



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**12.03.2014 Patentblatt 2014/11**

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

(21) Anmeldenummer: **13182668.7**

(22) Anmeldetag: **02.09.2013**

(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**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(30) Priorität: **10.09.2012 DE 102012216011**

(71) Anmelder: **Dr. Hesse GmbH & Cie KG**  
**33719 Bielefeld (DE)**

(72) Erfinder: **Standera, Malte, Dr.**  
**33719 Bielefeld (DE)**

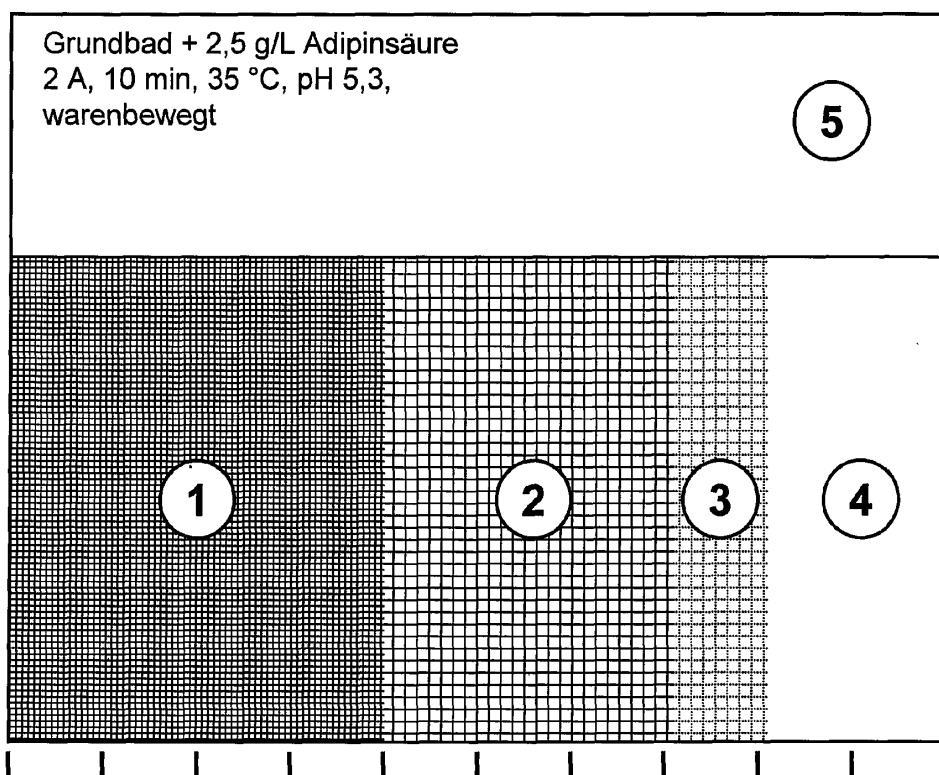
(74) Vertreter: **von Kreisler Selting Werner**  
**Deichmannhaus am Dom**  
**Bahnhofsvorplatz 1**  
**50667 Köln (DE)**

(54) **Borsäurefreier Zink-Nickel-Elektrolyt**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur sauren borsäurefreien galvanischen Zink-Nickel-Ab-

scheidung unter Einsatz eines Elektrolyten enthaltend, Netzmittel, Grundglänzer, Glanzbildner, Komplexbildner und Puffer, insbesondere organische Säuren.

Fig. 1



Exemplarische Skizze eines Hullzellbleches  
(Beispiel 2 mit 2,5 g/L Adipinsäure).

## Beschreibung

**[0001]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur galvanischen Zink-Nickel-Abscheidung unter Einsatz eines sauren, borsäurefreien Elektrolyten enthaltend Netzmittel, Grundglänzer, Glanzbildner, Komplexbildner und Puffer, insbesondere organische Säuren, sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.

**[0002]** DE 2 251 103 A1 beschreibt einen sauren Zink-Elektrolyten. Wesentliche Merkmale sind der pH-Wert von 3,5-4,5, die Verwendung von Ammoniumchlorid und die für Plattierungsbäder sinnvolle Zinkkonzentration von 105 - 360 g/L, welche so nicht für Legierungsbäder verwendet werden kann. Nicht im Patentanspruch wiederholt wird die angegebene hohe Stromdichte von 10 bis 100 A/dm<sup>2</sup>. Die Natriumsuccinat-Konzentration liegt im Bereich von 5 bis 30 g/L. Die Aufgabe des Succinats besteht in der Stabilisierung des pH-Werts des Zink-Elektrolyten.

**[0003]** US-Patent 4,877,497 beschreibt ebenfalls einen sauren Zink-Elektrolyten. Wesentlich ist der pH-Wert von 4,0, der in Anspruch 10 auf pH 2 bis 5 erweitert wird, sowie die hohe Zinkkonzentration  $\geq 50$  g/L. In den Beispielen werden hohe Stromdichten von 10 bis 80 A/dm<sup>2</sup> beschrieben. Die Succinat-Konzentration liegt hier in einer großen Bandbreite (2 bis 40 g/L des Kaliumsalzes). In Tabelle 1 wird der Einsatz von 2 g/L Adipinsäure beschrieben. Viele der in Tabelle 1 beschriebenen alternativen Säuren sind für ein Zink-Nickel-Legierungsverfahren nicht geeignet.

**[0004]** US-Patent 5,779,873 beschreibt einen stark sauren Nickel-Elektrolyten. Im Falle von 10 g/L Bernsteinsäure als Puffer wird hier bei einem pH = 2,22 gearbeitet, allgemein pH  $\leq 3$ . Wie in US 4,877,497 wird auch hier eine Bandbreite an alternativen, für einen Zink-Nickel-Elektrolyten zum Teil nicht geeigneten Puffern beschrieben.

**[0005]** JP 2001-107284 A2 geht laut englischsprachigem Abstract von einem Watts'schen Nickelbad aus, in dem Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure als Puffersubstanzen bei pH = 4,8 eingesetzt werden.

