

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 770 710 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.1997 Patentblatt 1997/18

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 3/12**

(21) Anmeldenummer: **96116639.4**

(22) Anmeldetag: **17.10.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB NL

(30) Priorität: **27.10.1995 DE 9540011 U**

(71) Anmelder: **LPW-Chemie GmbH
41460 Neuss (DE)**

(72) Erfinder:
• **Elligsen, Carmen
41516 Grevenbroich (DE)**

• **Schöngen, Gerd
52499 Baesweiler (DE)**
• **Kowczyk, Detlef
45357 Essen (DE)**

(74) Vertreter: **Andrejewski, Walter, Dr. et al
Patentanwälte,
Andrejewski, Honke & Partner,
Theaterplatz 3
45127 Essen (DE)**

(54) Verfahren zur galvanischen Abscheidung von blendfreien Nickelniederschlägen

(57) Verfahren zur galvanischen Abscheidung von blendfreien Nickelniederschlägen oder Nickellegierungsniederschlägen auf einer metallischen Oberfläche mit folgenden Merkmalen. Es wird vorzugsweise mit einem Wattschen Elektrolyten gearbeitet, dem ein übliches Grundglanzmittel beigegeben worden ist. Zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge werden substituierte und/oder unsubstituierte Äthylenoxid-Addukte oder Propylenoxid-Addukte oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Addukte verwendet und dem Elektrolyten beigegeben, wobei die Konzentration der beigegebenen Adukkte in einen Bereich von größer Null bis 5 mg/l gewählt wird. Bei der galvanischen Abscheidung wird der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 40 bis 75° C betrieben. Die Konzentration und die Temperatur werden so gewählt, daß der arbeitende Elektrolyt bei Augeninspektion klar erscheint und bei Lichtdurchfall eine diffuse Streuung praktisch nicht zeigt.

EP 0 770 710 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von blendfreien Nickelniederschlägen auf einer metallischen Oberfläche. Der Begriff Nickelniederschläge umfaßt auch Nickellegierungsniederschläge. Der Begriff metallische Oberfläche umfaßt auch metallisierte Oberflächen von nichtmetallischen Gegenständen.

Bei dem bekannten Verfahren, von dem die Erfindung ausgeht (DE 16 21 085 A1), wird mit einem Watts'schen Elektrolyten gearbeitet, dem ein übliches Grundglanzmittel beigegeben wird. Zum Begriff Watts'scher Elektrolyt wird verwiesen auf LPW "Taschenbuch für Galvanotechnik", Band 1, Verfahrenstechnik, 13. Ausgabe 1988, (S. 173 bis 177). Im Rahmen der bekannten Maßnahmen, von denen die Erfindung ausgeht, werden zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge substituierte und/oder unsubstituierte Äthylenoxid-Addukte oder Propylenoxid-Addukte oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Addukte verwendet und dem Elektrolyten beigegeben. Dabei wird mit einer Konzentration der Addukte im Bereich von 5 bis 100 mg/l gearbeitet. Die Abscheidung wird so betrieben, daß der Elektrolyt eine Temperatur im Bereich von 40 bis 75° C aufweist. Die Addukte werden so ausgewählt, daß die Addukte im arbeitenden Elektrolyten eine feindisperse Emulsion bilden, die sich als Trübung äußert. Die Tröpfchen der Emulsion werden als Grund dafür angesehen, daß sich eine blendfreie Oberfläche bildet. Die Blendfreiheit ist jedoch verbesserungsbedürftig. Zwar wird der Ausdruck blendfrei zur Kennzeichnung der Oberfläche der Nickelabscheidung im Rahmen der bekannten Maßnahmen benutzt, der erreichte Effekt ist jedoch eher ein satinartiger Glanz und dieser Ausdruck wird für die im Rahmen der bekannten Maßnahmen erreichbaren Effekte in der Praxis auch verwendet (vgl. DE 16 21 085). Die Blendfreiheit ist also verbesserungsbedürftig. Im einzelnen ist zu den bekannten Maßnahmen folgendes zu bemerken: Die zum Zwecke der Erzeugung der satinartig glänzenden Nickelniederschläge im Rahmen der bekannten Maßnahmen beigegebenen Substanzen sind nichtionogene Tenside. Diese fallen bei höherer Elektrolytemperatur aus. Sie bilden einen organischen Fremdstoff im Elektrolyten, und zwar in Form einer Emulsion. Es versteht sich, daß natürlich nicht jedes beliebige nichtionogene Tensid Verwendung finden kann, da der Trübungspunkt, das heißt, die Elektrolytemperatur, bei der das Tensid ausfällt, von der chemischen Struktur und der Konzentration der Substanzen im Elektrolyten abhängt. Zusätzlich geht ebenfalls die Salzfracht des Elektrolyten in die Höhe des Trübungspunktes ein. Trotz des mehr oder weniger fein verteilten Zustandes der Emulsionstropfen ist die Gefahr der Zusammenballung zu unpassend großen Konglomeraten aus Emulsionstropfen die die satinglanzartige Abscheidung stören, so groß, daß besondere Maßnahmen zwingend erforderlich sind, um das Verfahren dauerhaft in der Praxis einsetzen zu können. Es ist erforderlich, den Elektrolyten in einem entsprechend dimensionierten Nebenkreislauf abzukühlen, damit der Trübungspunkt des nichtionogenen Tensides deutlich unterschritten wird und dieses sich im Elektrolyten löst. Anschließend wird der Elektrolyt wieder auf die erforderliche Arbeitstemperatur aufgeheizt. Der Betrieb und die Steuerung der bekannten Maßnahmen müssen sehr vorsichtig erfolgen, wenn anders sich auch schwarze Poren bilden können. Insoweit sind die Blendfreiheit und die Reproduzierbarkeit nicht ausreichend und nicht störungsfrei gesichert.

