



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.04.2009 Patentblatt 2009/17

(51) Int Cl.:
C25D 17/00 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09152660.8**

(22) Anmeldetag: **26.04.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
05009127.1 / 1 717 353

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Arzt, Karlheinz**
73312, Geislingen (DE)

• **Geißler, Jens-Eric**
14052, Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Beckmann, Claus**
Kraus & Weisert
Patent- und Rechtsanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München (DE)

Bemerkungen:

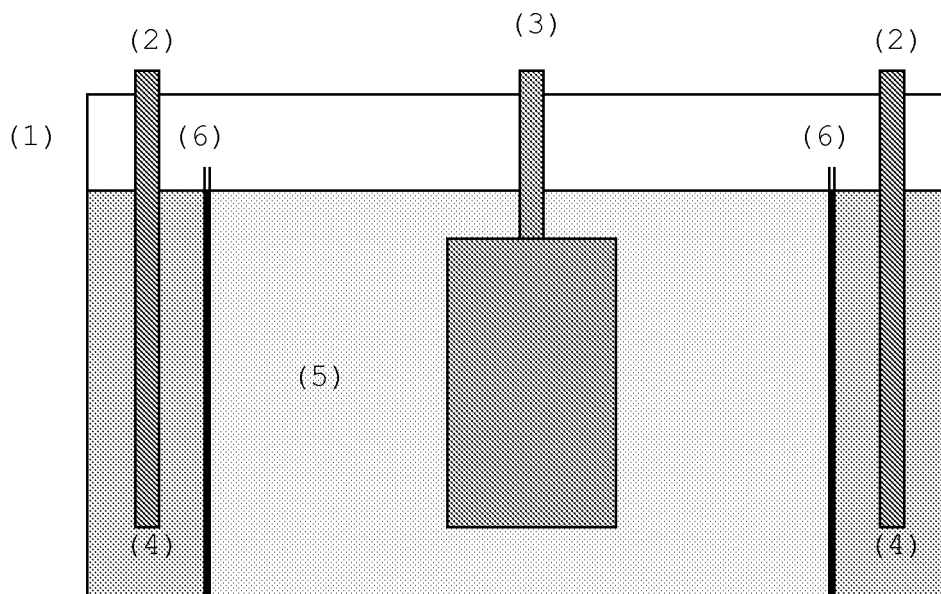
Diese Anmeldung ist am 12-02-2009 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Alkalisches Galvanikbad mit einer Filtrationsmembran**

(57) Beschrieben wird ein alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten mit

einer Anode und einer Kathode, wobei der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch eine Filtrationsmembran getrennt sind.

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten, bei dem der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch eine Filtrationsmembran getrennt sind. Mit dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad können Zinklegierungen in gleichbleibend hoher Qualität auf Substraten abgeschieden werden. Das Galvanikbad wird mit Zinklegierungsbädern betrieben, die organische Zusätze wie Glanzmittel und Netzmittel sowie Komplexbildner neben löslichen Zinksalzen und gegebenenfalls weiteren Metallsalzen, ausgewählt aus Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Zinnsalzen, enthalten.

[0002] Um die Abscheidung funktionaler Schichten aus Zinkbädern zu ermöglichen, werden dem Bad organische Glanzbildner und Netzmittel zugesetzt. Des Weiteren enthält das Bad Komplexbildner, um die Abscheidung weiterer Metalle der Zinklegierung zu ermöglichen. Der Komplexbildner dient dazu das Potenzial zu regulieren und die Metalle in Lösung zu halten, so dass die gewünschte Legierungszusammensetzung erreicht wird. Die Verwendung der vorgenannten organischen Bestandteile führt jedoch bei Betrieb der Bäder zu Problemen, wie sie beispielsweise in der WO 00/06807 beschrieben werden. Dort wird insbesondere als nachteilig empfunden, dass diese Bäder nach einigen Stunden Betrieb eine Farbänderung von ursprünglich blau-violett nach braun zeigen. Die braune Farbe rührt von Zersetzungsprodukten her, deren Menge im Laufe des Betriebs des Bades zunimmt. Nach mehreren Wochen bzw. Monaten verstärkt sich diese Färbung. Dies bewirkt erhebliche Störungen der Beschichtung der Werkstücke, wie beispielsweise ungleichmäßige Schichtdicken oder Bläschenbildung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades ist somit unumgänglich. Diese ist aber zeit- und kostenaufwendig (vgl. Seite 2, Zeilen 3 bis 10 der WO 00/06807).

