingesetzt.

[0010] Hatten die bisherigen im Stand der Technik offenbarten galvanischen Bäder zur Abscheidung jeweiliger Ni-
 ckelschichten oder die Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile primär eine Reduktion der Korrosion im Hinblick
 auf den Schutz des galvanisch beschichteten Grundmaterials zum Ziel, so sind insbesondere mit der Verabschiedung
 neuer Trinkwasserverordnungen zuletzt auch die Anforderungen an die galvanisch auf das Grundmaterial aufgetragenen
 Schichten bezüglich der Migrationsbeständigkeit ihrer chemischen Bestandteile gestiegen. Neben der Verringerung
 bzw. Vermeidung von Korrosion als generellem Ziel tritt somit die Vermeidung bzw. Verringerung der Migration von
 Bestandteilen der galvanisch auf das Grundmaterial aufgetragenen Metallschutzschichten als zusätzliche neue Aufgabe
 bzw. Anforderung hinzu. Vor allem die Migration von Nickel als einem häufig in der galvanischen Technik eingesetzten
 Metall aus der das Grundmaterial schützenden Beschichtung ist im Hinblick auf die Tatsache, dass Nickel als einer der
 häufigsten Auslöser für Kontaktallergien (Nickel dermatitis) angesehen wird, eine Gesundheitsgefahr für den Verbrau-
 cher. Diesem Wissen trägt in Deutschland unter anderem die zweite Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverord-
 nung (TrinkwV 2001), die am 14. Dezember 2012 in Kraft getreten ist, Rechnung. Demnach dürfen bei sogenannten
 Stagnationsproben von der jeweils zu untersuchenden Legierung bzw. Beschichtung maximal $10 \mu\text{g}$ Nickel in einen
 Liter Trinkwasser abgegeben werden. Bisher verwendete Beschichtungen, unerheblich, ob Duplex- oder Triplex-Beschichtungen,
 erfüllen die Anforderungen der neuen Trinkwasserverordnung meist nicht.

[0011] Es ist eine primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein galvanisches Bad zur Abscheidung einer Glanz-
 nickelschicht sowie eine entsprechende Mischung zur Verwendung in einem galvanischen Bad zur Abscheidung einer
 Glanznickelschicht zur Verfügung zu stellen, welche dazu beiträgt, die Nickelmigration insbesondere in Trinkwasser zu
 unterbinden oder zumindest deutlich zu reduzieren.

[0012] Vorzugsweise sollte das anzugebende galvanische Bad bzw. die entsprechende Mischung die Abscheidung
 einer Glanznickelschicht ermöglichen, die auch bestimmte typische Eigenschaften einer Halbglanznickelschicht besitzt.
 Zu diesen Eigenschaften zählt insbesondere ein kolumnarer Schichtaufbau, welcher bisher nur bei Halbglanznickel-
 schichten bekannt war und welcher durch die Messung einer deutlichen Potentialdifferenz zwischen Halbglanznickel-
 und Glanznickelschicht bestimmbar ist. Ein effektiver Korrosionsschutz wäre somit bereits durch ein Schichtsystem aus
 einer solchen Glanznickelschicht und einer abschließenden Chromschicht gegeben.

[0013] Erfindungsgemäß wird die gestellte primäre Aufgabe gelöst durch ein galvanisches Bad zur Abscheidung einer
 Glanznickelschicht sowie eine entsprechende Mischung zur Verwendung in einem galvanischen Bad zur Abscheidung
 einer Glanznickelschicht gemäß dem beigefügten Anspruch 1. Die erfindungsgemäße Mischung in wässriger Lösung
 bzw. das erfindungsgemäße galvanische Bad in wässriger Lösung umfasst

(c) Benzoessäuresulfimid und/oder Benzoessäuresulfimidanionen,
 und

(h) Chloralhydrat.

[0014] Das erfindungsgemäße galvanische Bad bzw. die erfindungsgemäße Mischung umfasst demnach Benzoesäuresulfimid (Saccharin, E954, 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid, CAS-Nummer: 81-07-2) und/oder Benzoessäuresulfimidanionen als Schwefelquelle, welche dazu führt, dass eine unter Einsatz eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer erfindungsgemäßen Mischung hergestellte Glanznickelschicht elektrochemisch weniger edel als eine im Stand der Technik offenbarte Halbglanznickelschicht ist.

[0015] Zudem umfasst das erfindungsgemäße galvanische Bad bzw. die erfindungsgemäße Mischung eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chloralhydrat, Bromalhydrat, Ameisensäure, Formiat, Essigsäure, Acetat, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Aldehyde, besonders bevorzugt Chloralhydrat (Trichloraldehydhydrat, 2,2,2-Trichloracetaldehydhydrat, 2,2,2-Trichlor-1,1-ethandiol, CAS-Nummer: 302-17-0).

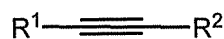
[0016] Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass Glanznickelschichten, welche mittels eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer erfindungsgemäßen Mischung hergestellt werden, deutlich weniger Nickel ins Trinkwasser abgeben als übliche Nickelschutzschichten.

[0017] Ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung in wässriger Lösung umfasst zusätzlich die folgenden Bestandteile:

(a) Nickelionen,

(b) eine oder mehrere Säuren, wie in Anspruch 1 definiert,

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I),



(I),

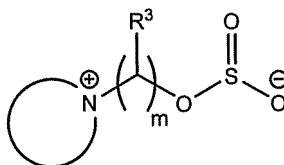
wobei

R¹ ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder ein C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet

und

R² ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet,

(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II),



(II),

wobei jeweils unabhängig voneinander

das Stickstoffatom Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin, und

m eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet

und

jedes R^3 unabhängig eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

(g) ein oder mehrere Netzmittel, wie in Anspruch 1 definiert.

[0018] Ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung in wässriger Lösung (vorzugsweise ein erfindungsgemäßes Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung, wie sie nachfolgend als "bevorzugt" bezeichnet ist) umfasst vorzugsweise zusätzlich

(d) Allylsulfonsäure und/oder Allylsulfonat.

[0019] Der in Formel (II) dargestellte Ring, welcher als kennzeichnendes Merkmal aller Betaine der Formel (II) ein positiv geladenes Stickstoffatom enthält, bezeichnet hierbei das aromatische Ringsystem, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin.

[0020] Die Nickelionen (Komponente (a)) stammen dabei von einem, zwei oder mehr als zwei Nickelsalzen, wie zum Beispiel Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelfluorid, die in wasserfreier oder unterschiedlich hydratisierter Form als Bestandteile des erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder der erfindungsgemäßen Mischung vorgesehen sind. Des Weiteren umfasst ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung eine oder mehrere Säuren (Komponente (b)), wobei der Begriff "Säure" sowohl die Verbindung in dissoziierter als auch in undissoziierter Form beim jeweiligen pH-Wert umfasst. Die Säure bzw. die Säuren dienen insbesondere zur Pufferung des pH-Wertes beim Elektrolysevorgang.

[0021] Die erfindungsgemäßen Bestandteile Benzoessäuresulfonimid und/oder Benzoessäuresulfonimidanionen (Komponente (c)) sowie die optional vorhandene(n) Allylsulfonsäure und/oder Allylsulfonat (Komponente (d)) sind Grundglanzbildner (auch primäre Glanzbildner). Unter Glanzbildung wird insbesondere der Ausgleich bzw. die Einebnung von Unebenheiten im Basismaterial verstanden, üblicherweise basierend auf dem Einsatz niedermolekularer organischer, oberflächenaktiver Verbindungen in einer galvanisch abgeschiedenen Schicht. Der Begriff "Einebnung" bezeichnet die Nivellierung von Unebenheiten auf einer Oberfläche(nschicht), wie sie z.B. nach einem vorherigen Polieren auf der Oberfläche(nschicht) zurückbleiben (Polierstriche). Das Polieren einer Oberfläche(nschicht) stellt einen üblichen Bearbeitungsschritt dar, der insbesondere bei Armaturen, besonders bevorzugt bei Messing-, Zink- oder Zinkdruckgussarmaturen, vor der Galvanisierung durchgeführt wird.

[0022] Glanzbildner dienen somit einer gleichmäßigen Verteilung einer mittels erfindungsgemäßem galvanischen Bad bzw. erfindungsgemäßer Mischung aufgetragenen Nickelschicht im gesamten Stromdichtebereich sowie der Abscheidung einer duktilen, spannungsfreien Nickelschicht. Besonders bevorzugt werden hierbei als bzw. in Komponente (c) Benzoessäuresulfonimid-Natriumsalz (CAS-Nummer: 128-44-9) und/oder als bzw. in Komponente (d) Allylsulfonsäure-Natriumsalz (Natrium-prop-2-en-1-sulfonat, Natriumallylsulfonat, Prop-2-en-1-sulfonsäure-Natriumsalz, CAS-Nummer: 2495-39-8) eingesetzt.

[0023] Die weiter aufgeführten Bestandteile eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder einer erfindungsgemäßen Mischung wie eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I) (Komponente (e)), ein oder mehrere Betaine der Formel (II) (Komponente (f)) sowie ein oder mehrere Netzmittel (Komponente (g)) fördern unter anderem die Glanzbildung einer mittels erfindungsgemäßem galvanischen Bad bzw. mittels erfindungsgemäßer Mischung auf ein Grundmaterial aufgetragenen Glanznickelschicht.

[0024] Betaine der Formel (II) (Komponente (f)) sowie acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I) (Komponente (e)) werden ebenfalls als Glanzbildner (auch sekundäre Glanzbildner) bezeichnet. Die in einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad bzw. in einer erfindungsgemäßen Mischung enthaltenen Netzmittel bewirken eine Senkung der Oberflächenspannung, welche eine schnelle Entfernung von bei der Galvanisierung entstehendem Wasserstoff an der Kathode befördern.

[0025] Besonders bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (I) (Komponente (e)) sind dabei Propargylalkohol (2-Propin-1-ol, CAS-Nummer: 107-19-7), 2-Butin-1,4-diol (But-2-in-1,4-diol, 1,4-Butindiol, Bis(hydroxymethan)acetylen, Butindiol, CAS-Nummer: 110-65-6), Hex-3-in-2,5-diol (3-Hexin-2,5-diol, Di(1-hydroxyethyl)acetylen, Bis(1-hydroxyethyl)acetylen, CAS-Nummer: 3031-66-1) und 1-Diethylamino-prop-2-in (*N,N*-Diethylprop-2-in-1-amin). Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

[0026] Besonders bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (II) (Komponente (f)) sind Pyridiniumpropylsulfobetain (PPS, 1-(3-Sulfopropyl)pyridiniumbetain, NDSB 201, 3-(1-Pyridinium)-1-propan-sulfonat, CAS-Nummer: 15471-17-7) und 1-(2-Hydroxy-3-sulfopropyl)pyridiniumbetain (PPS-OH, CAS-Nummer: 3918-73-8). Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Die bevorzugten Verbindungen der Formel (II) werden vorzugsweise mit weiteren Komponenten eingesetzt, die vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet

sind.