**[0006]** DE 1 953 707 A1 beschreibt Plattierungsbäder für Nickel aus Bädern ohne Chlorid und Bromid. Alle beschriebenen Versuche wurden bei Stromdichten  $> 53.8$  A/dm<sup>2</sup> durchgeführt; die Elektrolyte arbeiten im pH-Wert-Bereich 2,0 bis 4,0. Die in der Tabelle auf Seite 11 angegebenen alternativen Puffersubstanzen lassen sich in einem Zink-Nickel-Elektrolyten gemäß der vorliegenden Erfindung nicht einsetzen.

**[0007]** US-Patent 3,986,843 beschreibt ein saures Zinkbad mit pH = 4,0 mit geringen Mengen an Chrom, Zinn und Indium. Die Ansprüche umfassen nur den Einsatz dieser Metalle. In der Beschreibung selbst werden hohe Stromdichten (45 A/dm<sup>2</sup>) und eine geringe Expositionszeit (4 s) angegeben. Die Abscheidungen sind also in keinsten Weise mit denen aus einem Zink-Nickel-Bad zu vergleichen.

**[0008]** Sämtliche Verfahren in dem vorgenannten Stand der Technik für Zinkelektrolyte einerseits und Nickelelektrolyte andererseits arbeiten bei pH-Werten  $\leq 5$ , i. d. R. aber noch deutlich darunter.

**[0009]** Der vorgenannte Stand der Technik umfasst somit Zinkelektrolyte oder Nickelelektrolyte, aber nicht Zink-Nickel-Legierungselektrolyte (ZnNi-Elektrolyte). Die Erzeugung einer galvanischen Abscheidung einer definierten Legierung insbesondere deutlich verschieden edler Metalle wie Zink ( $E^0 = -0,7618$  V für  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ ) und Nickel ( $E^0 = -0,257$  V für  $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 e^-$ , beide Werte aus: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition) ist aus eben diesem Grund wesentlich schwieriger als die Abscheidung von Schichten aus nur einem Metall. Das Verhalten von sauren ZnNi-Bädern ist nicht mit dem von sauren Nickelbädern und kaum mit dem von sauren Zinkbädern vergleichbar.

**[0010]** Galvanotechnik 2011 109(10) S. 2199-2205 beschreibt die elektrochemische Abscheidung von ZnNi-Beschichtungen und deren übliche Rahmenbedingungen. Insoweit wird in vollem Umfang auf den Inhalt dieser Veröffentlichung Bezug genommen.

**[0011]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines sauren, borsäurefreien Verfahrens zur galvanischen Abscheidung von ZnNi.

**[0012]** Die vorgenannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein Verfahren zur sauren, borsäurefreien, galvanischen Zink-Nickel-Abscheidung bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 6,5 unter Einsatz eines Elektrolyten, der Nickelionen (beispielsweise aus Nickelchlorid, Nickelacetat, Nickelsulfat), Zinkionen (beispielsweise aus Zinkchlorid, Zinkoxid, Zinksulfat, Zinkacetat), Leitsalz (beispielsweise Kaliumchlorid, Natriumchlorid), Netzmittel (beispielsweise aufgebaut aus einem oder mehreren Bausteinen wie [i] gegebenenfalls noch anderweitig substituierten aliphatischen oder aromatischen Grundkörpern mit beispielsweise Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelfunktionalitäten, [ii] unterschiedlich langen Ketten aus beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Ethylenamin oder Mischungen hieraus und [iii] hydrophilen Endgruppen, beispielsweise erzeugt durch Sulfopropylierung oder Synthese eines Sulfobernsteinsäureesters oder - halbesters), Grundglänzer (beispielsweise Arylcarbonsäuren und deren Salze), Glanzbildner (beispielsweise Benzylidenacetone, o-Chlorbenzaldehyd oder deren Derivaten), Komplexbildner (beispielsweise ein- oder mehrwertige Amine oder Carbonsäuren, Polyamine, Aminosäuren) und Puffersubstanzen, insbesondere organische Säuren, sowie gegebenenfalls andere Hilfsstoffe enthält, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Puffersubstanzen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Sulfobernsteinsäure sowie Propionsäure einschließlich deren Alkalisalze sowie deren Gemische.

**[0013]** Zinksalze und Nickelsalze dienen der Bereitstellung von Ionen der abzuscheidenden Metalle. Leitsalze dienen der Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Netzmittel dienen der Senkung der Oberflächenspannung des Elektrolyten und gewährleisten eine gute Benetzung der zu beschichtenden Oberfläche. Grundglänzer und Glanzbildner dienen

in Kombination der Steuerung von Glanzgrad und Brillanz der Abscheidung. Komplexbildner dienen der Komplexbildung der Nickelionen, um die bevorzugte Abscheidung des im Vergleich zu Zink edleren Nickels auf das durch die gewünschte Legierungskomposition vorgegebene Mass zu reduzieren. Die Puffersubstanzen dienen dem Ausgleich des mit Annäherung an die Oberfläche der Kathode immer basischer werdenden Elektrolyten hin zu einem neutralen bzw. schwach sauren pH-Wert. Aus einem zu basischen Elektrolyten kann keine geordnete Abscheidung mehr erfolgen; darüber hinaus kann es zu Ausfällungen von Metallhydroxiden kommen. Der Effekt des in Nähe der Kathodenoberfläche basischer werdenden Elektrolyten nimmt mit der Stromdichte zu. Einzelne Substanzen können auch mehrfache Funktionen erfüllen.

**[0014]** In dem erfindungsgemäß eingesetzten Verfahren mit einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 6,5 liegen die ersten Säurefunktionen von mehrwertigen Carbonsäuren, z. B. mit  $pK_{a1} < 4,5$ , bereits größtenteils deprotoniert vor. Die genutzte Pufferwirkung beruht daher im Wesentlichen auf der zweiten Säurefunktionalität mit höherem  $pK_{a2}$ -Wert  $> 5$ . Die Säuregruppen von einwertigen Carbonsäuren liegen bei pH 4,5 bis 6,5 ebenfalls zu einem großen Anteil deprotoniert vor. Hier erfolgt die Pufferwirkung durch den noch nicht deprotonierten Anteil der Carbonsäure im Elektrolyten (Tabelle 1).