[0003] Mit der Phasentrennung und mit steigendem Gehalt organischer Verunreinigungen treten zunehmende dekorative Probleme bei der Beschichtung auf und führen zu verminderter Produktivität. Zur Verminderung der dekorativen Probleme werden in der Regel erhöhte Dosierungen der organischen Badzusätze vorgenommen, wodurch der Gehalt an Abbauprodukten weiter ansteigt.

[0004] Als Abhilfemaßnahmen sind mehrere Methoden bekannt, die nachstehend beschrieben sind:

Eine Badverdünnung vermindert die Konzentration der Verunreinigungen proportional dem Verdünnungsgrad. Eine Verdünnung ist einfach durchführbar, hat jedoch den Nachteil, dass die dem Bad entnommene Elektrolytmenge der kostenintensiven Entsorgung zugeführt werden muss. Ein kompletter Neuansatz des Bades kann in diesem Zusammenhang als Spezialfall der Badverdünnung betrachtet werden.

[0005] Eine Aktivkohlebehandlung durch Einrühren von 0,5-2 g/l Aktivkohle ins Bad und anschließende Filtration vermindert die Konzentration an Verunreinigungen durch Adsorption an der Kohle. Nachteil dieser Methode ist, dass sie arbeitsaufwendig ist und nur eine relativ geringe Absenkung bewirkt.

[0006] Alkalische Zn-Bäder enthalten einen um den Faktor 5 bis 10 geringeren Anteil organischer Zusätze als saure Bäder. Entsprechend ist die Verunreinigung durch Abbauprodukte in der Regel weniger kritisch. Im Falle alkalischer Legierungsbäder ist allerdings zur Komplexbildung des Legierungszusatzes (Fe, Co, Ni, Sn) die Zugabe erheblicher Mengen organischer Komplexbildner erforderlich. Diese werden an der Anode oxidativ abgebaut und die akkumulierten Zersetzungsprodukte wirken sich negativ auf den Produktionsprozess aus.

[0007] Die EP 1 369 505 A2 offenbart ein Verfahren zum Reinigen eines Zink/Nickel-Elektrolyten in einem galvanischen Prozess, bei dem ein Teil des in dem Prozess verwendeten Prozessbades eingedampft wird, bis eine Phasentrennung in eine untere Phase, mindestens eine mittlere Phase und eine obere Phase erfolgt, und die untere und die obere Phase abgetrennt werden. Dieses Verfahren erfordert mehrere Stufen und ist aufgrund seines Energiebedarfs unter Kostengesichtspunkten nachteilig.

[0008] Die WO 00/06807 und WO 01/96631 beschreiben Galvanikbäder zum Aufbringen von Zink-Nickel-Überzügen. Um die unerwünschte Zersetzung von Zusätzen an der Anode zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Anode von dem alkalischen Elektrolyten durch eine Ionenaustauschermembran zu trennen.

[0009] Die Erfindungen haben jedoch den Nachteil, dass der Einsatz solcher Membranen kostenintensiv und wartungsanfällig ist.

[0010] Weiterhin müssen die aus der WO 00/06807 sowie WO 01/96631 bekannten Galvanikbäder mit Anolyten und Katholyten betrieben werden, die stofflich verschieden sind. So wird in der WO 00/06807 als Anolyt Schwefelsäurelösung verwendet, in WO 01/96631 eine basische Lösung, bevorzugt Natriumhydroxid, sodass ein gesonderter Anolytkreislauf erforderlich ist.

[0011] Des Weiteren weisen die im Stand der Technik bekannten Bäder den Nachteil auf, dass bei der anodischen Zersetzung der stickstoffhaltigen Komplexbildner Cyanid entsteht und sich in nicht vernachlässigbarer Konzentration anreichert.

[0012] Die WO 2005/073438, die gemäß Artikel 54(3) EPÜ zum Stand der Technik gehört, beschreibt eine Vorrichtung zur elektrolytischen Ablagerung von Zink oder Legierungen von Zink mit mindestens einem anderen unter Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan gewählten Metall auf einem Werkstück, umfassend:

(a) ein Becken, das durch einen Separator in ein Kathoden-Abteil und ein Anoden-Abteil unterteilt ist; (b) das Werkstück, eingetaucht in eine wässrige Kathodenflüssigkeit mit alkalischem pH-Wert, die im Kathoden-Abteil enthalten ist und Zinkat-Ionen und gegebenenfalls Ionen des von Zink verschiedenen Metalls umfasst; und (c) eine wässrige Anodenflüssigkeit mit alkalischem pH-Wert, die im Anoden-Abteil enthalten ist und eine Anode aus der in der Anodenflüssigkeit unlöslichem Metall umgibt; wobei der Separator aus einem offenporigen Material besteht und den drei folgenden Tests genügt: (1) die Porendurchmesser weisen eine Abmessung zwischen 10 nm und 50 µm auf; (2) in ein Becken, das eine wässrige Lösung von 120g/l NaOH enthält, wird der zu testende Separator so eingetaucht, dass er in dem Becken zwei Abteile abgrenzt; dann wird in eines von diesen 20 ml/l einer violett gefärbten Lösung von 8 Gew.-% Nickel gegeben, welche, bezogen auf das Gewicht, umfasst: (i) 36,2% Nickelsulfat-Hexahydrat, (ii) 15% Tetraethylenpentamin, (iii) den Rest zu 100% Wasser; einen Tag später ist die Lösung in dem Abteil, dem keine gefärbte Lösung zugesetzt wurde, nicht violett gefärbt; und (3) er ergibt eine Überspannung von weniger als 5 Volt.

[0013] Die in der WO 2005/073438 beschriebene Vorrichtung, die Verwendung eines darin beschriebenen Separators und das darin beschriebene Verfahren werden vorliegend nicht beansprucht.

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein alkalisches Galvanikbad bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere soll die Lebensdauer des Bades erhöht, die anodische Zersetzung organischer Bestandteile des Bades minimiert und bei seiner Verwendung eine Schichtdicke von gleichbleibend hoher Qualität auf dem beschichteten Substrat erhalten werden.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist ein alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten mit einer Kathode und einer Anode, das eine Filtrationsmembran aufweist, die den Anodenraum und den Kathodenraum des Bads voneinander trennt.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Bad werden an sich bekannte Filtrationsmembranen eingesetzt. Die Größe der Poren dieser Filtrationsmembranen liegt im Allgemeinen in Abhängigkeit von der Art der Membran (Nano- bzw. Ultrafiltrationsmembran) in einem Bereich von 0,0001 bis 1,0 µm bzw. 0,001 bis 1,0 µm. Vorzugsweise werden bei dem alkalischen Galvanikbad Filtrationsmembranen mit einer Porengröße im Bereich von 0,05 bis 0,5 µm eingesetzt. Besonders bevorzugt liegt die Porengröße in einem Bereich von 0,1 bis 0,3 µm.

[0017] Die in dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad enthaltenen Filtrationsmembran kann aus verschiedenen organischen oder anorganischen, alkalibeständigen Materialien bestehen. Diese Materialien sind beispielsweise Keramik, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polysulfone und Polypropylen.

[0018] Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Filtrationsmembranen aus Polypropylen.

[0019] Im Allgemeinen ist die Filtrationsmembran in dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad als Flachmembran ausgestaltet. Das erfindungsgemäße alkalische Galvanikbad kann jedoch auch mit anderen Membranformen realisiert werden, wobei beispielsweise Schläuche, Kapillaren und Hohlfasern zu nennen sind.

[0020] In dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad können übliche Zinklegierungsbäder eingesetzt werden. Diese sind in der Regel wie folgt zusammengesetzt:

- 80-250 g/l NaOH bzw. KOH
- 5-20 g/l Zink in Form des löslichen Zinksalzes
- 0,02-10 g/l des Legierungsmetalls Ni, Fe, Co, Sn in Form der löslichen Metallsalze
- 2-200 g/l Komplexbildner ausgewählt aus Polyalkenylaminen, Alkanolaminen, Polyhydroxycarboxylaten
- 0,1-5 g/l aromatischer bzw. heteroaromatischer Glanzbildner

[0021] Solche Bäder sind beispielsweise in US 5,417,840, US 4,421,611, US 4,877,496 oder US 6,652,728 beschrieben.

[0022] Das erfindungsgemäße alkalische Galvanikbad weist den Vorteil auf, dass in ihm auch Bäder zur Abscheidung von Zinklegierungen verwendet werden können, die zur Verwendung in dem aus der WO 00/06807 und WO 01/96631 bekannten alkalischen Zink-Nickelbad mit einer Ionenaustauschermembran nicht geeignet sind. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise das von der Anmelderin vertriebene Bad "Protedur Ni-75" zu nennen, das sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad auszeichnet.