[0027] Ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad umfasst bzw. eine erfindungsgemäße Mischung umfasst in wässriger Lösung

5 (b) eine oder mehrere anorganische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Schwefelsäure, Borsäure und Salzsäure

und/oder

10 eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure,

und

15 (g) ein oder mehrere Netzmittel, wobei das eine Netzmittel ausgewählt ist oder eines oder mehrere oder sämtliche der mehreren Netzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(i) Fettalkoholethersulfate

20 und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(ii) Fettalkoholsulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

25 (iii) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten

und

- Fettalkoholsulfaten,

30

(iv) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate

und

35 - Säuren der Fettalkoholsulfate,

(v) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten

und

40

- Säuren der Fettalkoholsulfate,

und

(vi) Mischungen umfassend oder bestehend aus

45

- Säuren der Fettalkoholethersulfate

und

- Fettalkoholsulfaten,

50 wobei das ausgewählte Netzmittel als Kohlenstoffkette eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe trägt bzw. die ausgewählten Netzmittel als Kohlenstoffketten jeweils unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen tragen.

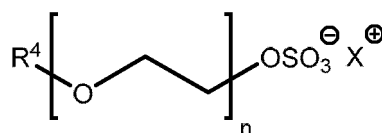
55 **[0028]** Alternativ dazu oder ergänzend ist in manchen Fällen der Einsatz von Salzen der Sulfobernsteinsäure (vorzugsweise Natriumsalzen) als Netzmittel in einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad bzw. in einer erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt.

[0029] Die eingesetzte Säure oder eingesetzten Säuren sind dabei besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Borsäure und Salzsäure. Als besonders bevorzugtes Netzmittel wird ein C₁₃-C₁₅-Oxoal-

koholethersulfat (CAS-Nummer: 78330-30-0) eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt als Netzmittel ist Natriumlaurylsulfat (Natriumdodecylsulfat, Dodecylsulfat-Natriumsalz, Schwefelsäuredodecylester-Natriumsalz, SLS, SDS, NLS, CAS-Nummer: 151-21-3) eingesetzt. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden und werden vorzugsweise gemeinsam mit weiteren Komponenten eingesetzt, die vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet sind.

[0030] Vorzugsweise umfasst ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung wie vorstehend beschrieben Fettalkoholethersulfate und/oder Fettalkoholsulfate und/oder Säuren der Fettalkoholethersulfate und/oder Säuren der Fettalkoholsulfate,

wobei die Fettalkoholethersulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettalkoholethersulfate der Formel (III),



(III),

wobei jeweils unabhängig voneinander

n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet und

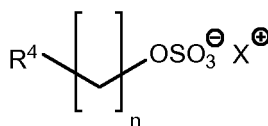
R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄, und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren, und/oder

wobei die Fettalkoholsulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettalkoholsulfate der Formel (IV),



(IV),

wobei jeweils unabhängig voneinander

n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet und

R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄,

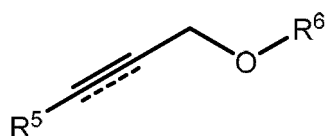
und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren der Fettalkoholsulfate.

[0031] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind dabei 2-Ethylhexylsulfat-Natriumsalz (CAS: 126-92-1) und Natriumlaurylsulfat (vgl. oben). Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden und werden vorzugsweise gemeinsam mit weiteren Komponenten eingesetzt, die vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet sind.

[0032] Vorzugsweise umfasst ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung (vorzugsweise ein vorstehend als "bevorzugt" bezeichnetes erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung) neben den weiter oben genannten Bestandteilen auch

(i) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V),



(V),

wobei

eine cis- oder transkonfigurierte Doppelbindung oder eine Dreifachbindung bedeutet und

R^5 ein durch Hydroxy substituiertes C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Wasserstoff oder CH_2OR^6 bedeutet und

R^6 ein durch Hydroxy substituiertes C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Wasserstoff oder einen Sulfonsäurerest bzw. dessen Salz bedeutet,

wobei R^5 und R^6 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, und

wobei die gestrichelte Linie eine Bindung bedeutet.

[0033] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (V), die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2-Butin-1,4-diolethoxylat (2,2'-(But-2-in-1,4-diylbis(oxy))bis(ethan-1-ol)), 2-Butin-1,4-diolpropoxylat (4-(3-Hydroxypropoxy)but-2-in-1-ol), Propargylalkoholethoxylat (2-(Prop-2-in-1-yloxy)ethan-1-ol), Natriumpropargylsulfonat (Prop-2-in-1-ylsulfat-Natriumsalz, CAS-Nummer: 55947-46-1) und Natriumvinylsulfonat (SVS, Natriumethylensulfonat, Vinylsulfonsäure-Natriumsalz, Ethylensulfonsäure-Natriumsalz, CAS-Nummer: 3039-83-6). Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden und werden vorzugsweise gemeinsam mit weiteren Komponenten eingesetzt, die vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt bezeichnet sind.

[0034] Ein in der Praxis besonders bevorzugtes galvanisches Bad umfasst die folgenden Bestandteile bzw. eine in der Praxis besonders bevorzugte Mischung umfasst in wässriger Lösung einen, mehrere oder sämtliche der folgenden Bestandteile (in den angegebenen Konzentrationen):

(a) Nickelionen in einer Gesamtmenge von 1,12 bis 1,67 mol/L, und/oder

(b) eine oder mehrere anorganische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Schwefelsäure, Borsäure und Salzsäure

und/oder

eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

EP 2 937 450 B1

Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure,

in einer Gesamtmenge von 0,485 bis 0,97 mol/L, und/oder

(c) Benzoessäuresulfimid und Benzoessäuresulfimidanionen in einer Gesamtmenge von 0,0055 bis 0,0274 mol/L, und/oder

(d) Allylsulfonsäure und Allylsulfonat in einer Gesamtmenge von 0,006 bis 0,025 mol/L, und/oder

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I),



(I),

wobei

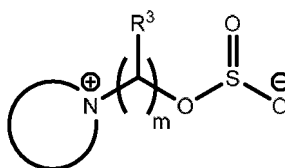
R¹ ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder ein C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet

und

R² ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet,

in einer Gesamtmenge von 0,00036 bis 0,1438 mol/L, und/oder

(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II)



(II),

wobei jeweils unabhängig voneinander

das Stickstoffatom Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin,

und

m eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet

und

jedes R³ unabhängig eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

in einer Gesamtmenge von 0,00025 bis 0,0025 mol/L, und/oder

(g) ein oder mehrere Netzmittel, wobei das eine Netzmittel ausgewählt ist oder eines oder mehrere oder sämtliche der mehreren Netzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(i) Fettalkoholethersulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(ii) Fettalkoholsulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(iii) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten

- und
- Fettalkoholsulfaten,

(iv) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate
und
- Säuren der Fettalkoholsulfate,

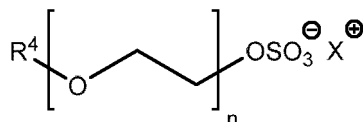
(v) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten
und
- Säuren der Fettalkoholsulfate,

und
(vi) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate
und
- Fettalkoholsulfaten,

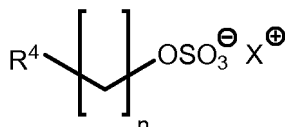
wobei die Fettalkoholethersulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettalkoholethersulfate der Formel (III),



(III),

wobei jeweils unabhängig voneinander
n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet und
R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, und
X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄,

und/oder
hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,
und/oder
wobei die Fettalkoholsulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettalkoholsulfate der Formel (IV),

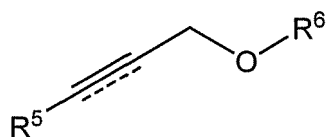


(IV),

wobei jeweils unabhängig voneinander
n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und
R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

und
X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Li, Na, K, Rb, Cs und NH_4 ,

und/oder
hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,
in einer Gesamtmenge von 0,0006 bis 0,025 mol/L, und/oder
(h) Chloralhydrat
in einer Gesamtmenge von 0,003 bis 0,018 mol/L, und/oder
(i) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V),



(V),

wobei

eine cis- oder transkonfigurierte Doppelbindung oder eine Dreifachbindung bedeutet
und

R^5 ein durch Hydroxy substituiertes C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Wasserstoff oder CH_2OR^6 bedeutet
und

R^6 ein durch Hydroxy substituiertes C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Wasserstoff oder einen Sulfonsäurerest bzw. dessen Salz bedeutet,

wobei R^5 und R^6 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,
und
wobei die gestrichelte Linie eine Bindung bedeutet

in einer Gesamtmenge bis 0,0025 mol/L.

[0035] Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. ist eine erfindungsgemäße Mischung, welches bzw. welche sämtliche der vorstehend bezeichneten Bestandteile (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) und (i) in den vorstehend angegebenen Konzentrationen enthält.

[0036] Die einzelnen vorstehend aufgeführten Bestandteile eines in der Praxis besonders bevorzugten, erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder einer besonders bevorzugten, erfindungsgemäßen Mischung werden je nach Verlauf des galvanischen Verfahrens und abhängig vom jeweiligen Verbrauch der vorstehend aufgeführten Bestandteile dem erfindungsgemäßen galvanischen Bad bzw. der erfindungsgemäßen Mischung nach Kontrollanalyse (zum Beispiel mittels HPLC-Analyse) bedarfsabhängig zugeführt.

[0037] Selbstverständlich umfasst ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung bei Anwesenheit von Kationen die zum Ladungsausgleich benötigte Menge von Gegenionen.

[0038] Vorzugsweise umfasst ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung (vorzugsweise ein vorstehend als "bevorzugt" bezeichnetes erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung) neben den weiter oben genannten Bestandteilen ein, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Anionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , OH^- und ClO_4^- .

[0039] Vorzugsweise umfasst ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung zusätzlich ein, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} .

[0040] Ein in der Praxis besonders bevorzugtes, erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine besonders bevor-

zugte, erfindungsgemäße Mischung umfasst

(h) zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Chloralhydrat, Bromalhydrat, Formaldehyd und Acetaldehyd,

wobei eine der Verbindungen Chloralhydrat ist.

[0041] Ganz besonders bevorzugt ist in der Praxis ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung, das bzw. die eine einphasige Lösung ist.

[0042] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung, das bzw. die suspendierte Siliziumoxid-Partikel und Aluminiumoxid-Partikel nicht umfasst.

[0043] Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad bzw. eine erfindungsgemäße Mischung, das bzw. die suspendierte Oxidpartikel nicht umfasst.

[0044] Auch ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad oder eine erfindungsgemäße Mischung bevorzugt, das bzw. die suspendierte Partikel im galvanischen Bad bzw. in der Mischung nicht umfasst.

[0045] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad oder eine erfindungsgemäße Mischung mit einem pH-Wert im Bereich von 2,8 bis 5,2, bevorzugt von 3,8 bis 4,8. Bei solchen pH-Werten und geeigneten Temperaturen sind einzelne Bestandteile eines bevorzugten erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung besonders gut wasserlöslich.