Tabelle 1:  $pK_a$ -Werte relevanter Carbonsäuren [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition]

Säure	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	T [°C]
Essigsäure	4,75	-	25
Propionsäure	4,87	-	25
Adipinsäure	4,43	5,41	25
Bernsteinsäure	4,16	5,61	25
Glutarsäure	4,31	5,41	25
Sulfobernsteinsäure		- keine Daten vorhanden -	

**[0015]** Die Auswahl der Carbonsäuren wurde durch drei Faktoren eingeschränkt:

- (a) Verträglichkeit mit hohen Salzkonzentrationen (beispielsweise Ionen von Nickel, Zink, Kalium, Chlor),
- (b) Gewährleistung der Verfahrensmerkmale (Eisenfällbarkeit, Optik der Abscheidung, Elektrolytstabilität, Legierungskomposition).

**[0016]** Die erfindungsgemäße Auswahl der Carbonsäuren beschränkt sich auf Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sulfobernsteinsäure und Propionsäure einschließlich deren Salze und Gemische.

**[0017]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden nicht die einzelnen Säuren, sondern Gemische der Säuren in beliebigen Anteilen untereinander eingesetzt.

**[0018]** Neben den oben genannten fünf Säuren kann im Sinne der vorliegenden Erfindung auch weiterhin Essigsäure in dem Elektrolyten enthalten sein. Essigsäure wirkt wie Propionsäure selbst als pH-Puffer und erhöht so die maximal anwendbare Stromdichte. Zusätzlich lässt sich durch den Einsatz von Essigsäure und Propionsäure die Löslichkeit der Dicarbonsäuren signifikant verbessern. Wird allerdings der Anteil an Essigsäure und/oder Propionsäure zu hoch gewählt, so kann die Optik der erhaltenen Oberfläche massiv beeinträchtigt werden. Dementsprechend sollte die Menge an Essigsäure den Wert von 60 g/L nicht überschreiten und die von Propionsäure den Wert von 100 g/L nicht überschreiten.

**[0019]** Die Konzentration der anwesenden Säuren ist maßgeblich für den gewünschten Effekt der vorliegenden Erfindung und wird nach oben hin durch die Löslichkeit in dem Elektrolyten begrenzt. Dementsprechend sollte bevorzugterweise der Gesamtgehalt an organischer Säure 1 bis 100 g/L bezogen auf den Elektrolyten, insbesondere 10 bis 60 g/L betragen. Wird der Gesamtgehalt der Säuren zu niedrig gewählt, ergibt sich eine zu geringe maximal anwendbare Stromdichte. Wird hingegen der Gesamtgehalt der organischen Säuren zu hoch gewählt, so ergeben sich Ausfällungen wegen zu geringer Löslichkeiten.

**[0020]** Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung wird der der pH-Wert des Elektrolyten auf einen Wert im Bereich von 4,5 bis 6,5, insbesondere 5,0 bis 6,0 eingestellt. Wird hingegen der pH-Wert zu niedrig gewählt, so sinkt die Stromausbeute. Stellt man jedoch den pH-Wert zu hoch ein, so kommt es zu Ausfällungen von Metallsalzen.

**[0021]** Die Stromdichte zur Durchführung der gewünschten ZnNi-Abscheidung kann in weiten Grenzen variiert werden. Besonders bevorzugt ist es, die Abscheidung bei einer theoretisch anwendbaren Stromdichte bis  $> 10 \text{ A/dm}^2$ , insbesondere 0,2 bis  $5,0 \text{ A/dm}^2$ , besonders bevorzugt 0,5 bis  $3,5 \text{ A/dm}^2$  durchzuführen. Zu geringe Stromdichte führt häufig zu dunkler Abscheidung mit hoher Nickeleinbaurate. Zu hohe Stromdichte führt zu dendritischer, also ungeordneter Abscheidung.

**[0022]** Als Ersatz für Borsäure und Ammonium mit  $pK_a = 9,25$ , die aufgrund von registrierungsrechtlichen Problemen (REACH) oder aus praktischen Gründen beide nicht im Elektrolyten verwendet werden sollen, sind weitere Carbonsäuren mit  $pK_a > 5$  neben den erfindungsgemäß genannten ungeeignet.

**[0023]** Säuren mit  $pK_a < 5$ , die in den Patenten beschriebenen Elektrolyte puffern könnten, sind dagegen vielfach

bekannt, wie beispielsweise Essigsäure als kostengünstige Verbindung.

**[0024]** In Bezug auf die vorgenannten Eigenschaften wurden die folgenden Hullzellversuche bei sonst identischen Parametern durchgeführt.

5 **Ausführungsbeispiele:**

**[0025]** Alle Elektrolyte enthielten 200 g/L Kaliumchlorid, 100 g/L Nickelchlorid Hexahydrat, 50 g/L Zinkchlorid, 10 g/L RALUFON® NAPE 14-90, 600 mg/L Natriumbenzoat, 500 mg/L Diethylentriamin, 100 mg/L Benzylidenaceton sowie die bei den einzelnen Versuchen genannten Säuremengen und waren auf pH = 5,3 eingestellt.

10 **[0026]** Der Ansatz der Elektrolyte erfolgte bei Raumtemperatur. Die Auflösung der Feststoffe wurde durch Erwärmung des Ansatzes auf 40 bis 60 °C deutlich beschleunigt. Der Trübungspunkt der Elektrolyte lag teilweise unter 40 °C. Bei Temperaturen unter dem Trübungspunkt sind Elektrolyte klar und homogen, bei Temperaturen über dem Trübungspunkt trübe und die Ergebnisse u. U. nicht reproduzierbar.

15 **[0027]** In Abhängigkeit der Konzentration an Puffersubstanzen wurden die Elektrolyte nach zwei Varianten vorbereitet. Bei den Beispielen ist vermerkt, nach welcher Variante der Ansatz erfolgte.

**[0028]** Durch die Neutralisierung der Säuren lagen diese im Elektrolyten bei pH = 5,3 nicht mehr in ihrer freien Form vor, sondern teils deprotoniert und teils als freie Säure. Bei den Versuchsbeschreibungen wurden die Konzentrationen der Einfachheit halber weiter in Form der beim Ansatz verwendeten, freien Säuren angegeben.