[0023] Mit einer üblicherweise verwendeten Ionenaustauschermembran und einem Anolyten aus 100g/l Schwefelsäurelösung ließen sich aus einem Neuansatz des Bads Protedur Ni-75 keine funktionellen Schichten abscheiden. Ein bereits 50 Ah/l betriebener Ansatz ließ sich nach weiteren 10 Ah/l nicht mehr betreiben. Der Prozess benötigt offensichtlich eine gewisse Menge anodisch produzierter Abbauprodukte, die durch den Einsatz von Ionenaustauschermembranen ver-

hindert werden.

[0024] Bei Versuchen mit Filtrationsmembran wurde festgestellt, dass ab einer Porengröße von 0,2 µm auch bei diesem Badtypen noch genügend Abbauprodukte gebildet werden, um einen problemlosen Betrieb zu ermöglichen. Dabei war der Wirkungsgrad noch höher als ohne Filtrationsmembran und der Verbrauch der organischen Zusätze deutlich geringer. Vergleiche hierzu Tabelle 1.

Tabelle 1:

Protedur Ni-75	ohne Filtrationsmembran	mit Filtrationsmembran
Wirkungsgrad:	64%	73%
Verbrauch Ergänzungslösung	4,5 l/10.000 Ah	2,8 l/10.000 Ah
Verbrauch Glanzzusatz	3,0 l/10.000 Ah	1,7 l/10.000 Ah
Verbrauch Tiefenstreuer	1,1 l/10.000 Ah	0,8 l/10.000 Ah

[0025] In dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad können die bisher eingesetzten Anoden weiter verwendet werden. Dies sind zumeist Nickelanoden. Der Einsatz dieser Anoden ist kostengünstiger gegenüber dem aus der WO 00/06807 bekannten Galvanikbad, bei dem zusätzlich spezielle platierte Titananoden verwendet werden müssen.

[0026] Die Erfindung wird durch die als Anlage beigefügten Figuren näher erläutert:

Figur 1 zeigt schematisch das erfindungsgemäße Galvanikbad. Hierin bedeutet (1) das Bad, (2) die Anoden und (3) die Kathode bzw. das zu beschichtende Werkstück. Weiter dargestellt sind der die Anode umgebende Anolyt (4) und der die Kathode umgebende Katholyt (5). Anolyt und Katholyt sind durch eine Filtrationsmembran (6) voneinander getrennt. Die Filtrationsmembran ermöglicht den Betrieb des Bades, begrenzt aber gleichzeitig die Zersetzung der in dem Katholyten befindlichen organischen Bestandteile, insbesondere des Komplexbildners, durch Wanderung an die Anode bzw. in den Anodenraum. Die Komplexbildner können nur vermindert an der Anode reagieren, d.h. sie werden begrenzt zu Carbonaten, Oxalaten, Nitrilen bzw. Cyaniden umgesetzt. Daher beobachtet man bei Betrieb des erfindungsgemäßen Galvanikbades auch keine Phasentrennung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades ist mithin nicht erforderlich.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Bad ist der Anodenraum vorzugsweise kleiner ausgestaltet als der Kathodenraum, da dort die wesentlichen Prozesse ablaufen.

[0028] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiele

[0029] Zunächst wurde ein Bad der zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen, mit untenstehender Zusammensetzung mit einem Durchsatz von 5 Ah/l betrieben, sodass sich der zunächst höhere Verbrauch nach Beginn des Betriebs des Bades stabilisierte. Hierdurch werden unerwünschte Abscheidungsprozesse vermieden. Dieses Bad wird im Folgenden als "Neuansatz" bezeichnet.

Es besteht aus folgenden Komponenten:

[0030]

Zink 10,4 g/l (als lösliches ZnO)

Nickel 1,2 g/l (als Nickelsulfat)

NaOH 120 g/l

Quadrol 35 g/l

Pyridinium-N-propan-3-sulfonsäure 1,25 g/l

Polyethylenimin 5 g/l

[0031] Des Weiteren wurde ein Bad des gleichen Typs verwendet, das bereits länger betrieben worden war, d.h. einen Durchsatz von > 1000 Ah/l aufwies. Dieses Bad wird im Folgenden als "Altansatz" bezeichnet.

[0032] Beide Bäder wurden jeweils mit und ohne Filtrationsmembran in 5-1-Tanks betrieben. Als Filtrationsmembran wurde die von Abwa-Tec erhältlich Polymer-Membran P150F, die eine Porengröße von 0.12 µm aufweist, verwendet. Die Membran wurde in das Bad zwischen Anode und Kathode eingebracht, wobei Anolyt und Katholyt stofflich identisch waren, d.h. es wurde kein spezieller Anolyt zugegeben. Anschließend wurden Eisenbleche (7 x 10 cm), die üblicherweise für Hullzellen-Tests verwendet werden, als zu beschichtende Werkstücke eingesetzt und bei einer Stromdichte von 2 A/dm² beschichtet. Die Bäder wurden in Seriellschaltung betrieben. Die Bewegung der Eisenbleche erfolgte mechanisch, mit einer Geschwindigkeit von 1,4 m/min.