[0046] Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad oder eine erfindungsgemäße Mischung, herstellbar durch Vermischen mehrerer Komponenten, wobei mehrere Komponenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(a1) Nickelsulfat,

(a2) Nickelchlorid,

(b1) Borsäure,

(c1) Benzoesäuresulfimid-Natriumsalz,

(d1) Allylsulfonsäure-Natriumsalz,

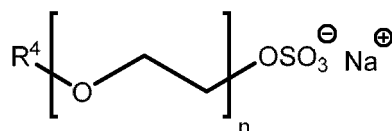
(e1) 2-Prop-in-1-ol,

(e2) 1-Diethylamino-prop-2-in,

(e3) Hex-3-in-2,5-diol,

(f1) Pyridiniumpropylsulfobetain,

(g-VI) Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfats der Formel (VI),



(VI),

wobei

n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet und

R⁴ eine gesättigte, verzweigte oder gesättigte, unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

(h1) Chloralhydrat,

(i1) Prop-2-in-1-ol-ethoxylat.

[0047] Zusätzlich ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes galvanisches Bad (vorzugsweise ein vorstehend als "bevorzugt" bezeichnetes erfindungsgemäßes galvanisches Bad), herstellbar durch Vermischen mehrerer Komponenten, wobei mehrere Komponenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(a) Nickelionen in einer Gesamtmenge von 1,12 bis 1,67 mol/L,

(b1) Borsäure in einer Gesamtmenge von 0,485 bis 0,97 mol/L,

(c) Benzoesäuresulfimidanionen in einer Gesamtmenge von 0,0055 bis 0,0274 mol/L,

(d) Allylsulfonat in einer Gesamtmenge von 0,006 bis 0,025 mol/L,

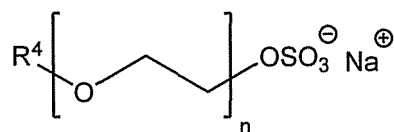
(e1) 2-Prop-in-1-ol in einer Gesamtmenge von 0,00036 bis 0,0089 mol/L,

(e2) 1-Diethylamino-prop-2-in in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0045 mol/L,

(e3) Hex-3-in-2,5-diol in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0088 mol/L,

(f1) Pyridiniumpropylsulfobetain in einer Gesamtmenge von 0,00025 bis 0,0025 mol/L,

(g) Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfats der Formel (VI),



(VI),

wobei

n jeweils unabhängig eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet und

R⁴ jeweils unabhängig eine gesättigte, verzweigte oder gesättigte, unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

in einer Gesamtmenge von 0,0006 bis 0,025 mol/L,

(h1) Chloralhydrat in einer Gesamtmenge von 0,003 bis 0,018 mol/L, und

(i1) Prop-2-in-1-ol-ethoxylat in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0025 mol/L.

[0048] Hierbei sind sämtliche Konzentrationsangaben bezogen auf das galvanische Bad.

[0049] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Artikels mit einer Glanznickelschicht durch Abscheiden von Nickel auf einem entsprechenden Werkstück, mit folgenden Schritten:

(a) Bereitstellen und/oder Herstellen eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder einer Mischung

(b) galvanisches Abscheiden von Nickel aus dem bereitgestellten oder hergestellten galvanischen Bad oder der Mischung auf dem Werkstück zur Herstellung der Glanznickelschicht.

[0050] Vorzugsweise liegt in einem erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur des galvanischen Bades bzw. der Mischung in Schritt (b) im Bereich von 40 bis 70 °C, vorzugsweise im Bereich von 50-60°C. Bei solchen Temperaturen sind einzelne Bestandteile eines bevorzugten erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung besonders gut wasserlöslich.

[0051] Bevorzugt wird in einem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (b) die Glanznickelschicht auf einer Kupfer-, Messing- oder Zinkoberfläche des Werkstücks abgeschieden.

[0052] Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem der Artikel ein Element einer Rohrleitung oder ein Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung ist.

[0053] Zusätzlich besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die oben erläuterte Abscheidung auf einer Oberfläche des Werkstücks erfolgt, wobei diese Oberfläche Teil einer Glanznickelschicht des Werkstücks ist.

[0054] Ganz besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren mit folgendem zusätzlichen Schritt:

(c) Abscheiden, vorzugsweise galvanisches Abscheiden, einer weiteren Metallschicht auf der Glanznickelschicht, vorzugsweise galvanisches Abscheiden einer Chromschicht auf der Glanznickelschicht.

[0055] Es ist bevorzugt, in einem erfindungsgemäßen Verfahren in das erfindungsgemäße galvanische Bad Luft einzublasen und/oder das Werkstück, auf dem Nickel galvanisch abgeschieden werden soll, im galvanischen Bad bzw. in der Mischung zu bewegen. Sowohl das Einblasen von Luft als auch die Bewegung des Werkstückes im erfindungsgemäßen galvanischen Bad bzw. in der erfindungsgemäßen Mischung dient hierbei dem besseren Elektrolytaustausch an der Werkstückoberfläche, auf der Nickel galvanisch abgeschieden werden soll.

[0056] Zusätzlich bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, in dem die elektrolytische Nickelabscheidung in einem Stahlbehälter mit für die bestimmten Zwecke ausreichender säurebeständiger Auskleidung (z. B. PVC) oder in einem Kunststoffbehälter erfolgt.

[0057] Die vorstehend definierten (bevorzugten) Bestandteile eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer erfindungsgemäßen Mischung werden üblicherweise in vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von 50 °C unter Rühren aufgelöst. Als Anodenmaterial wird metallisches Nickel in Form von Platten, Squares oder Crowns oder in einer sonstigen geeigneten Form verwendet. Das zu vernickelnde Werkstück wird als Kathode geschaltet, und die Elektroden werden üblicherweise über einen Gleichrichter mit Gleichstrom versorgt. Die erforderliche Strommenge beträgt typischerweise 2 - 8 Ampere je dm² (A/dm²) Kathodenfläche. Die Abscheidengeschwindigkeit von Nickel auf dem als Kathode geschalteten Werkstück beträgt in der Regel etwa 1 µm Nickel/Minute bei einer Strommenge von 5 A/dm². Um einen optimalen Elektrolytaustausch an der Kathodenoberfläche zu gewährleisten, ist häufig eine Kathodenbewegung erforderlich (Relativbewegung zum Elektrolyten). Alternativ oder zusätzlich kann eine Umwälzung des erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. der erfindungsgemäßen Mischung durch Einblasen von Druckluft erfolgen (Luftbewegung). Während des laufenden Verfahrens ist in der Regel eine Filtration des erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. der erfindungsgemäßen Mischung erforderlich.

[0058] Die analytische Kontrolle der Zusammensetzung eines vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen galvanischen Bades bzw. einer erfindungsgemäßen Mischung als Teil des ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise im Falle der Säure- und der Chloridkonzentration mittels Titration, im Falle der Glanzbildnerkonzentration mittels HPLC-Analyse, im Falle der Netzmittel mittels Messung der Oberflächenspannung und im Falle der Nickel(ionen)konzentration mittels chemischer Analyse oder AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) durchgeführt. Mittels AAS lässt sich zusätzlich die Konzentration eventuell im galvanischen Bad oder der Mischung vorliegender Fremdmetalle bestimmen.

[0059] Die vorliegende Erfindung betrifft zudem die Verwendung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder einer erfindungsgemäßen Mischung wie vorangehend beschrieben zur Abscheidung oder Herstellung einer Glanznickelschicht. Die obigen Ausführungen zu bevorzugten Ausgestaltungen erfindungsgemäßer Bäder bzw. Mischungen gelten entsprechend.

[0060] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines galvanischen Bades oder einer Mischung wie vorangehend beschrieben zur Abscheidung oder Herstellung einer Glanznickelschicht auf einem Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung. Die obigen Ausführungen zu bevorzugten Ausgestaltungen erfindungsgemäßer Bäder bzw. Mischungen gelten entsprechend.

[0061] Offenbart wird zudem ein Artikel, besonders bevorzugt ein Element einer Rohrleitung oder Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung, umfassend eine Glanznickelschicht, wobei die Glanznickelschicht herstellbar ist

- durch Abscheiden von Nickel auf dem entsprechenden Werkstück unter Verwendung eines galvanischen Bades oder einer Mischung wie vorangehend beschrieben
oder

- mittels eines Verfahrens wie vorangehend beschrieben.

[0062] Nachfolgend werden im Zusammenhang mit der in den Ansprüchen definierten Erfindung spezifische Aspekte näher erläutert:

1. Galvanisches Bad zur Abscheidung einer Glanznickelschicht oder Mischung zur Verwendung in einem galvanischen Bad zur Abscheidung einer Glanznickelschicht, wobei die Mischung in wässriger Lösung umfasst bzw. das galvanische Bad in wässriger Lösung umfasst:

(c) Benzoessäuresulfimid und/oder Benzoessäuresulfimidanionen, und

(h) eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Chloralhydrat, Bromalhydrat, Ameisensäure, Formiat, Essigsäure, Acetat, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Aldehyde,

wobei das galvanische Bad die folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst bzw. die Mischung die folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst:

(a) Nickelionen,

(b) eine oder mehrere Säuren,

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I),



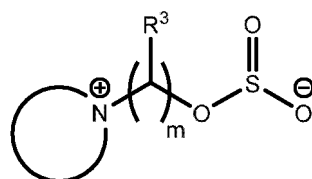
(I),

wobei

R¹ ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder ein C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet und

R² ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet,

(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II),



(II),

wobei jeweils unabhängig voneinander

das Stickstoffatom Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin, und

m eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet

und

jedes R³ unabhängig eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

(g) ein oder mehrere Netzmittel.

2. Galvanisches Bad oder Mischung nach Aspekt 1, wobei das galvanische Bad die folgenden Bestandteile umfasst bzw. die Mischung in wässriger Lösung einen, mehrere oder sämtliche der folgenden Bestandteile umfasst:

(b) eine oder mehrere anorganische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Schwefelsäure, Borsäure und Salzsäure

und/oder

eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure,

und/oder

(g) ein oder mehrere Netzmittel, wobei das eine Netzmittel ausgewählt ist oder eines oder mehrere oder sämtliche der mehreren Netzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(i) Fettalkoholethersulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(ii) Fettalkoholsulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(iii) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten

und

- Fettalkoholsulfaten,

(iv) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate

und

- Säuren der Fettalkoholsulfate,

(v) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten und

- Säuren der Fettalkoholsulfate,

und

(vi) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate

und

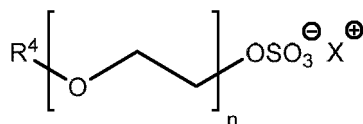
- Fettalkoholsulfaten,

wobei das ausgewählte Netzmittel als Kohlenstoffkette eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe trägt bzw. die ausgewählten Netzmittel als Kohlenstoffketten jeweils unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen tragen

und/oder wobei das eine Netzmittel ausgewählt ist oder eines oder mehrere oder sämtliche der mehreren

Netzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Salzen der Sulfobernsteinsäure.

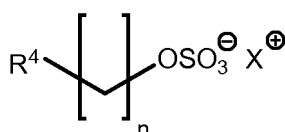
3. Galvanisches Bad oder Mischung nach Aspekt 2,
wobei die Fettalkoholethersulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettalkoholethersulfate der Formel
(III),



(III),

wobei jeweils unabhängig voneinander
n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und
R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und
X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄,

und/oder
hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,
und/oder
wobei die Fettalkoholsulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
Fettalkoholsulfate der Formel (IV),



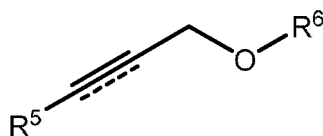
(IV),

wobei jeweils unabhängig voneinander
n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und
R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und
X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄,

und/oder
hieraus durch Protonierung entstehende Säuren.

4. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad die
folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst bzw. die Mischung in wässriger Lösung einen, mehrere oder sämtliche
der folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst:

(i) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V),



(V),

wobei

==== eine cis- oder transkonfigurierte Doppelbindung oder eine Dreifachbindung bedeutet
und

R⁵ ein durch Hydroxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder CH₂OR⁶ bedeutet
und

R⁶ ein durch Hydroxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder einen Sulfonsäurerest bzw. dessen Salz bedeutet,

wobei R⁵ und R⁶ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, und

wobei die gestrichelte Linie eine Bindung bedeutet.

5. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad die folgenden Bestandteile umfasst bzw. die Mischung in wässriger Lösung einen, mehrere oder sämtliche der folgenden Bestandteile umfasst:

(a) Nickelionen in einer Gesamtmenge von 1,12 bis 1,67 mol/L, und/oder

(b) eine oder mehrere anorganische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Schwefelsäure, Borsäure und Salzsäure
und/oder

eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure,

in einer Gesamtmenge von 0,485 bis 0,97 mol/L, und/oder

(c) Benzoessäuresulfimid und Benzoessäuresulfimidanionen in einer Gesamtmenge von 0,0055 bis 0,0274 mol/L, und/oder

(d) Allylsulfonsäure und Allylsulfonat in einer Gesamtmenge von 0,006 bis 0,025 mol/L, und/oder

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I),



(I),

wobei

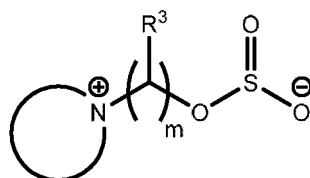
R¹ ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder ein C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet

und

R² ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet,

in einer Gesamtmenge von 0,00036 bis 0,1438 mol/L, und/oder

(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II)



(II),

wobei jeweils unabhängig voneinander
das Stickstoffatom Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin,
und
m eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und
jedes R³ unabhängig eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder
Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

in einer Gesamtmenge von 0,00025 bis 0,0025 mol/L, und/oder
(g) ein oder mehrere Netzmittel, wobei das eine Netzmittel ausgewählt ist oder eines oder mehrere oder sämtliche
der mehreren Netzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(i) Fettalkoholethersulfate
und/oder
hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(ii) Fettalkoholsulfate
und/oder
hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(iii) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten
und

- Fettalkoholsulfaten,

(iv) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate
und

- Säuren der Fettalkoholsulfate,

(v) Mischungen umfassend oder bestehend aus

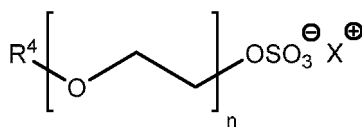
- Fettalkoholethersulfaten
und
- Säuren der Fettalkoholsulfate,

und

(vi) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate
und
- Fettalkoholsulfaten,

wobei die Fettalkoholethersulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
Fettalkoholethersulfate der Formel (III),



(III),

wobei jeweils unabhängig voneinander

n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet

und

R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

und

X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

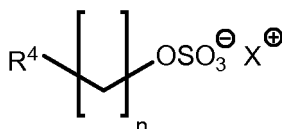
Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄,

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

und/oder

wobei die Fettalkoholsulfate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettalkoholsulfate der Formel (IV),



(IV),

wobei jeweils unabhängig voneinander

n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet

und

R⁴ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

und

X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

Li, Na, K, Rb, Cs und NH₄,

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

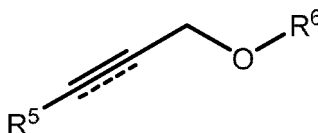
in einer Gesamtmenge von 0,0006 bis 0,025 mol/L, und/oder

(h) eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Chloralhydrat, Bromalhydrat, Ameisensäure, Formiat, Essigsäure, Acetat, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Aldehyde

in einer Gesamtmenge von 0,003 bis 0,018 mol/L, und/oder

(i) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V),



(V),

wobei

===== eine cis- oder transkonfigurierte Doppelbindung oder eine Dreifachbindung bedeutet
und

R⁵ ein durch Hydroxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder CH₂OR⁶ bedeutet
und

R⁶ ein durch Hydroxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder einen Sulfonsäurerest bzw. dessen Salz bedeutet,

wobei R⁵ und R⁶ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

und

wobei die gestrichelte Linie eine Bindung bedeutet

in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0025 mol/L.

6. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung zusätzlich ein, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Anionen enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, OH⁻ und ClO₄⁻.

7. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung zusätzlich ein, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Kationen enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ und Sr²⁺,

8. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung in wässriger Lösung umfasst:

(h) eine, zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Chloralhydrat, Bromalhydrat, Formaldehyd und Acetaldehyd,

wobei die Verbindung oder eine der Verbindungen vorzugsweise Chloralhydrat ist.

9. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung eine einphasige Lösung ist.

10. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung nicht umfasst:

im galvanischen Bad bzw. in der Mischung suspendierte Siliziumoxid-Partikel und Aluminiumoxid-Partikel.

11. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung nicht umfasst:

im galvanischen Bad bzw. in der Mischung suspendierte Oxidpartikel.

12. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung nicht umfasst:

im galvanischen Bad bzw. in der Mischung suspendierte Partikel.

13. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, mit einem pH-Wert im Bereich von 2,8 bis 5,2, bevorzugt von 3,8 bis 4,8.

14. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte, herstellbar durch Vermischen mehrerer Komponenten, wobei die mehreren Komponenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:

(a1) Nickelsulfat,

(a2) Nickelchlorid,

(b1) Borsäure,

(c1) Benzoessäuresulfimid-Natriumsalz,

(d1) Allylsulfonsäure-Natriumsalz,

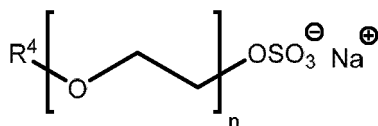
(e1) 2-Prop-in-1-ol,

(e2) 1-Diethylamino-prop-2-in,

(e3) Hex-3-in-2,5-diol,

(f1) Pyridiniumpropylsulfobetain,

(g-VI) Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfats der Formel (VI),



(VI),

wobei

n eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und

R⁴ eine gesättigte, verzweigte oder gesättigte, unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen
bedeutet,

(h1) Chloralhydrat,

(i1) Prop-2-in-1-ol-ethoxylat.

15. Galvanisches Bad nach einem der vorangehenden Aspekte, herstellbar durch Vermischen mehrerer Komponenten, wobei die mehreren Komponenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:

(a) Nickelionen in einer Gesamtmenge von 1,12 bis 1,67 mol/L,

(b1) Borsäure in einer Gesamtmenge von 0,485 bis 0,97 mol/L,

(c) Benzoessäuresulfimidanionen in einer Gesamtmenge von 0,0055 bis 0,0274 mol/L,

(d) Allylsulfonat in einer Gesamtmenge von 0,006 bis 0,025 mol/L,

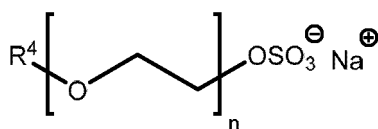
(e1) 2-Prop-in-1-ol in einer Gesamtmenge von 0,00036 bis 0,0089 mol/L,

(e2) 1-Diethylamino-prop-2-in in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0045 mol/L,

(e3) Hex-3-in-2,5-diol in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0088 mol/L,

(f1) Pyridiniumpropylsulfobetain in einer Gesamtmenge von 0,00025 bis 0,0025 mol/L,

(g) Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfats der Formel (VI),



(VI),

wobei

n jeweils unabhängig eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und

R⁴ jeweils unabhängig eine gesättigte, verzweigte oder gesättigte, unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

in einer Gesamtmenge von 0,0006 bis 0,025 mol/L,

(h1) Chloralhydrat in einer Gesamtmenge von 0,003 bis 0,018 mol/L,

und

(i1) Prop-2-in-1-ol-ethoxylat in einer Gesamtmenge von 0 bis 0,0025 mol/L.

16. Verfahren zur Herstellung eines Artikels mit einer Glanznickelschicht durch Abscheiden von Nickel auf dem entsprechenden Werkstück,
mit folgenden Schritten:

(a) Bereitstellen und/oder Herstellen eines galvanischen Bades oder einer Mischung nach einem der vorangehenden Aspekte

(b) galvanisches Abscheiden von Nickel aus dem bereitgestellten oder hergestellten galvanischen Bad oder der Mischung auf dem Werkstück zur Herstellung der Glanznickelschicht.

17. Verfahren nach Aspekt 16, wobei die Temperatur des galvanischen Bades bzw. der Mischung in Schritt (b) im Bereich von 40 bis 70 °C liegt.

18. Verfahren nach einem der Aspekte 16 bis 17, wobei in Schritt (b) die Glanznickelschicht auf einer Kupfer-, Messing- oder Zinkoberfläche des Werkstücks abgeschieden wird.

19. Verfahren nach einem der Aspekte 16 bis 18, wobei der Artikel ein Element einer Rohrleitung oder ein Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung ist.

20. Verfahren nach einem der Aspekte 16 bis 19, wobei in Schritt (b) die Abscheidung auf einer Oberfläche des Werkstücks erfolgt, wobei diese Oberfläche Teil einer Halbglanznickelschicht des Werkstücks ist.

21. Verfahren nach einem der Aspekte 16 bis 20, mit folgendem zusätzlichen Schritt:

(c) Abscheiden, vorzugsweise galvanisches Abscheiden, einer weiteren Metallschicht auf der Glanznickelschicht, vorzugsweise galvanisches Abscheiden einer Chromschicht auf der Glanznickelschicht.

22. Verwendung eines galvanischen Bades oder einer Mischung nach einem der Aspekte 1 bis 15 zur Abscheidung oder Herstellung einer Glanznickelschicht.

23. Verwendung nach Aspekt 22, zur Herstellung einer Glanznickelschicht auf einem Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung,

24. Artikel, vorzugsweise Element einer Rohrleitung oder Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung, umfassend eine Glanznickelschicht, wobei die Glanznickelschicht herstellbar ist

- durch Abscheiden von Nickel auf dem entsprechenden Werkstück unter Verwendung eines galvanischen Bades oder einer Mischung nach einem der Aspekte 1 bis 15

oder

- mittels eines Verfahrens nach einem der Aspekte 16 bis 21.