Um die beschriebenen Mängel zu vermeiden, ist es bekannt (DE 23 27 881 C2), mit besonderen Fremdsubstanzen zu arbeiten. Im Rahmen der insoweit bekannten Maßnahmen werden organische Fremdsubstanzen im Elektrolyten durch Reaktion zumindest einer kationenaktiven bzw. amphoteren Substanz mit organischen Anionen wenigstens einer Verbindung erzeugt. Diese Anionen liefernden Substanzen sind unter anderem Alkyl- oder Arylsulfate, -sulfonsäuren sowie -sulfinsäuren wie Sulfonamide und Sulfonimide. Für den entblendeten, aber glänzenden Charakter soll der Elektrolyt zusätzlich bekannte primäre und/oder sekundäre Glanzmittel enthalten. Diese organischen Fremdstoffe ergeben für gewisse Produktionszeitspannen eine dekorativ brauchbare Entblendung in Form eines Matteeffektes. Nach dieser Zeitspanne müssen die Fremdsubstanzen jedoch infolge von Agglomerationserscheinungen abgefiltert werden. Das ist aufwendig. Hinzu kommt, daß für den nächsten Arbeitszyklus die organischen Fremdsubstanzen jeweils erneut gebildet werden müssen, was ebenfalls aufwendig ist.

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, das Verfahren des eingangs beschriebenen Aufbaus und der eingangs beschriebenen Zweckbestimmung so zu führen, daß reproduzierbar eine wesentlich verbesserte definierte Blendfreiheit erreicht wird.

Zur Lösung dieses technischen Problems ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von blendfreien Nickelniederschlägen auf einer metallischen Oberfläche mit den Merkmalen:

1.1) es wird mit einem Elektrolyten der Gruppe "Watts'scher Elektrolyt, Elektrolyte auf Basis von Sulfamat, Sulfonat, Fluoroborat" oder Mischungen davon gearbeitet, dem ein übliches Grundglanzmittel beigegeben worden ist,

1.2) es werden zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge substituierte und/oder unsubstituierte Äthylenoxid-Addukte oder Propylenoxid-Addukte oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Addukte verwendet und dem Elektrolyten beigegeben,

1.3) die Konzentration der gemäß 1.2) beigegebenen Addukte wird in einen Bereich von größer Null bis kleiner 5 mg/l gewählt,

1.4) bei der galvanischen Abscheidung wird der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 40 bis 75° C betrieben,

mit der Maßgabe, daß die Konzentration gemäß 1.3) und die Temperatur gemäß 1.4) so gewählt werden, daß der arbeitende Elektrolyt bei Augeninspektion klar erscheint und bei Lichtdurchfall eine diffuse Streuung praktisch nicht zeigt. Elektrolyt steht für elektrolytisches Bad.