[0033] Anschließend wurden die Bäder analysiert und regelmäßig ergänzt. Die Nachdosierung der Bäder erfolgte gemäß den Ergebnissen von Hullzellen-Tests jeweils nach ca. 5 Ah/l. Eine bei Produktionsbädern übliche Verschleppung von 12 l Bad/10.000 Ah wurde ebenfalls berücksichtigt und die Badbestandteile entsprechend ergänzt.

[0034] Die Tabelle 2 zeigt die Hullzellen-Schichtdicke bei einem Neuansatz und Altansatz in Abhängigkeit des Durchsatzes mit und ohne Filtrationsmembran. Die Schichtdickenmessungen erfolgten nach Einstellung der Bäder.

[0035] Es wurde sowohl an Punkten hoher als auch niedriger Stromdichte gemessen. Die Punkte liegen auf den Hullzellenblechen 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom linken bzw. rechten seitlichen Rand. Hierbei ist links die hohe Stromdichte (Punkt A) und rechts die niedrige Stromdichte (Punkt B).

Tabelle 2:

Hullzellen: 1Ax10min	Neuansatz ohne Filtrationsmembran		Neuansatz mit Filtrationsmembran		Altansatz ohne Filtrationsmembran		Altansatz mit Filtrationsmembran	
	Punkt A	Punkt B	Punkt A	Punkt B	Punkt A	Punkt B	Punkt A	Punkt B
O-Probe	3,00	1,00	3,00	1,00	2,00	0,80	2,00	0,80
5 Ah/l	2,65	1,10	3,20	1,25	2,10	0,95	2,20	0,95
10 Ah/l	2,55	1,05	3,25	1,20	2,30	0,90	2,40	0,95
15 Ah/l	2,50	1,00	3,20	1,15	2,40	0,90	2,60	0,95
20 Ah/l	2,60	0,95	3,30	1,20	2,30	0,85	2,60	0,95
25 Ah/l	2,65	0,90	3,45	1,10	2,25	0,80	2,55	0,90
30 Ah/l	2,55	1,00	3,40	1,20	2,25	0,85	2,65	0,95
35 Ah/l	2,50	1,05	3,35	1,20	2,30	0,90	2,75	1,00
40 Ah/l	2,30	0,95	3,50	1,15	2,20	0,85	2,85	1,05
45 Ah/l	2,20	0,90	3,65	1,10	2,00	0,80	2,95	1,00
Durchschnitt: Zunahme	2,50	0,99	3,37 35%	1,17 19%	2,23	0,87	2,62 17%	0,97 12%

[0036] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Schichtdicke beim Neuansatz ohne Filtrationsmembran abnimmt, während sie beim Altansatz mit Filtrationsmembran stetig zunimmt.

[0037] So liegt bei Verwendung einer Filtrationsmembran die durchschnittliche Schichtdicke bei einem Neuansatz im hohen Stromdichtebereich um ca. 35% und im niedrigen Stromdichtebereich um ca. 19% höher als hätte man keine Filtrationsmembran verwendet. Beim Altansatz liegt sie um durchschnittlich 17% bzw. 12% höher als ohne Filtrationsmembran.

[0038] Erstaunlicherweise stellt sich bei einem Altansatz, in den nach einem Durchsatz von > 1000 Ah/l eine Filtrationsmembran eingebracht wurde nach kurzer Zeit eine mit einem Neuansatz vergleichbare Stromausbeute ein.

[0039] Die Tabelle 3 zeigt den Durchschnittsverbrauch (1/10.000 Ah) des in dem Bad befindlichen Elektrolyten für erfindungsgemäße Galvanikbäder mit Filtrationsmembran und solche Bäder, die diese Membran nicht aufweisen. Durch den Einsatz der Filtrationsmembrane wurde der Organikverbrauch je nach Zusatz zwischen 12 und 29% verringert.