25. Verwendung (i) einer Mischung zur Verwendung in einem galvanischen Bad oder (ii) eines galvanischen Bades zur Herstellung einer Glanznickelschicht auf einem Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung, wobei (i) die Mischung umfasst bzw. (ii) das galvanische Bad in wässriger Lösung umfasst:

(c) Benzoessäuresulfimid und/oder Benzoessäuresulfimidanionen,
und

(h) eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Chloralhydrat, Bromalhydrat, Ameisensäure, Formiat, Essigsäure, Acetat, substituierte oder unsubstituierte aliphatische Aldehyde,

wobei das galvanische Bad die folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst bzw. die Mischung in wässriger Lösung sämtliche der folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst:

(a) Nickelionen,

(b) eine oder mehrere Säuren,

(d) Allylsulfonsäure und/oder Allylsulfonat,

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I),



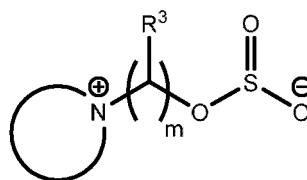
(I),

wobei

R¹ ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder ein C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet
und

R² ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet,

(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II),



(II),

wobei jeweils unabhängig voneinander

das Stickstoffatom Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin,
und

m eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet
und

jedes R³ unabhängig eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

(g) ein oder mehrere Netzmittel.

[0063] Eine mittels einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad bzw. einer erfindungsgemäßen Mischung abgeschiedene Nickelschicht z.B. auf einem Werkstück zeigt im Vergleich zu herkömmlichen Glanznickelschichten eine geringere Tendenz, Nickelionen in eine mit dieser Nickelschicht in Kontakt stehende wässrige Lösung abzugeben. Dies wird durch Messung der Potenziale der abgeschiedenen Nickelschichten bestätigt.

[0064] Potenzialmessungen: Allgemeine Hinweise und Beispiele:

Die Messung von Potentialen einzelner Nickelschichten und Nickelschichtkombinationen, welche mittels eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder einer erfindungsgemäßen Mischung auf einem entsprechenden Werkstück abgeschieden werden, erfolgt üblicherweise über den sogenannten STEP-Test (STEP: simultaneous thickness and electrode potential determination). Bezüglich der experimentellen Bedingungen und des experimentellen Aufbaus des STEP-Tests wird auf die DIN 50022 verwiesen.

[0065] Mit dem STEP-Test, einer Methode zur Verifikation der Qualität einer abgeschiedenen Nickelschicht bzw. eines abgeschiedenen Nickelschichtsystems, können die für den Korrosionsverlauf relevanten Parameter, nämlich die Schichtdicken der einzelnen Nickelschichten sowie deren Potentialdifferenzen untereinander, in einem einzigen Arbeitsschritt gemessen werden. Bei der Anwendung des STEP-Test-Verfahrens wird genutzt, dass sich das beim Auflösen gemessene elektrische Potential gegen eine Referenzelektrode nach dem Ablösen einer Nickelschicht sprunghaft ändert. Dies geschieht nach dem Auflösen der jeweiligen Nickelschichten, wobei die gemessenen Auflösepotentiale unter anderem von der Art der jeweiligen Nickelschicht abhängen. Dies ist bei schwefelhaltigen und schwefelfreien Nickelschichten der Fall. Bei zwei schwefelhaltigen Nickelschichten jedoch ist kaum ein Potentialsprung messbar. Der STEP-Test ist ein die zu analysierende Nickelschicht bzw. das zu analysierende Nickelschichtsystem zerstörendes Messverfahren und wird mit einem Couloskop durchgeführt. Die durch das elektrolytische Ablösen einzelner Nickelschichten aus einem Nickelsystem gemessenen und grafisch darstellbaren Potentialänderungen zeigen bei einer sprunghaften Änderung einen Wendepunkt von einer zu nächsten Nickelschicht in einem solchen Schichtsystem an. Der Endpunkt einer STEP-Test-Messung ist das Erreichen des Grundmaterials, z. B. der Kupferschicht. Generell werden Nickelpotentiale in einer Lösung aus Nickelchloridhexahydrat, Natriumchlorid und Borsäure gemessen. Ein hinreichendes Potential zwischen Halbglanz- und Glanznickelschicht ist bei Messungen in dem voranstehend bezeichneten Elektrolyten ab -120 mV gegeben.

[0066] Zur Messung der Ruhepotentiale von mittels eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades oder einer erfindungsgemäßen Mischung hergestellten Nickelfolien wird nachstehend beschriebener Versuchsaufbau verwendet:

Die zu überprüfende Nickelfolie, deren Zusammensetzung bestimmt ist durch die Bestandteile des Glanznickelelektrolyten, wird in eine Corrodokote-Lösung, umfassend Ammoniumchlorid, Kupfernitrat und Eisen(III)chlorid getaucht, und ihr Ruhepotential im Vergleich zu einer ebenfalls in die voranstehend bezeichnete Lösung eingetauchten Referenzelektrode (Halbzellenelektrode) gemessen. Die Referenzelektrode besteht aus einer Silber/Silberchlorid-Messkette. Als Messgerät dient ein hochohmiges Messgerät, z. B. pH-Meter oder Multi-Messgerät. Die durchschnittliche Messdauer beträgt hierbei zwischen 45 bis circa 60 Minuten. Im Rahmen dieser Zeitspanne stellt sich meist ein stabiles Potential ein, dessen Wert einen Relativwert darstellt. Ein solcher gemessener Relativwert kann mit ebenfalls auf die voranstehend beschriebene Weise bestimmten Relativwerten anders zusammengesetzter Nickelfolien verglichen werden. Ein bevorzugter Potentialunterschied zwischen Halbglanz- und Glanznickelschichten beträgt z. B. ca. - 70 mV.

[0067] Für den Ansatz einer Corrodokote-Lösung werden 20 g/l Ammoniumchlorid, 3,3 g/l Eisen(III)chlorid und 0,7 g/l Kupfer(II)nitrats-3-hydrat in wässriger Lösung verwendet gemäß Brugger, Robert (1984), "Die galvanische Vernickelung", 2. Aufl. Saulgau (Eugen G. Leutze Verlag Bd. 12) S. 301.

Ergebnisse:

[0068]

Messung der Ruhepotentiale von mittels eines galvanischen Bades hergestellten Nickel-folien in Corrodokote-Lösung:

	0 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
Nickelfolie hergestellt unter Verwendung eines Vergleichsbades <u>ohne</u> Chloralhydrat	-99 mV	-108 mV	111 mV	112 mV	-114 mV	-114 mV	-115 mV
Nickelfolie hergestellt unter Verwendung eines Erfindungsgemäßen Bades <u>mit</u> 1 g/l Chloralhydrat	-23 mV	-27 mV	-29 mV	-30 mV	-30 mV	-30 mV	-29 mV

Anmerkung:

[0069] Vergleichsbad und erfindungsgemäßes Bad hatten mit Ausnahme des Anteils an Chloralhydrat die gleiche Zusammensetzung.

Messung per Steptest:

[0070] Das Potenzial einer Nickelfolie, die unter Verwendung eines Vergleichsbades hergestellt wurde, lag bei + 484 mV; das Potenzial einer Nickelfolie, die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Bades mit 1g/l Chloralhydrat hergestellt wurde, betrug +582 mV; es gilt die obige Anmerkung entsprechend.

[0071] Anwendungsbeispiele 1 -7: Herstellen eines galvanischen Bades durch Vermischen von Wasser mit ausgewählten Bestandteilen (Komponenten); Konzentration in mol/L:

EP 2 937 450 B1

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Bestandteil (Komponente)							
NiSO ₄ • 6 H ₂ O (a)	0,95	0,988	1,026	1,064	1,102	1,14	1,178
NiCl ₂ • 6 H ₂ O (a)	0,17	0,187	0,204	0,221	0,238	0,255	0,272
Borsäure (b)	0,485	0,5335	0,582	0,6305	0,679	0,7275	0,776
Benzoessäuresulfimid- Natriumsalz (c)	0,0055	0,00769	0,00988	0,01207	0,01426	0,01645	0,01864
Allylsulfonsäure-Natriumsalz (d)	0,006	0,0097	0,0114	0,0131	0,0148	0,0165	0,0182
Hex-3-in-2,5-diol (e)	0	0,00088	0,00176	0,00264	0,00352	0,0044	0,00528
1-Diethylamino-prop-2-in (e)	0	0,00045	0,0009	0,00135	0,0018	0,00225	0,0027
Prop-2-in-1-ol-ethoxylat (i)	0	0,00025	0,0005	0,00075	0,001	0,00125	0,0015
2-Prop-in-1-ol (e)	0,00036	0,001214	0,002068	0,002922	0,003776	0,00463	0,005484
Pyridiniumpropylsulfobetain (f)	0,00025	0,000475	0,0007	0,000925	0,00115	0,001375	0,0016
Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfats (g)	0,0006	0,00184	0,00308	0,00432	0,00556	0,0068	0,00804
Choralhydrat (h)	0,003	0,0045	0,006	0,0075	0,009	0,0105	0,012

[0072] Der pH-Wert des galvanischen Bades liegt nach dem Vermischen zwischen 3,8 und 4,8. Die oben angegebenen Bestandteile werden in der oben angegebenen Konzentration in eine wässrige Lösung eingebracht. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile in die wässrige Lösung ist hierbei nicht entscheidend. Sämtliche Konzentrationsangaben sind bezogen auf das galvanische Bad.

[0073] Anwendungsbeispiele 8 -14: Herstellen eines galvanischen Bades durch Vermischen von Wasser mit ausgewählten Bestandteilen (Komponenten); Konzentration in mol/L:

EP 2 937 450 B1

Beispiel	8	9	10	11	12	13	14
Bestandteil (Komponente)							
NiSO ₄ • 6 H ₂ O (a)	1,216	1,254	1,33	1,102	0,988	1,178	0,95
NiCl ₂ • 6 H ₂ O (a)	0,289	0,306	0,34	0,238	0,187	0,272	0,17
Borsäure (b)	0,8245	0,873	0,97	0,679	0,5335	0,776	0,485
Benzoessäuresulfimid- Natriumsalz (c)	0,02083	0,02302	0,0274	0,01426	0,00769	0,01864	0,0055
Allylsulfonsäure-Natriumsalz (d)	0,0199	0,0216	0,025	0,0148	0,0097	0,0182	0,006
Hex-3-in-2,5-diol (e)	0,00616	0,00704	0,0088	0,0088	0	0,00528	0,0088
1-Diethylamino-prop-2-in (e)	0,00315	0,0036	0,0045	0	0,00045	0,0027	0,0045
Prop-2-in-1-ol-ethoxylat (i)	0,00175	0,002	0,0025	0,001	0,00025	0	0,0025
2-Prop-in-1-ol (e)	0,006338	0,007192	0,0089	0,003776	0,001214	0,005484	0,0089
Pyridiniumpropylsulfobetain (f)	0,001825	0,00205	0,0025	0,00115	0,000475	0,0016	0,0025
Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfats (g)	0,00928	0,01052	0,025	0,00556	0,00184	0,00804	0,025
Choralhydrat (h)	0,0135	0,015	0,018	0,009	0,0045	0,012	0,018

[0074] Der pH-Wert des galvanischen Bades liegt nach dem Vermischen zwischen 3,8 und 4,8. Die oben angegebenen Bestandteile werden in der oben angegebenen Konzentration in eine wässrige Lösung eingebracht. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile in die wässrige Lösung ist hierbei nicht entscheidend. Sämtliche Konzentrationsangaben sind bezogen auf das galvanische Bad.