Im allgemeinen wird man mit einem Elektrolyten arbeiten, der eine Richtanalyse mit 70 bis 140 g/l Nickel, 1 bis 20 g/l Chlorid, 30 bis 50 g/l H_3BO_3 und im Rest das Grundglanzmittel sowie die Addukte und außerdem Wasser aufweist. Nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung werden als übliche Grundglanzmittel "Sulfonsäuren wie Benzolsulfonsäure, Naphthalintrisulfonsäure, Alkansulfonsäuren oder auch Sulfonamide oder Sulfonimide oder Sulfonamide bzw. die entsprechenden Alkalisalze" oder Mischungen davon verwendet, und zwar in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l. Zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge werden nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung eine Substanz der Gruppe "der ungesättigten aliphatischen Sulfonsäuren bzw. deren Alkalisalze" oder Mischungen davon verwendet. Die Konzentration der beigegebenen Addukte wird zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 10 g/l gewählt. - Vorzugsweise wird bei der elektrolytischen Abscheidung der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 50 bis 65° C betrieben. Dem Elektrolyten können weiterhin Netzmittel sowie organische Sulfinsäuren bzw. deren Alkalisalze zugesetzt werden.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß auch ohne Bildung einer sichtbaren, trüben Emulsion und entsprechender organischer Fremdkörper in dem Elektrolyten eine qualitativ hochwertige Entblendung erreicht wird, wenn nach der Lehre der Erfindung verfahren wird. Die erfindungsgemäß aufgebrachte Nickelschicht hat eine ganz andere Struktur als die nach dem eingangs beschriebenen bekannten Verfahren erzeugte. Das wird weiter unten im Zusammenhang mit Ausführungsbeispielen erläutert. Es kann dahingestellt bleiben, ob erfindungsgemäß überhaupt noch tropfenförmige Ausfällungen auftreten. Tropfenförmige Ausfällungen sind im Rahmen der Erfindung Ausfällungen, die hauptsächlich über die Oberflächenspannung als Tropfen stabilisiert sind. Jedenfalls treten die Effekte ein, die für die qualitativ hochwertige reproduzierbare Blendfreiheit erforderlich sind - und überraschenderweise werden störende Konglomerate, die die Blendfreiheit stören und abgefiltert werden müssen, nicht beobachtet.

Im Rahmen der Erfindung können die Stromdichten weitgehend den betrieblichen Verhältnissen angepaßt werden. Bewährt hat es sich, den Elektrolyten mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm² zu betreiben. Vorzugsweise wird der Elektrolyt mit einer Stromdichte von etwa 4 A/dm² betrieben. Auch die Behandlungszeit für die Nickelabscheidung ist weitgehend beliebig und betrieblichen Verhältnissen anpaßbar, insbesondere auch der Schichtdicke. Vorzugsweise wird im Rahmen der Erfindung mit einer Behandlungszeit für die Nickelabscheidung gearbeitet, die 1 bis 120 min., vorzugsweise etwa 10 min. beträgt. Der Elektrolyt kann stets nebenkreislauffrei betrieben werden. Nebenkreislauffrei bedeutet, daß ein Nebenkreislauf mit Filtereinrichtungen oder Kühleinrichtungen nicht erforderlich ist.

Beispiel 1:

Zur Abscheidung eines blendfreien Nickelniederschlags wurde einem Elektrolyten mit

550 g/l $NiSO_4 \times 7 H_2O$,
50 g/l $NiCl_2 \times 6 H_2O$,
40 g/l H_3BO_3 ,

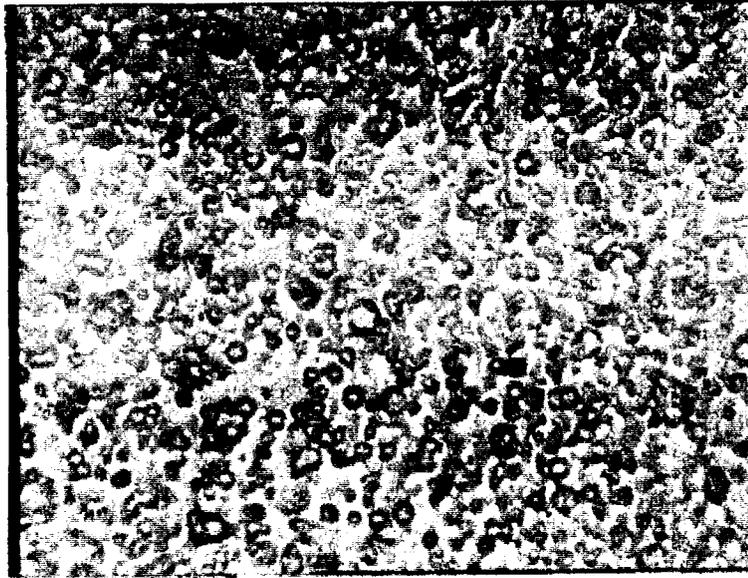
2,6 g/l Benzoesäuresulfonimid-Natriumsalz, 1,8 g/l 2-Propensulfonat-Natriumsalz und 1,5 mg/l Polyethylenglykolphosphat (Molmasse 5000) zugesetzt. Bei einem pH-Wert von 3,8 bis 4,4 und einer Temperatur von 55° C lieferte der klare Elektrolyt bei einer Stromdichte von 5 A/dm² und einer Behandlungszeit von 10 min. bei leichter Warenbewegung auf einem Messingblech eine blendarme Nickelschicht mit einem Metallic-Effekt. Bild 1 zeigt die Oberfläche dieses Nickelniederschlags im Maßstab 600:1

5

10

15

20



25

In Bild 1 erkennt man einen Niederschlag in Form einer Tropfenstruktur, der ein Tröpfendurchmesser von 1 bis 7 μm zugeordnet werden kann.