20 **[0029]** Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Propionsäure wurden als Reinverbindungen eingesetzt, Essigsäure in technischer Qualität als Lösung mit 80 Gewichtsprozenten und Sulfobernsteinsäure in technischer Qualität als Lösung mit ca. 70 Gewichtsprozenten. Die Massenangaben in diesem Patent beziehen sich auf die Reinverbindungen.

25 **[0030]** Aufgrund der geringen Säuremengen wurde für die Elektrolyte der Beispiele 25 bis 27 eine mit Kalilauge 50% (500,00 g/kg Kaliumhydroxid in Wasser) auf pH = 5,5 eingestellte Lösung von je 12,50 g/L Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Sulfobernsteinsäure in Wasser eingesetzt. Die verwendeten Volumina dieser Lösung finden sich bei den jeweiligen Beispielen.

**[0031]** Kaliumchlorid, Zinkchlorid, Nickelchlorid-Hexahydrat, Kaliumhydroxid, Salzsäure 32%, Diethylentriamin, Natriumbenzoat und Benzylidenaceton wurden in technischer Qualität verwendet. Als Wasser wurde vollständig entionisiertes Leitungswasser verwendet. RALUFON® NAPE 14-90 wurde in Originalqualität eingesetzt.

30 **Variante 1 für Elektrolyte mit geringen Konzentrationen an Puffersubstanzen:**

**[0032]** Kaliumchlorid (50,00 g), Zinkchlorid-Lösung (12,50 mL einer Lösung von 1000,0 g/L Zinkchlorid in Wasser), Grundzusatz (1,000 mL einer Lösung von 150,00 g/L Natriumbenzoat und 125,00 g/L Diethylentriamin in Wasser) und organische Säuren (bei den jeweiligen Versuchen angegeben) wurden in Wasser gerührt (Gesamtvolumen ca. 200 mL).  
35 Mit Kalilauge 50% (500,00 g/kg Kaliumhydroxid in Wasser) wurde der pH-Wert auf pH = 6,00-6,25 so eingestellt, dass bei diesem pH-Wert eine klare Lösung vorlag. Anschließend wurden Nickelchlorid-Lösung (25,00 mL einer Lösung von 1000,0 g/L Nickelchlorid-Hexahydrat in Wasser) sowie Glanzzusatz (5,00 mL einer Lösung von 500,00 g/L RALUFON® NAPE 14-90 und 5,00 g/L Benzylidenaceton in Wasser) zugegeben und auf etwa 240 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mit Salzsäure 1:1 auf pH = 5,3 eingestellt und es wurde auf 250 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.  
40

**Variante 2 für Elektrolyte mit hohen Konzentrationen an Puffersubstanzen:**

45 **[0033]** Kaliumchlorid (50,00 g), Nickelchlorid-Lösung (25,00 mL einer Lösung von 1000,0 g/L Nickelchlorid-Hexahydrat in Wasser), Grundzusatz (1,000 mL einer Lösung von 150,00 g/L Natriumbenzoat und 125,00 g/L Diethylentriamin in Wasser) und organische Säuren (bei den jeweiligen Versuchen angegeben) wurden in Wasser gerührt (Gesamtvolumen ca. 175 mL). Mit Kalilauge 50% (500,00 g/kg Kaliumhydroxid in Wasser) wurde der pH-Wert auf pH = 5,75-6,00 so eingestellt, dass bei diesem pH-Wert eine klare Lösung vorlag. Anschließend wurden Zinkchlorid-Lösung (12,50 mL einer Lösung von 1000,0 g/L Zinkchlorid in Wasser) sowie Glanzzusatz (5,00 mL einer Lösung von 500,00 g/L RALUFON® NAPE 14-90 und 5,00 g/L Benzylidenaceton in Wasser) zugegeben und auf etwa 240 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mit Salzsäure 1:1 auf pH = 5,3 eingestellt und es wurde auf 250 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.  
50

**Durchführung und Bewertung der Hullzell-Experimente:**

55 **[0034]** Die Hullzell-Experimente wurden gemäß DIN 50957 in einer temperierten 250 mL-Hullzelle mit einer Nickelanode durchgeführt, die abweichend von DIN 50957 die Abmessungen 5,0 cm x 7,5 cm x 1,0 cm hatte. Jeweils ein Stahlblech von 10,0 cm x 7,5 cm x 0,03 cm wurde auf einer Fläche von 10 cm x 5 cm als Kathode bei 2,00 A Gleichstrom

und 35 °C Elektrolyttemperatur 600 s lang beschichtet. Dabei wurde der Elektrolyt mit einem Paddel von 1 cm Breite durchmischt, welches etwa 1 cm von der Kathode entfernt mit ca. 5 cm/s bewegt wurde.

**[0035]** Auf den Hullzellblechen waren Domänen mit unterschiedlichen Abscheidungen zu erkennen. Fig. 1 zeigt eine Skizze eines beschichteten Hullzellbleches (zu Beispiel 4, weiter unten). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Grenzen zwischen den Domänen vereinfacht dargestellt. Tatsächlich verliefen die Grenzen nicht exakt vertikal, sondern häufig leicht gebogen, bisweilen sogar diffus. Folgende Domänen ließen sich unterscheiden:

- (1) Ungeordnete, in der Regel schwarze, teils silberfarbene, raue Abscheidung; im Übergang zu (2) häufig amorph.
- (2) Ungeordnete, raue, schwarze und silberfarbene Abscheidung in der Orientierung vertikaler Streifen von 1 bis 5 mm Breite; insbesondere im Übergang zu (3) auch Streifen mit geordneter Abscheidung.
- (3) Ungeordnete, raue, silberfarbene Abscheidung in der Orientierung vertikaler Streifen von 1 bis 5 mm Breite; insbesondere im Übergang zu (4) auch zunehmend breitere Streifen mit geordneter Abscheidung.
- (4) Glatte, geordnete Abscheidung; bei den gegebenen Parametern wurde in der Regel eine brillante, hochglänzende Optik erzielt.
- (5) Nicht beschichteter Teil des Hullzellbleches, der aus dem Elektrolyten herausragte.

**[0036]** Dabei wurden nicht bei allen Experimenten alle Arten von Abscheidungen beobachtet. Insbesondere konnte bei sehr geringen Konzentrationen der Puffersubstanzen bisweilen kein großflächiger Bereich geordneter Abscheidung (4) erhalten werden.