[0075] Allgemeines Beispiel H1: Herstellen eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades:

Als Salze vorliegende ausgewählte Bestandteile (Komponenten) eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades werden in vollentsalztem Wasser gelöst. Das Wasser hat dabei vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30 bis 70°C. Zur resultierenden wässrigen Lösung werden 0,16 bis 0,25 mol/L Aktivkohle gegeben. Eine Vermischung der Aktivkohle mit der wässrigen Lösung erfolgt dabei durch Rühren oder durch Anschwemmfiltration an einer Umwälzpumpe. Die Aktivkohle wird anschließend durch Filtration entfernt und der pH-Wert der zurückbleibenden gereinigten Lösung auf einen Wert im Bereich von 3,5 bis 5,0 eingestellt.

[0076] In einem weiteren Schritt werden die nicht als Salze vorliegenden ausgewählten Bestandteile (Komponenten) eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades zu dieser gereinigten Lösung gegeben.

[0077] Stagnationstests: Untersuchung der Nickelmigration aus einer erfindungsgemäßen Glanznickelschicht in Stadtwasser:

(a) Kupferrohre mit einer Länge von 10 cm und einem Durchmesser von 2 cm wurden zu Vergleichszwecken mittels eines üblichen galvanischen Bades (ohne Choralhydrat) mit einer Glanznickelschicht versehen. Auf diese Glanznickelschicht wurde in einem zweiten Schritt eine Chromschicht galvanisch aufgebracht. Die Schichten hatten eine

jeweilige Dicke von circa 10 µm Nickel bzw. circa 0,2 bis 0,3 µm Chrom.

(b) Parallel hierzu wurden ebensolche Kupferrohre in einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, welches bei ansonsten gleicher Zusammensetzung wie das Vergleichsbad zusätzlich 500 mg/l Chloralhydrat enthielt, unter den gleichen Bedingungen wie in den zu Vergleichszwecken durchgeführten Untersuchungen zuerst mit einer Glanznickelschicht und in einem zweiten Schritt galvanisch mit einer Chromschicht versehen.

(c) Zusätzlich parallel hierzu wurden in gleicher Weise ebensolche Kupferrohre in einem weiteren erfindungsgemäßen galvanischen Bad, welches 1000 mg/l Chloralhydrat enthielt, zuerst mit einer Glanznickelschicht und in einem zweiten Schritt galvanisch mit einer abschließenden Chromschicht versehen.

[0078] Die wie vorstehend unter (a), (b) und (c) beschriebenen galvanisch beschichteten Kupferrohre (1x Vergleich; 2x erfindungsgemäß) wurden anschließend getrennt voneinander in Stadtwasser getaucht. Die Konzentration von Nickel/Nickelionen im Stadtwasser wurde jeweils nach 72 Stunden Standzeit gemessen. Weitere Messungen erfolgen jeweils nach weiteren 48 Stunden, 120 Stunden, 72 Stunden und 144 Stunden. In allen Fällen wurde nach der Messung das Wasser erneuert; die zu prüfenden Kupferrohre wurden zudem, vor weiterer Verwendung zehnmal mit je 150 ml Stadtwasser gespült. Die Messergebnisse wurden mit ICP-OES-Spektrometer ermittelt und sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Zahlenwerte beziehen sich jeweils auf die gemessene Nickelionenkonzentration in µg/l.

Zur Beschichtung verwendetes galvanisches Bad	1. Messung nach 72 h	2. Messung 48 h nach 1. Messung	3. Messung 120 h nach 2. Messung	4. Messung 72 h nach 3. Messung	5. Messung 144 h nach 4. Messung
Glanznickelelektrolyt ohne Chloralhydrat	631	579	1487	729	1318
Erfindungsgemäßes galvanisches Bad mit 500 mg/l Chloralhydrat (Komponente h)	618	350	511	254	551
Erfindungsgemäßes galvanisches Bad mit 1000 mg/l Chloralhydrat (Komponente h)	742	459	758	263	476

[0079] Bei jeder Messung wurden jeweils fünf Rohre verwendet, die gemäß (a), (b) bzw. (c) beschichtet worden waren. Die dargestellten Werte stellen arithmetische Mittelwerte dar.

[0080] Es ist deutlich erkennbar, dass durch Zugabe von Chloralhydrat die Tendenz zur Abgabe von Nickel/Nickelionen in das umliegende Medium (hier: Stadtwasser) deutlich reduziert wird, insbesondere bei langen Kontaktzeiten (2. bis 5. Messung).

[0081] Anwendungsbeispiel 15: Herstellen eines spezifischen erfindungsgemäßen galvanischen Bades:

Als Salze vorliegende Bestandteile (Komponenten) des spezifischen erfindungsgemäßen galvanischen Bades, d.h. die Komponenten a, c, d und f, werden in der angegebenen Konzentration in vollentsalztem Wasser gelöst. Das Wasser hat dabei vorzugsweise eine Temperatur von 55°C. Zur resultierenden wässrigen Lösung werden 0,16 bis 0,25 mol/L Aktivkohle gegeben. Eine Vermischung der Aktivkohle mit der wässrigen Lösung erfolgt dabei durch Rühren oder durch Anschwemmfiltration an einer Umwälzpumpe. Die Aktivkohle wird anschließend durch Filtration entfernt und der pH-Wert der zurückbleibenden gereinigten Lösung auf einen Wert von 4,2 eingestellt.

[0082] In einem weiteren Schritt werden die nicht als Salze vorliegenden ausgewählten Bestandteile (Komponenten) eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades zu dieser gereinigten Lösung gegeben.

[0083] Bestandteile (Komponenten) des spezifischen erfindungsgemäßen galvanischen Bades:

Komponente:	Verbindung:	M		
		g/L	[g/mol]	mol/L
a	NiSO ₄ · 6H ₂ O	280	262,84	1,0653
a	NiCl ₂ · 6H ₂ O	60	237,68	0,2524

(fortgesetzt)

Komponente:	Verbindung:	g/L	M [g/mol]	mol/L
b	B(OH) ₃	40	61,83	0,6469
c	Benzolsäuresulfimid-Natriumsalz	2	205,16	0,0097
d	Allylsulfonsäure-Natriumsalz	1	144,12	0,0069
f	Pyridiniumpropylsulfobetain	0,1	201,24	0,00050
e	2-Propin-1-ol	0,02	56,06	0,000357
e	Hex-3-in-2,5-diol	0,01	114,14	0,000088
h	Chloralhydrat	1	165,39	0,0060
g	Natriumlaurylethersulfat	1	416,5	0,0024

[0084] Die Beschichtungszeit, d.h. die benötigte Zeit zur Abscheidung einer Glanznickelschicht mittels des spezifischen erfindungsgemäßen Bades beträgt circa 15 Minuten bei einer Stromdichte von 4 A/dm².

[0085] Anwendungs- und Vergleichsbeispiel 16: Herstellen eines spezifischen erfindungsgemäßen Artikels (einer Badarmatur als Beispiel für eine wasserführende Rohrleitung) mit einer Glanznickelschicht:

Die Bestandteile (Komponenten) eines spezifischen erfindungsgemäß zu verwendenden galvanischen Bades zum Herstellen des erfindungsgemäßen Artikels (Badarmatur mit Glanznickelschicht) sind in der folgenden Tabelle "Anwendungsbeispiel 16" aufgelistet und wurden in der angegebenen Konzentration in vollentsalztem Wasser (bevorzugte Wassertemperatur 55°C) gelöst:

Tabelle "Anwendungsbeispiel 16"

Komponente:	Verbindung:	g/L	M [g/mol]	mol/L
a	NiSO ₄ · 6H ₂ O	280	262,84	1,0653
a	NiCl ₂ · 6H ₂ O	60	237,68	0,2524
b	B(OH) ₃	40	61,83	0,6469
c	Benzolsäuresulfimid-Natriumsalz	2	205,16	0,0097
f	Pyridiniumpropylsulfobetain	0,15	201,24	0,00050
e	2-Propin-1-ol	0,02	56,06	0,000357
h	Chloralhydrat	0,5	165,39	0,003
g	Natriumlaurylethersulfat	1	416,5	0,0024

[0086] Die Bestandteile eines zu Vergleichszwecken hergestellten, nicht erfindungsgemäßen galvanischen Bades sind identisch mit denen gemäß Tabelle "Anwendungsbeispiel 16" und wurden ebenfalls in der angegebenen Konzentration in vollentsalztem Wasser (bevorzugte Wassertemperatur 55°C) gelöst, jedoch umfasst das zu Vergleichszwecken hergestellte galvanische Bad kein Chloralhydrat.

[0087] Die Beschichtungszeit, d.h. die Zeit zur Abscheidung einer Glanznickelschicht mittels des spezifischen erfindungsgemäßen Bades bzw. mittels des zu Vergleichszwecken hergestellten, nicht erfindungsgemäßen galvanischen Bades betrug ca. 15 Minuten bei einer Stromdichte von jeweils 4 A/dm².

[0088] Es wurden baugleiche Badarmaturenkörper eingesetzt.

(a) Herstellung eines erfindungsgemäßen Artikels:

Ein Badarmaturenkörper aus Messing wurde mittels des erfindungsgemäßen galvanischen Bades mit einer Glanznickelschicht versehen; die Dicke dieser Schicht betrug ca. 10 µm. Auf diese Glanznickelschicht wurde in einem zweiten Schritt eine Chromschicht galvanisch aufgebracht (Temperatur: 36-44 °C, Stromdichte 5 - 20 A/dm², Zeit: 2-5 Minuten); die Dicke dieser Schicht betrug 0,2 bis 0,3 µm.

(b) Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Artikels (Vergleich):

Ein Badarmaturenkörper aus Messing wurde mittels des nicht erfindungsgemäßen galvanischen Bades mit einer Glanznickelschicht versehen; die Dicke dieser Schicht betrug ca. 10 μm . Auf diese Glanznickelschicht wurde in einem zweiten Schritt eine Chromschicht galvanisch aufgebracht (Temperatur: 36–44 °C, Stromdichte 5 – 20 A/dm², Zeit: 2–5 Minuten); die Dicke dieser Schicht betrug 0,2 bis 0,3 μm .

[0089] Stagnationstests an Badarmaturen: Vergleichende Untersuchung zur Nickelmigration aus der erfindungsgemäßen und der nicht erfindungsgemäßen Glanznickelschicht in Stadtwasser:

Die wie vorstehend unter (a) und (b) beschriebenen galvanisch beschichteten Messingarmaturen wurden getrennt voneinander in Stadtwasser getaucht. Die Konzentration von Nickel/Nickelionen im Stadtwasser wurde jeweils nach einer Woche Standzeit gemessen. Weitere Messungen erfolgen jeweils nach zwei, drei, vier und fünf Wochen. In allen Fällen wurde nach der Messung das Stadtwasser erneuert; die zu prüfenden Messingarmaturen wurden zudem vor dem erneuten Eintauchen in Stadtwasser zehnmal mit je 150 ml Stadtwasser gespült. Die Messergebnisse wurden mit ICP-OES-Spektrometer ermittelt und sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Zahlenwerte beziehen sich jeweils auf die gemessene Nickelionenkonzentration in $\mu\text{g/l}$.