Tabelle 3:

Reflectalloy ZNA:	Komplex- bildner	Glanzzusatz
Ohne Filtrationsmembran	4,1	2,8
Mit Filtrationsmembran	3,6	2,0
Differenz:	-12%	-29%

[0040] Komplexbildner: Quadrol, Polyethylenimin

[0041] Glanzzusatz: Pyridin-N-propan-3-sulfonsäure

[0042] Die Zusammensetzung der vorgenannten Bäder wurden nach den oben beschriebenen Tests analysiert. Von besonderem Interesse war dabei ihr Cyanid-Gehalt. Dieser war bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder mit einer Filtrationsmembran viel geringer als bei Bädern ohne Membran. Ausweislich der nachstehenden Tabelle 4 wies ein Bad ohne die Membran einen Cyanid-Gehalt von 680 mg/l (Neuansatz) bzw. 790 mg/l (Bad mit > 1000 Ah/l), während die entsprechenden, mit einer Membran versehenen Bäder einen Cyanid-Gehalt von 96 mg/l bzw. 190 mg/l aufwiesen.

[0043] Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Cyanid-Gehalt eines Altansatzes, d.h. eines Bades mit > 1000 Ah/l verringert werden kann, wenn dieses mit einer Filtrationsmembran versehen und betrieben wird. Bei einem solchen Bad wurde beispielsweise der Cyanid-Gehalt von 670 mg/l auf 190 mg/l verringert.

Tabelle 4:

Cyanid Gesamt:	Startwert	nach 50Ah/l mit Filtrationsmembran	nach 50Ah/l ohne Filtrationsmembran
Neuansatz (nach 5 Ah/l)	33 mg/l	96 mg/l	680 mg/l
Altansatz (> 10.000 Ah/l)	670 mg/l	190 mg/l	790 mg/l

[0044] Bei der Durchführung der vorbeschriebenen Tests wurde auch die Farbe der Bäder beurteilt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Farbe eines frisch angesetzten Bades ohne Membran von anfangs violett-orange in braun innerhalb von 15 Ah/l änderte, wobei sie bei Verwendung einer Filtrationsmembran über die gesamte Zeit hin violett bzw. violett-orange blieb. Der Altansatz blieb ohne Verwendung einer Membran braun und die Farbe schlug nach orange-braun nach 15 Ah/l bei Verwendung einer Filtrationsmembran um. Violett ist auch die Farbe frisch angesetzter Bäder, die dann nach orange (nach einigen Ah/l) und bei hohem Durchsatz in braun umschlägt.

[0045] Schließlich wurde die Spannung zwischen Anode und Kathode gemessen. Sie betrug etwa 3 V und lag bei beiden Ansätzen nur etwa 50-100 mV höher bei Verwendung einer Filtrationsmembran. Verwendet man anstelle der Filtrationsmembran eine Ionenaustauschermembran, wie sie in der WO 00/06807 beschrieben ist, so liegt die Spannung um mindestens 500 mV höher. Dies zeigt wiederum den Vorteil der Verwendung einer Filtrationsmembran anstelle einer Ionenaustauschermembran.

[0046] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von Filtrationsmembranen gegenüber der Verwendung von Ionenaustauschermembranen zahlreiche Vorteile bietet. So ist das damit durchgeführte Beschichtungsverfahren kostengünstiger, da keine platinieren Anoden verwendet werden müssen, Katholyt und Anolyt die gleiche Zusammensetzung aufweisen können und somit auch kein Kreislauf für den Anolyten erforderlich ist.

[0047] Im Vergleich zu dem Betrieb eines Galvanikbads ohne Membran ist die Stromausbeute höher und der Verbrauch geringer. Schließlich können Zersetzungsprodukte und insbesondere Cyanide verringert bzw. deren Konzentration herabgesetzt und die Qualität der aus dem Bad abgeschiedenen Schichten verbessert werden.

Bezugszeichenliste:

[0048]

- 5 (1) Alkalisches Galvanikbad
- (2) Anode
- (3) Kathode
- 10 (4) Anolyt
- (5) Katholyt
- 15 (6) Filtrationsmembran