**[0037]** Durch den normierten Aufbau der Hullzelle ist das als Kathode geschaltete Hullzellblech diagonal zur Anode orientiert. Am linken Rand des Hullzellbleches ist der Abstand zur Anode geringer als am rechten Rand, so dass aufgrund des Eigenwiderstandes des Elektrolyten die Stromdichte am linken Rand des Hullzellbleches größer ist als am rechten Rand.

**[0038]** Für die Zusammenfassung der Beispiele (Fig. 2 und 3) wurden die nicht beschichteten Bereiche der Hullzellbleche nicht berücksichtigt und die Skizzen der beschichteten Bereiche vertikal gestaucht. Die maximal anwendbare Stromdichte, das heißt die Stromdichte, ab der die Abscheidung nicht mehr uniform geordnet ist, wurde anhand der in DIN 50957 gegebenen Tabelle über den Abstand zum linken Rand des Hullzellbleches ermittelt.

Vergleichsbeispiel 1;

ohne Puffersubstanzen (Variante 1)

**[0039]** Das Hullzellblech wies im gesamten Stromdichtebereich stellenweise ungeordnete Abscheidungen auf, der Anteil nahm dabei mit der Stromdichte ab.

Vergleichsbeispiel 2;

20,00 g/L Essigsäure (Variante 1):

**[0040]** Hullzellblech 2 wies ab ca. 3 cm eine geordnete Abscheidung auf. Die maximal anwendbare Stromdichte dieses Elektrolyten betrug 5,2 A/dm<sup>2</sup>.

Beispiel 1;

1,00 g/L Adipinsäure (Variante 1):

**[0041]** Ähnlich wie Vergleichsbeispiel 1 wies auch Beispiel 1 im gesamten Stromdichtebereich stellenweise ungeordnete Abscheidungen auf. Der Anteil geordneter Abscheidung im niedrigen Stromdichtebereich war dabei aber höher als bei Hullzellblech 1.

Beispiel 2;

2,50 g/L Adipinsäure (Variante 1):

**[0042]** Beispiel 2 zeigte deutlich Verbesserungen gegenüber Beispiel 1 auf. Eine geordnete Abscheidung trat bis 1,0 A/dm<sup>2</sup> ein.

Beispiel 3:

10,00 g/L Adipinsäure (Variante 1):

5 **[0043]** Beispiel 3 stellte eine weitere Verbesserung der maximal anwendbaren Stromdichte auf 5,2 A/dm<sup>2</sup> dar.

Beispiel 4:

12,50 g/L Adipinsäure (Variante 2):

10 **[0044]** Die unter den genannten Bedingungen etwa maximal lösliche Konzentration an Adipinsäure bewirkte eine maximal anwendbare Stromdichte von 6,2 A/dm<sup>2</sup>. 12,50 g/L Adipinsäure bewirkten also bereits einen stärkeren Effekt als 20,00 g/L Essigsäure.

15 Beispiel 5:

20,00 g/L Adipinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

20 **[0045]** Durch zusätzlichen Einsatz von 20,0 g/L Essigsäure konnte deutlich mehr Adipinsäure in Lösung gebracht werden. Die maximal anwendbare Stromdichte wurde weiter auf 8,4 A/dm<sup>2</sup> erhöht, auch gegenüber Vergleichsbeispiel 2 (20,00 g/L Essigsäure) war eine deutliche Verbesserung eingetreten.

Beispiel 6:

25 40,00 g/L Adipinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

**[0046]** Bei der etwa maximal löslichen Konzentration an Adipinsäure in Gegenwart von 20,00 g/L Essigsäure ging die maximal anwendbare Stromdichte auf 4,9 A/dm<sup>2</sup> zurück.

30 Beispiel 7:

1,00 g/L Bernsteinsäure (Variante 1):

35 **[0047]** Ähnlich wie bei Beispiel 1 war eine Verbesserung gegenüber Vergleichsbeispiel 1 sichtbar.

Beispiel 8:

2,50 g/L Bernsteinsäure (Variante 1):

40 **[0048]** Analog zu Beispiel 2 wurde eine weitere Verbesserung beobachtet. Im niedrigen Stromdichtebereich wurde eine gute Abscheidung erhalten, allerdings mit einer maximal anwendbaren Stromdichte < 0,5 A/dm<sup>2</sup>.

Beispiel 9:

45 10,00 g/L Bernsteinsäure (Variante 2):

**[0049]** Gegenüber Beispiel 8 war die maximal anwendbare Stromdichte auf 4,5 A/dm<sup>2</sup> angestiegen. 10,00 g/L Bernsteinsäure waren unter den angegebenen Bedingungen etwa die maximal lösliche Menge.

50 Beispiel 10:

20,00 g/L Bernsteinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

55 **[0050]** Durch zusätzlichen Einsatz von 20,00 g/L Essigsäure konnte deutlich mehr Bernsteinsäure in Lösung gebracht werden. Die maximal anwendbare Stromdichte erhöhte sich weiter auf 8,4 A/dm<sup>2</sup>, auch gegenüber Vergleichsbeispiel 2 (20,00 g/L Essigsäure) war eine deutliche Verbesserung eingetreten.

Beispiel 11:

75,00 g/L Bernsteinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

- 5 **[0051]** Bei der etwa maximal löslichen Konzentration an Bernsteinsäure in Gegenwart von 20,00 g/L Essigsäure ging die maximal anwendbare Stromdichte auf 7,0 A/dm<sup>2</sup> zurück.

Beispiel 12:

10 1,00 g/L Glutarsäure (Variante 1):

**[0052]** Hier wurde eine deutliche Verbesserung gegenüber Vergleichsbeispiel 1 sichtbar, die maximal anwendbare Stromdichte betrug bereits 0,6 A/dm<sup>2</sup>.

15 Beispiel 13:

2,50 g/L Glutarsäure (Variante 1):

- 20 **[0053]** Analog zu Beispiel 2 wurde eine weitere Verbesserung beobachtet. Im niedrigen Stromdichtebereich wurde bis zu einer maximal anwendbaren Stromdichte von 1,6 A/dm<sup>2</sup> eine gute Abscheidung erhalten.