Zur Beschichtung verwendetes galvanisches Bad	1. Messung nach 1 Woche	2. Messung nach 2 Wochen	3. Messung nach 3 Wochen	4. Messung nach 4 Wochen	5. Messung nach 5 Wochen
nicht erfindungsgemäßes Bad (a) ohne Chloralhydrat	2,5	5,5	4,5	5,5	5,7
erfindungsgemäßes Bad (b) mit Chloralhydrat	0,8	1,9	2,25	2,8	2,7

[0090] Die dargestellten Werte stellen arithmetische Mittelwerte von jeweils vier Messungen dar.

[0091] Es ist deutlich erkennbar, dass der erfindungsgemäße beschichtete Badarmaturenkörper (als Beispiel für einen erfindungsgemäßen Artikel) weniger Nickel freisetzt als der nicht erfindungsgemäße beschichtete Badarmaturenkörper. Das eingesetzte erfindungsgemäße Bad umfasste Chloralhydrat, wodurch die Tendenz zur Abgabe von Nickel/Nickelionen in das umliegende Medium (hier: Stadtwasser) deutlich reduziert wurde. Insbesondere die Ergebnisse der vierten und fünften Woche zeigen, dass die Nickelabgabe stagnierte und gleichzeitig deutlich geringer war als die Nickelabgabe der nicht erfindungsgemäßen beschichteten Messingarmaturen.

Patentansprüche

1. Galvanisches Bad zur Abscheidung einer Glanznickelschicht oder Mischung zur Verwendung in einem galvanischen Bad zur Abscheidung einer Glanznickelschicht, wobei die Mischung in wässriger Lösung bzw. das galvanische Bad in wässriger Lösung umfasst:

(c) Benzoessäuresulfimid und/oder Benzoessäuresulfimidanionen,

wobei das galvanische Bad die folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst bzw. die Mischung die folgenden Bestandteile zusätzlich umfasst:

(a) Nickelionen,

(b) eine oder mehrere anorganische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

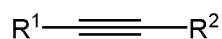
Schwefelsäure, Borsäure und Salzsäure

und/oder

eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure,

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I),



(I),

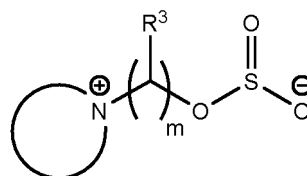
wobei

R¹ ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder ein C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet

und

R² ein durch Hydroxy, Amino, C₁- bis C₄-Alkylamino oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet,

(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II),



(II),

wobei jeweils unabhängig voneinander

das Stickstoffatom Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Chinolin und Isochinolin,

und

m eine ganze Zahl im Bereich 1 bis 24 bedeutet

und

jedes R³ unabhängig eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

(g) ein oder mehrere Netzmittel,

wobei das eine Netzmittel ausgewählt ist oder eines oder mehrere oder sämtliche der mehreren Netzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(i) Fettalkoholethersulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(ii) Fettalkoholsulfate

und/oder

hieraus durch Protonierung entstehende Säuren,

(iii) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten

und

- Fettalkoholsulfaten,

(iv) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate

und

- Säuren der Fettalkoholsulfate,

(v) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Fettalkoholethersulfaten
- und
- Säuren der Fettalkoholsulfate,
- und

(vi) Mischungen umfassend oder bestehend aus

- Säuren der Fettalkoholethersulfate
- und
- Fettalkoholsulfaten,

wobei das ausgewählte Netzmittel als Kohlenstoffkette eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe trägt bzw. die ausgewählten Netzmittel als Kohlenstoffketten jeweils unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen tragen,

dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in wässriger Lösung bzw. das galvanische Bad in wässriger Lösung zudem

h) Chloralhydrat umfasst.

2. Galvanisches Bad oder Mischung nach Anspruch 1, umfassend:

(a) Nickelionen in einer Gesamtmenge von 1,12 bis 1,67 mol/L, und/oder

(b) eine oder mehrere anorganische Säuren wie in Anspruch 1 definiert und/oder eine oder mehrere organische Säuren wie in Anspruch 1 definiert,

in einer Gesamtmenge von 0,485 bis 0,97 mol/L, und/oder

(c) Benzoessäuresulfimid und Benzoessäuresulfimidanionen in einer Gesamtmenge von 0,0055 bis 0,0274 mol/L, und/oder

(d) Allylsulfonsäure und Allylsulfonat in einer Gesamtmenge von 0,006 bis 0,025 mol/L, und/oder

(e) eine oder mehrere acetylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert in einer Gesamtmenge von 0,00036 bis 0,1438 mol/L, und/oder

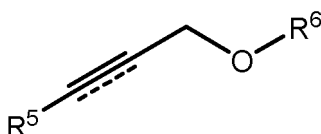
(f) ein oder mehrere Betaine der Formel (II) wie in Anspruch 1 definiert in einer Gesamtmenge von 0,00025 bis 0,0025 mol/L, und/oder

(g) ein oder mehrere Netzmittel wie in Anspruch 1 definiert in einer Gesamtmenge von 0,0006 bis 0,025 mol/L, und/oder

(h) Chloralhydrat

in einer Gesamtmenge von 0,003 bis 0,018 mol/L, und/oder

(i) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V),



(V),

wobei

 eine cis- oder transkonfigurierte Doppelbindung oder eine Dreifachbindung bedeutet

und

R⁵ ein durch Hydroxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder CH₂OR⁶ bedeutet

und

R⁶ ein durch Hydroxy substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff oder einen Sulfonsäurerest bzw. dessen Salz bedeutet,

wobei R⁵ und R⁶ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

und

wobei die gestrichelte Linie eine Bindung bedeutet
in einer Gesamtmenge bis 0,0025 mol/L.

3. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung zusätzlich ein, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Anionen enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , OH^- und ClO_4^-

und/oder

wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung zusätzlich ein, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Kationen enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} .

4. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das galvanische Bad bzw. die Mischung eine einphasige Lösung ist.

5. Galvanisches Bad oder Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, mit einem pH-Wert im Bereich von 2,8 bis 5,2, bevorzugt von 3,8 bis 4,8.

6. Verfahren zur Herstellung eines Artikels mit einer Glanznickelschicht durch Abscheiden von Nickel auf dem entsprechenden Werkstück, mit folgenden Schritten:

(a) Bereitstellen und/oder Herstellen eines galvanischen Bades oder einer Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche

(b) galvanisches Abscheiden von Nickel aus dem bereitgestellten oder hergestellten galvanischen Bad oder der Mischung auf dem Werkstück zur Herstellung der Glanznickelschicht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Temperatur des galvanischen Bades bzw. der Mischung in Schritt (b) im Bereich von 40 bis 70 °C liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, wobei in Schritt (b) die Glanznickelschicht auf einer Kupfer-, Messing- oder Zinkoberfläche des Werkstücks abgeschieden wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei der Artikel ein Element einer Rohrleitung oder ein Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei in Schritt (b) die Abscheidung auf einer Oberfläche des Werkstücks erfolgt, wobei diese Oberfläche Teil einer Halbglanznickelschicht des Werkstücks ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, mit folgendem zusätzlichen Schritt:

(c) Abscheiden, vorzugsweise galvanisches Abscheiden, einer weiteren Metallschicht auf der Glanznickelschicht, vorzugsweise galvanisches Abscheiden einer Chromschicht auf der Glanznickelschicht.

12. Verwendung eines galvanischen Bades oder einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Abscheidung oder Herstellung einer Glanznickelschicht.

13. Verwendung nach Anspruch 12, zur Abscheidung oder Herstellung einer Glanznickelschicht auf einem Element einer Armatur für eine wasserführende Rohrleitung.

Claims

1. Galvanic bath for depositing a gloss nickel layer or mixture for use in a galvanic bath for depositing a gloss nickel layer, wherein the mixture in aqueous solution or the galvanic bath in aqueous solution comprises:

(c) benzoic acid sulphimide and/or benzoic acid sulphimide anions,

wherein the galvanic bath further comprises the following components or the mixture further comprises the following components:

(a) nickel ions,

(b) one or more inorganic acids selected from the group consisting of:

sulphuric acid, boric acid and hydrochloric acid

and/or

one or more organic acids selected from the group consisting of:

malic acid, citric acid, acetic acid and amidosulphonic acid,

(e) one or more acetylene-unsaturated compounds of the formula (I),



(I) ,

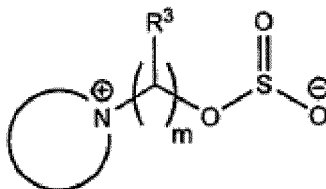
where

R¹ signifies a C₁ to C₄ alkyl which is substituted by hydroxy, amino, C₁ to C₄ alkylamino or di(C₁ to C₄-alkyl) amino or hydrogen or a C₁ to C₄ alkyl

and

R² signifies a C₁ to C₄ alkyl which is substituted by hydroxy, amino, C₁ to C₄ alkylamino or di(C₁ to C₄-alkyl) amino,

(f) one or more betaines of the formula (II)



(II) ,

where independently of each other

the nitrogen atom is a component of an aromatic ring system selected from the group consisting of pyridine, quinoline and isoquinoline,

and

m signifies a whole number in the range from 1 to 24

and

each R³ independently signifies a branched or non-branched alkyl group with from 1 to 20 carbon atoms or hydrogen or hydroxy,

(g) one or more wetting agents,

wherein one wetting agent is selected or one or more or all of the plurality of wetting agents is/are selected from the group consisting of

(i) fatty alcohol ether sulphates

and/or

acids produced therefrom by protonation,

(ii) fatty alcohol sulphates
and/or
acids produced therefrom by protonation,
(iii) mixtures including or comprising

- fatty alcohol ether sulphates
and
fatty alcohol sulphates,

(iv) mixtures including or comprising

- acids of fatty alcohol ether sulphates
and
- acids of fatty alcohol sulphates,

(v) mixtures including or comprising

- fatty alcohol ether sulphates
and
acids of fatty alcohol sulphates,
and

(vi) mixtures including or comprising

- acids of fatty alcohol ether sulphates
and
- fatty alcohol sulphates,

wherein the selected wetting agent carries as a carbon chain a branched or unbranched alkyl group or the selected wetting agents carry as carbon chains a branched or unbranched alkyl group independently of each other,

characterised in that the mixture in aqueous solution or the galvanic bath in aqueous solution further comprises
h) chloral hydrate.