Patentansprüche

- 20 1. Alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten mit einer Anode und einer Kathode umfassend ein Zinklegierungsbad, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch eine Filtrationsmembran getrennt sind, wobei ausgenommen ist: eine Vorrichtung zur elektrolytischen Ablagerung von Zink oder Legierungen von Zink mit mindestens einem anderen unter Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan gewählten Metall auf einem Werkstück, umfassend:
 - 25 (a) ein Becken, das durch einen Separator in ein Kathoden-Abteil und ein Anoden-Abteil unterteilt ist,
 - (b) das Werkstück, eingetaucht in eine wässrige Kathodenflüssigkeit mit alkalischem pH-Wert, die im Kathoden-Abteil enthalten ist und Zinkat-Ionen und gegebenenfalls Ionen des von Zink verschiedenen Metalls umfasst, und
 - (c) eine wässrige Anodenflüssigkeit mit alkalischem pH-Wert, die im Anoden-Abteil enthalten ist und eine Anode aus der in der Anodenflüssigkeit unlöslichem Metall umgibt, wobei der Separator aus einem offenporigen Material besteht und den drei folgenden Tests genügt:
 - (1) die Porendurchmesser weisen eine Abmessung zwischen 10 nm und 50 µm auf;
 - (2) in ein Becken, das eine wässrige Lösung von 120g/l NaOH enthält, wird der zu testende Separator so eingetaucht, dass er in dem Becken zwei Abteile abgrenzt; dann wird in eines von diesen 20 ml/l einer violett gefärbten Lösung von 8 Gew.-% Nickel gegeben, welche, bezogen auf das Gewicht, umfasst:
 - 36,2% Nickelsulfat-Hexahydrat,
 - 15% Tetraethylenpentamin,
 - 40 - den Rest zu 100% Wasser;
- einen Tag später ist die Lösung in dem Abteil, dem keine gefärbte Lösung zugesetzt wurde, nicht violett gefärbt; und
- (3) er ergibt eine Überspannung von weniger als 5 Volt.
- 45 2. Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Größe der Poren der Filtrationsmembran im Bereich von 0,0001 bis 1,0 µm liegt.
- 3. Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Größe der Poren der Filtrationsmembran bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,3 µm liegt.
- 50 4. Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Filtrationsmembran aus einem Material ausgewählt aus Keramik, PTFE, Polysulfonen oder Polypropylen besteht.
- 55 5. Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Filtrationsmembran als Flachmembran ausgestaltet ist.
- 6. Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der im Anodenraum befindliche Anolyt

die gleiche Zusammensetzung wie der im Kathodenraum befindliche Katholyt aufweist.

7. Verwendung einer Filtrationsmembran zur Trennung eines alkalischen Galvanikbads mit einer Anode und einer Kathode in einem Anoden- und Kathodenraum zur Erhöhung der Lebensdauer des Bads, zur Vermeidung der anodischen Zersetzung organischer Bestandteile des Bads und zum Erhalt von Schichten mit gleichbleibend hoher Qualität, wobei ausgenommen ist: die Verwendung eines Separators, der aus einem offenporigen Material besteht und den drei folgenden Tests genügt:

(1) die Porendurchmesser weisen eine Abmessung zwischen 10 nm und 50 μm auf;
 (2) in ein Becken, das eine wässrige Lösung von 120g/l NaOH enthält, wird der zu testende Separator so eingetaucht, dass er in dem Becken zwei Abteile abgrenzt; dann wird in eines von diesen 20 ml/l einer violett gefärbten Lösung von 8 Gew.-% Nickel gegeben, welche, bezogen auf das Gewicht, umfasst:

- 36,2% Nickelsulfat-Hexahydrat,
- 15% Tetraethylenpentamin,
- den Rest zu 100% Wasser;

einen Tag später ist die Lösung in dem Abteil, dem keine gefärbte Lösung zugesetzt wurde, nicht violett gefärbt; und

(3) er ergibt eine Überspannung von weniger als 5 Volt.

8. Verfahren zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Substrat als Kathode in ein alkalisches Galvanikbad nach den Ansprüchen 1 bis 7 einbringt und das Substrat galvanisch mit der Zinklegierung beschichtet.

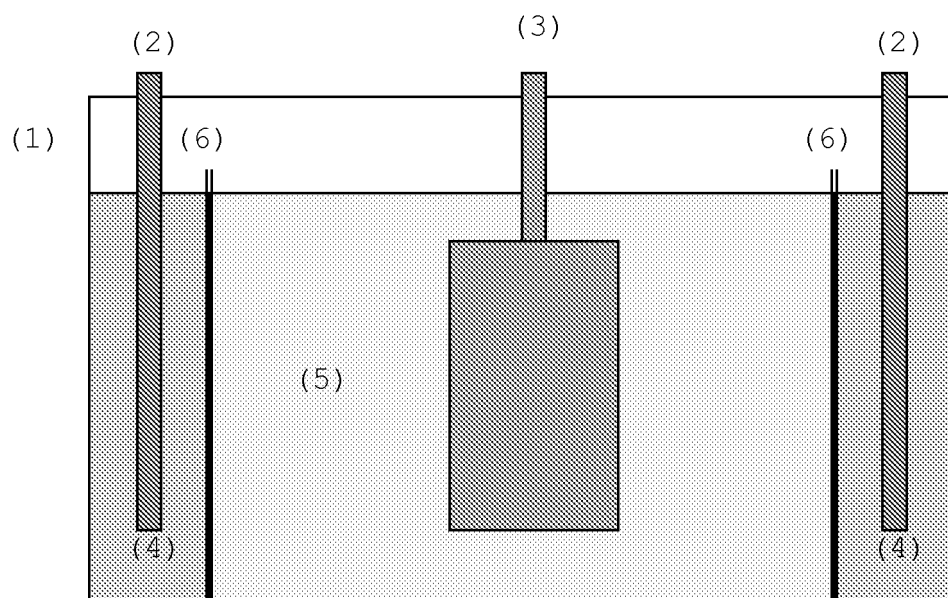
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Elektrolyt eine Lösung verwendet, die folgende Komponenten umfasst:

- 80-250 g/l NaOH bzw. KOH
- 5-20 g/l Zink in Form des löslichen Zinksalzes
- 0,02-10 g/l des Legierungsmetalls Ni, Fe, Co, Sn in Form der löslichen Metallsalze
- 2-200 g/l Komplexbildner ausgewählt aus Polyalkenylaminen, Alkanolaminen, Polyhydroxycarboxylaten
- 0,1-5 g/l aromatischer bzw. heteroaromatischer Glanzbildner

10. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Beschichtung bei einer Temperatur von 10 bis 60°C, bevorzugt 20° bis 30°C durchführt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Bad bei einer Stromdichte von 0,25 bis 10 A/dm², bevorzugt 1 bis 3 A/dm² betreibt.

Fig. 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 15 2660

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E,D	WO 2005/073438 A (COVENTYA SAS; GONZALEZ, FRANCOIS; POMMIER, NICOLAS; THIERY, LIONEL; DU) 11. August 2005 (2005-08-11) * Seite 2, Zeile 8 - Seite 3, Zeile 15 * * Seite 4, Zeile 33 - Seite 10, Zeile 36; Beispiele 1,2 *	1-5,7-11	INV. C25D17/00 C25D3/56
X,D	WO 01/96631 A (TASKEM INC [US]; FRISCHAUF ROBERT E [US]; ECKLES WILLIAM E [US]) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) * das ganze Dokument *	1,2,4-11	
A	US 3 974 049 A (JAMES ET AL) 10. August 1976 (1976-08-10) * Spalte 5, Zeile 63 - Spalte 8, Zeile 43 *	1-11	
A	EP 1 365 046 A (UNIVERSITE PAUL SABATIER ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE SCIENTIFIQUE) 26. November 2003 (2003-11-26) * Ansprüche 1,12 *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. März 2009	Prüfer Hammerstein, G
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 15 2660

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-03-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005073438 A	11-08-2005	AT	374267 T	15-10-2007
		DE	602004009218 T2	26-06-2008
		DK	1702090 T3	21-01-2008
		EP	1702090 A1	20-09-2006
		ES	2290783 T3	16-02-2008
		FR	2864553 A1	01-07-2005

WO 0196631 A	20-12-2001	AT	306572 T	15-10-2005
		DE	60023190 T2	13-07-2006
		EP	1292724 A1	19-03-2003
		ES	2250166 T3	16-04-2006

US 3974049 A	10-08-1976	AT	355816 B	25-03-1980
		BE	818453 A1	02-12-1974
		CA	1086254 A1	23-09-1980
		DE	2437273 A1	20-02-1975
		DK	413274 A	21-04-1975
		FI	227074 A	04-02-1975
		FR	2239287 A1	28-02-1975
		GB	1485301 A	08-09-1977
		IE	39814 B1	03-01-1979
		JP	1127411 C	14-12-1982
		JP	50071578 A	13-06-1975
		JP	57020394 B	28-04-1982
		LU	70650 A1	10-12-1974
		NL	7410503 A	05-02-1975
		NO	742813 A	04-02-1975
		SE	417335 B	09-03-1981
		US	3981787 A	21-09-1976
		YU	173481 A1	28-02-1983
		YU	211974 A1	28-02-1983
		ZM	12874 A1	23-06-1975

EP 1365046 A	26-11-2003	FR	2839729 A1	21-11-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 0006807 A [0002] [0002] [0008] [0010] [0010] [0022] [0025] [0045]
- EP 1369505 A2 [0007]
- WO 0196631 A [0008] [0010] [0010] [0022]
- WO 2005073438 A [0012] [0013]
- US 5417840 A [0021]
- US 4421611 A [0021]
- US 4877496 A [0021]
- US 6652728 B [0021]