Beispiel 14:

25 10,00 g/L Glutarsäure (Variante 1):

**[0054]** Gegenüber Beispiel 13 konnte eine weitere Erhöhung der maximal anwendbaren Stromdichte auf 4,5 A/dm<sup>2</sup> erreicht werden.

Beispiel 15:

30

12,50 g/L Glutarsäure (Variante 2):

- 35 **[0055]** Gegenüber Beispiel 14 wurde eine weitere Erhöhung der maximal anwendbaren Stromdichte auf 6,4 A/dm<sup>2</sup> erzielt. Ähnlich wie bei Adipinsäure in Beispiel 4 stellten hier auch 12,50 g/L Glutarsäure in etwa die unter diesen Bedingungen maximal lösliche Menge dar, die maximal anwendbare Stromdichte wurde auch durch 12,50 g/L Glutarsäure stärker erhöht als durch 20,00 g/L Essigsäure in Vergleichsbeispiel 2.

Beispiel 16:

40 20,00 g/L Glutarsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

**[0056]** In Gegenwart von 20,00 g/L Essigsäure lösten sich deutlich mehr als 12,50 g/L Glutarsäure. Ein Elektrolyt mit 20,00 g/L Glutarsäure und 20,00 g/L Essigsäure wies eine maximal anwendbare Stromdichte von 3,9 A/dm<sup>2</sup> auf.

45 Beispiel 17:

50,00 g/L Glutarsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

- 50 **[0057]** In Gegenwart von 20,00 g/L Essigsäure lösten sich maximal ca. 50,00 g/L Glutarsäure. Hierdurch wurde eine maximal anwendbare Stromdichte von 3,2 A/dm<sup>2</sup> erzielt.

Beispiel 18:

55 1,00 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 1):

**[0058]** Analog Beispiel 1 war die Optik des Hullzellbleches gegenüber Vergleichsbeispiel deutlich verbessert, ohne dass eine einwandfreie Beschichtung zu erkennen gewesen wäre.

Beispiel 19:

2,50 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 1):

5 **[0059]** Durch Einsatz von 2,50 g/L Sulfobernsteinsäure wurde die Optik gegenüber Beispiel 18 weiter verbessert.

Beispiel 20:

10,00 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 1):

10 **[0060]** Durch Einsatz von 10,00 g/L Sulfobernsteinsäure wurde die Optik gegenüber Beispiel 19 noch weiter verbessert.

Beispiel 21:

15 20,00 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 2):

**[0061]** Bei Einsatz von 20,00 g/L Sulfobernsteinsäure wurde eine maximal anwendbare Stromdichte von 1,9 A/dm<sup>2</sup> erzielt. Der Bereich einwandfreier Abscheidung wies jedoch weniger Brillanz und Glanz auf als vergleichbare Hullzellelektrolyten mit anderen Puffersubstanzen.

20 Beispiel 22:

75,00 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 2):

25 **[0062]** Auch ohne Beimischung von Essigsäure wies Sulfobernsteinsäure eine gute Löslichkeit im Elektrolyten auf. Ein Elektrolyt mit 75,00 g/L Sulfobernsteinsäure hatte eine maximal anwendbare Stromdichte von 5,1 A/dm<sup>2</sup>. Auch hier fehlten der Abscheidung im Vergleich etwas Brillanz und Glanz.

Beispiel 23:

30 20,00 g/L Sulfobernsteinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

**[0063]** Zum direkten Vergleich mit Vergleichsbeispiel 2 und Beispielen 5, 10 und 16 wurde auch ein Hullzellexperiment mit einem Elektrolyten mit 20,00 g/L Essigsäure und 20,00 g/L Sulfobernsteinsäure aufgenommen. Der guten Abscheidung bis zu einer maximal anwendbaren Stromdichte von 5,1 A/dm<sup>2</sup> fehlten im Vergleich zu den anderen Beispielen etwas Brillanz und Glanz.

Beispiel 24:

40 75,00 g/L Sulfobernsteinsäure + 20,00 g/L (Variante 2):

**[0064]** Im direkten Vergleich mit Versuchen mit weniger Sulfobernsteinsäure in Beispiel 23 bzw. weniger Gesamtsäure in Beispiel 22 ging die maximal anwendbare Stromdichte in diesem Beispiel geringfügig zurück.

45 Beispiel 25:

0,25 g/L Adipinsäure + 0,25 g/L Bernsteinsäure + 0,25 g/L Glutarsäure + 0,25 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 1):

50 **[0065]** Der Elektrolyt wurde mit 20,00 mL/L der oben beschriebenen Lösung der Carbonsäuren in Wasser angesetzt. Ähnlich wie in den Beispielen 1, 7, 12 und 18 mit jeweils 1,00 g/L einer einzelnen Säure war auch in diesem Beispiel das Bild der Abscheidung gegenüber Vergleichsbeispiel 1 verbessert.

Beispiel 26:

55 0,625 g/L Adipinsäure + 0,625 g/L Bernsteinsäure + 0,625 g/L Glutarsäure + 0,625 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 1):

**[0066]** Der Elektrolyt wurde mit 50,00 mL/L der oben beschriebenen Lösung der Carbonsäuren in Wasser angesetzt. Gegenüber Beispiel 25 war eine weitere Verbesserung des Abscheidungsbildes erkennbar.



Beispiel 27:

2,50 g/L Adipinsäure + 2,50 g/L Bernsteinsäure + 2,50 g/L Glutarsäure + 2,50 g/L Sulfobernsteinsäure (Variante 1):

- 5 **[0067]** Der Elektrolyt wurde mit 200,00 mL/L der oben beschriebenen Lösung der Carbonsäuren in Wasser angesetzt. Die Hüllzelle wies eine maximal anwendbare Stromdichte von 5,4 A/dm<sup>2</sup> auf.

Beispiel 28:

- 10 5,00 g/L Adipinsäure + 5,00 g/L Bernsteinsäure + 5,00 g/L Glutarsäure + 5,00 g/L Sulfobernsteinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

**[0068]** Mit dieser Elektrolytzusammensetzung wurde eine maximal anwendbare Stromdichte von 8,1 A/dm<sup>2</sup> erreicht.