2. Galvanic bath or mixture according to claim 1, comprising:

(a) nickel ions in a total quantity of from 1.12 to 1.67 mol/L and/or

(b) one or more inorganic acids as defined in claim 1 and/or one or more organic acids as defined in claim 1, in a total quantity of from 0.485 to 0.97 mol/L and/or

(c) benzoic acid sulphimide and benzoic acid sulphimide anions in a total quantity of from 0.0055 to 0.0274 mol/L and/or

(d) allyl sulphononic acid and allyl sulphonate in a total quantity of from 0.006 to 0.025 mol/L and/or

(e) one or more acetylene-unsaturated compounds of the formula (I) as defined in claim 1 in a total quantity of from 0.00036 to 0.1438 mol/L and/or

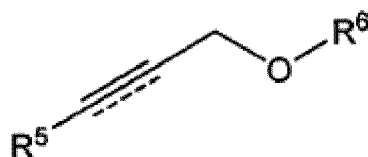
(f) one or more betaines of the formula (II) as defined in claim 1 in a total quantity of from 0.00025 to 0.0025 mol/L and/or

(g) one or more wetting agents as defined in claim 1 in a total quantity of from 0.0006 to 0.025 mol/L and/or

(h) chloral hydrate

in a total quantity of from 0.003 to 0.018 mol/L and/or

(i) one or more compounds of the formula (V),



(V)

where

 signifies a cis or trans-configured double-bond or a triple-bond
and

R⁵ signifies a C₁ to C₄-alkyl which is substituted by hydroxy or hydrogen or CH₂OR⁶

and

R⁶ signifies a C₁ to C₄-alkyl which is substituted by hydroxy or hydrogen or a sulphonic acid residue or the salt thereof, where R⁵ and R⁶ do not simultaneously signify hydrogen

and

where the broken line signifies a bond
in a total quantity up to 0.0025 mol/L.

3. Galvanic bath or mixture according to either of the preceding claims, wherein the galvanic bath or mixture further comprises one, two, more than two or all of the anions selected from the group consisting of F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, OH⁻ and ClO₄⁻
and/or
wherein the galvanic bath or mixture further comprises one, two, more than two or all of the cations selected from the group consisting of Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and Sr²⁺.
4. Galvanic bath or mixture according to any one of the preceding claims, wherein the galvanic bath or the mixture is a single-phase solution.
5. Galvanic bath or mixture according to any one of the preceding claims, with a pH value in the range from 2.8 to 5.2, preferably from 3.8 to 4.8.
6. Method for producing an item with a gloss nickel layer by depositing nickel on a corresponding workpiece, having the following steps:
 - (a) providing and/or producing a galvanic bath or a mixture according to any one of the preceding claims,
 - (b) galvanically depositing nickel from the provided or produced galvanic bath or the mixture on the workpiece for producing the gloss nickel layer.
7. Method according to claim 6, wherein the temperature of the galvanic bath or the mixture in step (b) is in the range from 40 to 70°C.
8. Method according to either claim 6 or claim 7, wherein in step (b) the gloss nickel layer is deposited on a copper, brass or zinc surface of the workpiece.
9. Method according to any one of claims 6 to 8, wherein the item is an element of a pipeline or an element of a fitting for a water-carrying pipeline.
10. Method according to any one of claims 6 to 9, wherein in step (b) the deposition is carried out on a surface of the workpiece, wherein that surface is part of a gloss nickel layer of the workpiece.
11. Method according to any one of claims 6 to 10, having the following additional step:
 - (c) deposition, preferably galvanic deposition, of an additional metal layer on the gloss nickel layer, preferably galvanic deposition of a chromium layer on the gloss nickel layer.

12. Use of a galvanic bath or a mixture according to any one of claims 1 to 5 for depositing or producing a gloss nickel layer.
13. Use according to claim 12 for depositing or producing a gloss nickel layer on an element of a fitting for a water-carrying pipeline.

5

Revendications

1. Bain galvanique servant à déposer une couche de nickel brillant ou un mélange destiné à être utilisé dans un bain galvanique servant à déposer une couche de nickel brillant, dans lequel le mélange dans une solution aqueuse ou le bain galvanique dans une solution aqueuse comprend :

10

(c) un sulfimide d'acide benzoïque et/ou des anions de sulfimide d'acide benzoïque,

15

dans lequel le bain galvanique comprend en supplément les constituants suivants ou le mélange comprend en supplément les constituants suivants :

(a) des ions de nickel,

(b) un ou plusieurs acides inorganiques choisis parmi le groupe constitué :

20

d'acide sulfurique, d'acide borique et d'acide chlorhydrique

et/ou

un ou plusieurs acides organiques choisis parmi le groupe constitué :

25

d'acide malique, d'acide citrique, d'acide lactique et d'acide sulfamique,

e) un ou plusieurs composés insaturés acétyléniquement de la formule (I),

30



(I) ,

35

dans laquelle

R¹ signifie un alkyle en C₁ à C₄ substitué par un hydroxy, un amino, un alkylamino en C₁ à C₄ ou un di(alkyl)amino en C₁ à C₄ ou un hydrogène ou un alkyle en C₁ à C₄

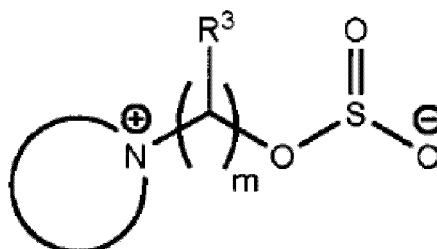
et

40

R² signifie un alkyle en C₁ à C₄ substitué par un hydroxy, un amino, un alkylamino en C₁ à C₄ ou un di(alkyl)amino en C₁ à C₄,

(f) une ou plusieurs bétaines de la formule (II),

45



50

(II) ,

55

dans laquelle respectivement indépendamment les uns des autres

l'atome d'azote est le constituant d'un système cyclique aromatique choisi parmi le groupe constitué de la

pyridine, de la quinoléine et de l'isoquinoléine,
et

m signifie un nombre entier dans la plage allant de 1 à 24,
et

chaque R³ signifie indépendamment un groupe alkyle ramifié ou non ramifié avec 1 à 20 atomes de carbone
ou de l'hydrogène ou de l'hydroxy,

(g) un ou plusieurs agents mouillants,

dans lequel un des agents mouillants ou un ou plusieurs ou tous les agents mouillants en grand nombre sont
choisis parmi le groupe constitué

(i) d'éthers de sulfate d'alcools gras et/ou
d'acides obtenus par protonation,

(ii) de sulfates d'alcools gras
et/ou

d'acides obtenus par protonation,

(iii) de mélanges comprenant ou constitués

- d'éthers de sulfate d'alcools gras

et

- de sulfates d'alcools gras,

(iv) de mélanges comprenant ou constitués

- d'acides des éthers de sulfate d'alcools gras

et

d'acides de sulfates d'alcools gras,

(v) de mélanges comprenant ou constitués

- d'éthers de sulfate d'alcools gras

et

- d'acides des sulfates d'alcools gras

et

(vi) de mélanges comprenant ou constitués

- d'acides des éthers de sulfate d'alcools gras

et

- de sulfates d'alcools gras,

dans lequel l'agent mouillant choisi supporte en tant que chaîne de carbone un groupe alkyle ramifié ou
non ramifié ou les agents mouillants choisis supportent en tant que chaînes de carbone respectivement
indépendamment les uns des autres un groupe alkyle ramifié ou non ramifié,

caractérisé en ce que le mélange dans une solution aqueuse ou le bain galvanique dans une solution
aqueuse comprend en outre

h) de l'hydrate de chloral.

2. Bain galvanique ou mélange selon la revendication 1, comprenant :

(a) des ions de nickel en une quantité totale allant de 1,12 à 1,67 mol/L, et/ou

(b) un ou plusieurs acides inorganiques tels que définis dans la revendication 1 et/ou un ou plusieurs acides
organiques tels que définis dans la revendication 1,

en une quantité totale allant de 0,485 à 0,97 mol/L, et/ou

(c) du sulfimide d'acide benzoïque et des ions de sulfimide d'acide benzoïque en une quantité totale allant de
0,0055 à 0,0274 mol/L, et/ou

(d) de l'acide allylsulfonique et de l'allylsulfonate en une quantité totale allant de 0,006 à 0,025 mol/L, et/ou

(e) un ou plusieurs composés insaturés acétyléniquement de la formule (I) tels que définis dans la revendication 1 en une quantité totale allant de 0,00036 à 0,1438 mol/L, et/ou

(f) une ou plusieurs bétaines de la formule (II) telles que définies dans la revendication 1 en une quantité totale allant de 0,00025 à 0,0025 mol/L, et/ou

(g) un ou plusieurs agents mouillants tels que définis dans la revendication 1 en une quantité totale allant de 0,0006 à 0,025 mol/L, et/ou

(h) de l'hydrate chloral

en une quantité totale allant de 0,003 à 0,018 mol/L, et/ou

(i) un ou plusieurs composés de la formule (V),



(V),

dans laquelle

==== signifie une liaison double cis ou une liaison double transconfigurée ou une liaison triple, et

R⁵ signifie un alkyl en C₁ à C₄ substitué par de l'hydroxy ou de l'hydrogène ou du CH₂OR⁶ et

R⁶ signifie un alkyl en C₁ à C₄ substitué par de l'hydroxy ou de l'hydrogène ou un radical d'acide sulfonique ou son sel,

dans laquelle R⁵ et R⁶ ne signifient pas de manière simultanée de l'hydrogène

et

dans laquelle la ligne en pointillé signifie une liaison,

en une quantité totale allant jusqu'à 0,0025 mol/L.

3. Bain galvanique ou mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bain galvanique ou le mélange contient en supplément un, deux, plus de deux ou tous les anions choisis parmi le groupe constitué de :

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, OH⁻ und ClO₄⁻

et/ou

dans lequel le bain galvanique ou le mélange contient en supplément un, deux, plus de deux ou tous les cations choisis parmi le groupe constitué de :

Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ und Sr²⁺.

4. Bain galvanique ou mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bain galvanique ou le mélange est une solution monophasée.

5. Bain galvanique ou mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, avec une valeur pH dans la plage allant de 2,8 à 5,2, de manière préférée allant de 3,8 à 4,8.

6. Procédé servant à fabriquer un article avec une couche de nickel brillant en déposant du nickel sur la pièce correspondante, avec les étapes suivantes consistant à :

(a) fournir et/ou fabriquer un bain galvanique ou un mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes

(b) déposer de manière galvanique du nickel issu du bain galvanique fourni ou fabriqué ou du mélange sur la pièce afin de fabriquer la couche de nickel brillant.

EP 2 937 450 B1

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la température du bain galvanique ou du mélange à l'étape (b) est située dans la plage allant de 40 à 70 °C.
- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 7, dans lequel à l'étape (b) la couche de nickel brillant est déposée sur une surface en cuivre, en laiton ou en zinc de la pièce.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel l'article est un élément d'une canalisation ou un élément d'une robinetterie pour une canalisation acheminant de l'eau.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le dépôt sur une surface de la pièce est effectué à l'étape (b), dans lequel ladite surface fait partie d'une couche de nickel brillant semi-finie de la pièce.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, avec l'étape supplémentaire suivante consistant à :
- 15 (c) déposer, de préférence déposer de manière galvanique, une autre couche de métal sur la couche de nickel brillant, de préférence déposer de manière galvanique une couche de chrome sur la couche de nickel brillant.
12. Utilisation d'un bain galvanique ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, servant à déposer ou à fabriquer une couche de nickel brillant.
- 20 13. Utilisation selon la revendication 12 servant à déposer ou à fabriquer une couche de nickel brillant sur un élément d'une robinetterie pour une canalisation acheminant de l'eau.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9315241 A1 [0003]
- WO 9116474 A1 [0004]
- DE 19610361 A1 [0005]
- DE 102008056470 B3 [0006] [0007]
- CH 514683 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BRUGGER ; ROBERT.** Die galvanische Vernickelung. Leutze Verlag, 1984, vol. 12, 301 [0067]