Beispiel 2:

30

Zur Abscheidung eines blendfreien Nickelniederschlags wurde einem Elektrolyten mit

265 g/l $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$,

53 g/l $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$,

33 g/l H_3BO_3 ,

35

1 g/l Benzoesäuresulfonimid-Natriumsalz sowie 30 mg Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymer (Molmasse 2500) zugesetzt. Bei einem pH-Wert von 4,2 bis 4,4 und einer Temperatur von 52° C lieferte der trübe Elektrolyt bei einer Stromdichte von 5 A/dm^2 , Arbeitszeit 10 min., bei leichter Warenbewegung auf einem Messingblech einen seidenmatten, blendarmen Nickelniederschlag. Bild 2 zeigt die Oberfläche dieses Niederschlags in Maßstab 600:1

40

45

50

55

5
10
15
20



25 Man erkennt einen Niederschlag in Form einer Tropfenstruktur, der ein Tröpfchendurchmesser von 5 bis 20 μm zugeordnet werden kann.

Die Blendfreiheit der Beschichtung nach Beispiel 1 ist gegenüber der Ausführungsform nach Beispiels 2 deutlich verbessert.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von blendfreien Nickelniederschlägen auf einer metallischen Oberfläche mit den Merkmalen:

35 1.1) es wird mit einem Elektrolyten der Gruppe "Watts'scher Elektrolyt, Elektrolyte auf Basis von Sulfamat, Sulfonat, Fluorborat" oder Mischungen davon gearbeitet, dem ein übliches Grundglanzmittel beigegeben worden ist,

40 1.2) es werden zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge substituierte und/oder unsubstituierte Äthylenoxid-Addukte oder Propylenoxid-Addukte oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Addukte verwendet und dem Elektrolyten beigegeben,

1.3) die Konzentration der gemäß 1.2) beigegebenen Addukte wird in einen Bereich von größer Null bis 5 mg/l gewählt,

45 1.4) bei der galvanischen Abscheidung wird der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 40 bis 75° C betrieben,

50 mit der Maßgabe, daß die Konzentration gemäß 1.3) und die Temperatur gemäß 1.4) so gewählt werden, daß der arbeitende Elektrolyt bei Augeninspektion klar erscheint und bei Lichtdurchfall eine diffuse Streuung praktisch nicht zeigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mit einem Watts'schen Elektrolyten gearbeitet wird, der eine Richtanalyse mit

55 70 bis 140 g/l Nickel,

1 bis 20 g/l Chlorid,

30 bis 50 g/l H_3BO_3

EP 0 770 710 A1

und im Rest das Grundglanzmittel und die Addukte sowie Wasser aufweist.

- 5
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei als Grundglanzmittel eine Substanz der Gruppe "2-Sulfobenzoesäureimid, 1,3-Benzoldisulfonsäure und Naphthalintrisulfonsäure bzw. deren Alkalisalze" oder Mischungen davon bzw. "Arylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Sulfonamide und Sulfonimide bzw. deren Alkalisalze" oder Mischungen davon verwendet werden, und zwar in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l.
- 10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Grundglanzmittel eine Substanz der Gruppe "ungesättigte aliphatische Sulfonsäuren bzw. deren Alkalisalze" oder Mischungen davon verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Konzentration des Grundglanzmittels in einem Bereich von 0,5 bis 10 g/l gewählt wird.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei bei der galvanischen Abscheidung der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 50 bis 65° C betrieben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Elektrolyt mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm² betrieben wird.
- 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Elektrolyt mit einer Stromdichte von etwa 4 A/dm² betrieben wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei mit einer Behandlungszeit für die Nickelabscheidung gearbeitet wird, die 1 bis 120 min., vorzugsweise etwa 10 min., beträgt.
- 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Elektrolyt nebenkreislauffrei betrieben wird.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 6639

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	US-A-3 839 165 (STRAUSS) ---		C25D3/12
A,D	US-A-3 839 166 (MICHAEL) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Januar 1997	Prüfer Nguyen The Nghiep, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)