- 15 Beispiel 29:

10,00 g/L Adipinsäure + 18,75 g/L Bernsteinsäure + 12,50 g/L Glutarsäure + 18,75 g/L Sulfobernsteinsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

- 20 **[0069]** In diesem Beispiel wurden jeweils 25% der maximal löslichen Menge der einzelnen Säuren in Gegenwart von 20,00 g/L Essigsäure gelöst. Es wurde eine maximal anwendbare Stromdichte von 5,1 A/dm<sup>2</sup> erzielt.

Beispiel 30:

- 25 1,00 g/L Propionsäure (Variante 1):

**[0070]** Ähnlich wie Vergleichsbeispiel 1 wies auch dieses im gesamten Stromdichtebereich stellenweise ungeordnete Abscheidungen auf. Der Anteil geordneter Abscheidung im niedrigen Stromdichtebereich war dabei aber höher als bei Vergleichsbeispiel 1.

30

Beispiel 31:

2,50 g/L Propionsäure (Variante 1):

- 35 **[0071]** Im Vergleich zu Beispiel 30 sind die ungeordneten Abscheidungen in feineren, vertikalen Streifen vorhanden. Der anwendbare Stromdichtebereich ist immer noch < 0,5 A/dm<sup>2</sup>.

Beispiel 32:

- 40 20,00 g/L Propionsäure (Variante 1):

**[0072]** Hier ist bereits der Stromdichtebereich bis 4,0 A/dm<sup>2</sup> anwendbar.

Beispiel 33:

45

60,00 g/L Propionsäure (Variante 2):

**[0073]** Die anwendbare Stromdichte ist weiter auf 7,0 A/dm<sup>2</sup> erhöht.

- 50 Beispiel 34:

100,00 g/L Propionsäure (Variante 2):

- 55 **[0074]** In diesem Beispiel ist die anwendbare Stromdichte gegenüber Beispiel 33 auf 6,0 A/dm<sup>2</sup> zurückgegangen.

Beispiel 35:

20,00 g/L Propionsäure + 20,00 g/L Essigsäure (Variante 2):

- 5 **[0075]** Essigsäure hat keinen Einfluss auf die gute Löslichkeit von Propionsäure. Gegenüber Beispiel 32 mit 20,00 g/L Propionsäure erhöht sich die anwendbare Stromdichte auf 5,2 A/dm<sup>2</sup>.

Beispiel 36:

10 20,00 g/L Propionsäure + 20,00 g/L Adipinsäure (Variante 2):

**[0076]** Die maximal anwendbare Stromdichte beträgt 6 A/dm<sup>2</sup>.

- 15 **[0077]** Die maximal anwendbare Stromdichte, bis zu der keine ungeordnete, dendritische Abscheidungen auftritt, ist nicht nur von der Konzentration der organischen Säuren, sondern auch von einer Fülle anderer Parameter abhängig. Die Parameter der Ausführungsbeispiele wurden so gewählt, dass diese die Auswirkung der vorliegenden Erfindung besonders deutlich wiedergeben. Bei abweichender Wahl der Parameter können zum Teil auch deutlich höhere Stromdichten angewendet werden.

- 20 **[0078]** Aufgrund der Konzentration an Glanzbildner hatte die Abscheidung bis zur maximal anwendbaren Stromdichte in allen Experimenten eine brillant glänzende Optik. Lediglich bei den Versuchen mit Sulfobernsteinsäure (18-24) wurde im niedrigen Stromdichtebereich eine leicht matte Optik erhalten, die sich durch andere Versuchsparameter, beispielsweise mehr Essigsäure, aber auch brillant glänzend erhalten ließ.

**[0079]** Die Nickeleinbaurate ist unter anderem von den Konzentrationen der Komplexbildner, der Zinkionen sowie der Nickelionen und liegt in den Ausführungsbeispielen durchgängig im Bereich 4 bis 24%, besonders im Bereich 7 bis 16%.

- 25 **[0080]** Neben einer direkten Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke sind beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Elektrolytbewegung, die Konzentrationen anorganischer (hier Nickelchlorid, Zinkchlorid, Kaliumchlorid) und organischer (hier Netzmittel, Glanzbildner, Grundglänzer, Komplexbildner) Inhaltsstoffe wie auch deren Auswahl entscheidend.

Auswertung:

- 30 **[0081]** Fig. 2 zeigt eine tabellarische Zusammenfassung der Hullzellexperimente Vergleichsbeispiele 1 und 2 sowie Beispiele 1 bis 29. Fig. 3 zeigt eine tabellarische Übersicht der Beispiele 30 bis 36.

- 35 **[0082]** Die Hullzellbleche zeigten die Abscheidung aus den Elektrolyten über einen breiten Stromdichtebereich. Alle Hullzellbleche 1 bis 29 verdeutlichen, dass im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 ohne Puffersubstanzen bei allen Versuchen erst bei einer zum Teil sehr viel höheren Stromdichte ungeordnete, dendritische Abscheidungen eintrat ("höhere Anbrennfestigkeit"). Elektrolyte mit den beschriebenen mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Mischungen, gegebenenfalls jeweils zusätzlich mit Essigsäure, könnten also bei höheren Stromdichten betrieben werden als Elektrolyte ohne diese Säuren.

- 40 **[0083]** Im Einzelnen wird deutlich, dass eine Erhöhung der Konzentration der einzelnen Puffersubstanzen oder der Mischungen stets mit einer Verbesserung des Abscheidungsbildes bzw. einer Erhöhung der maximal anwendbaren Stromdichte einherging (Beispiele 1 bis 4, 7 bis 9, 12 bis 15, 18 bis 22, 25-27, alle gegenüber Vergleichsbeispiel 1). Adipinsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure verhielten sich in Bezug auf Pufferwirkung und Löslichkeit sehr ähnlich (beispielsweise Beispiele 3, 9 und 14). Im Gegensatz dazu wies Sulfobernsteinsäure eine schlechtere Pufferwirkung auf (beispielsweise Beispiel 20 im Vergleich zu 3, 9 und 14). Sulfobernsteinsäure war aber deutlich besser löslich als die beschriebenen Dicarbonsäuren (Beispiel 22 im Vergleich zu 4, 9 und 15). Der Einsatz der Säuren als Mischung war sehr gut möglich, brachte aber keinen besonderen Vorteil (beispielsweise Beispiel 27 im Vergleich zu 3, 9, 14 und 20).

- 45 **[0084]** Wurde dem Elektrolyten Essigsäure, beispielsweise 20,00 g/L, zugegeben, so erhöhte sich die Löslichkeit der Dicarbonsäuren signifikant (beispielsweise Beispiel 6 gegenüber 4, 11 gegenüber 9, 17 gegenüber 15). Außer im Falle der Glutarsäure erhöhte sich auch die maximal anwendbare Stromdichte im Vergleich zu den Beispielen mit nur einer mehrwertigen Carbonsäure, auch gegenüber dem Vergleichsbeispiel 2 ausschließlich mit Essigsäure (Beispiel 5 gegenüber 4 und Vergleichsbeispiel 2, Beispiel 10 gegenüber 9 und Vergleichsbeispiel 2, Beispiel 23 gegenüber 21 und Vergleichsbeispiel 2). Dies galt auch für die Mischung aller vier mehrwertigen Carbonsäuren mit Essigsäure (Beispiel 28 gegenüber 27 und Vergleichsbeispiel 2).

- 50 **[0085]** Im Falle der Glutarsäure nahm die maximal anwendbare Stromdichte bei analogen Versuchen zusammen mit Essigsäure bereits wieder ab (Beispiel 16 gegenüber 15 und Vergleichsbeispiel 2).

- 55 **[0086]** Bei allen Reihen mit Essigsäure wurde deutlich, dass bei sehr hohen Konzentrationen an mehrwertigen Carbonsäuren die maximal anwendbare Stromdichte wieder abnimmt (Beispiele 5 bis 6, 10 bis 11, 16 bis 17, 28 bis 29).

**[0087]** Die Beispiele 30 bis 34 verdeutlichen, dass Propionsäure auch allein als Puffersubstanz geeignet ist. Im Vergleich zu Essigsäure können höhere Konzentrationen ohne Einbussen bei der Optik eingesetzt werden.

**[0088]** Beispiel 35 und 36 zeigen, dass allen entsprechenden Beispielen Essigsäure vollständig oder anteilig durch Propionsäure ersetzt werden kann.

**[0089]** Alle beschriebenen mehrwertigen Carbonsäuren eignen sich allein, allein in Kombination mit Essigsäure und/oder Propionsäure, als Mischung sowie als Mischung in Kombination mit Essigsäure und/oder Propionsäure als Puffersubstanzen für saure ZnNi-Bäder. Dabei kann die Mischung mit Essigsäure und/oder Propionsäure dazu dienen, ein noch besseres Ergebnis in Bezug auf die maximal anwendbare Stromdichte zu erzielen oder bei vergleichbaren Ergebnissen einen Teil der mehrwertigen Carbonsäuren zu ersetzen.

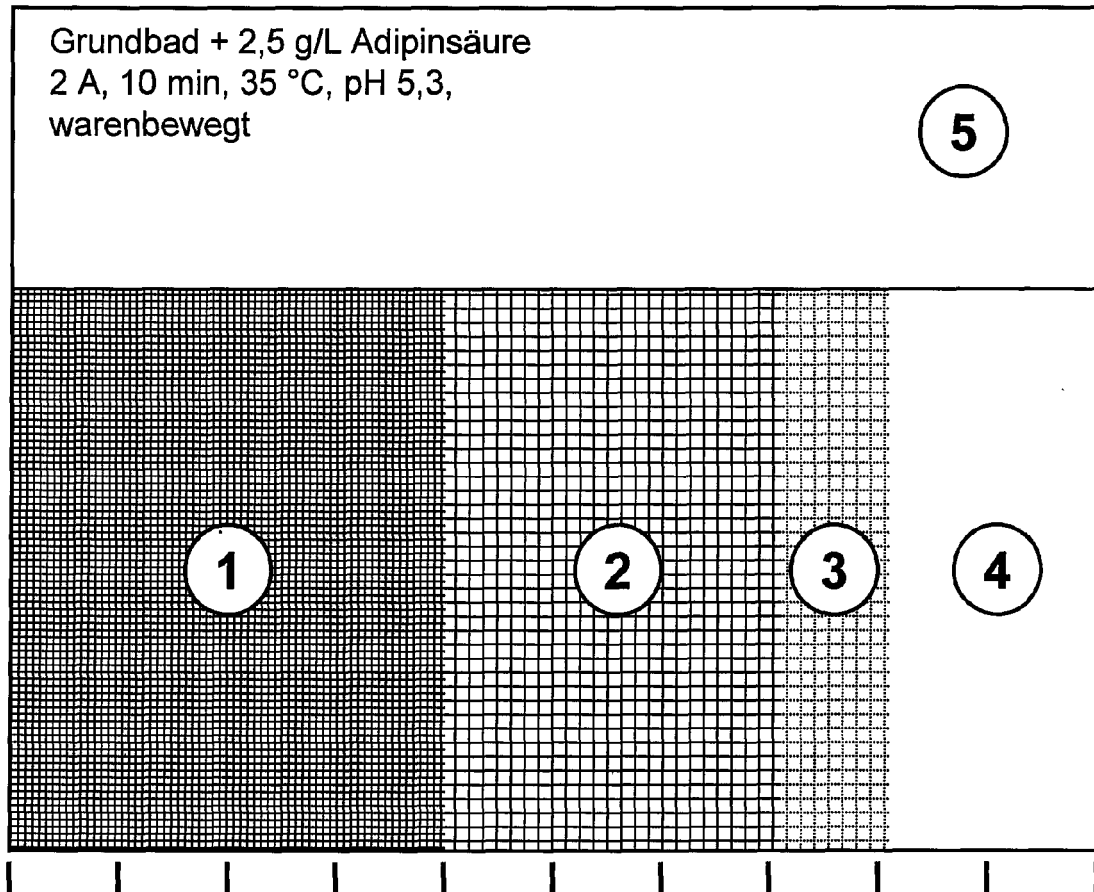
**[0090]** Propionsäure ist auch als alleinige Puffersubstanz für saure ZnNi-Bäder geeignet.

**[0091]** Alle Säuren können dabei als freie Säuren oder als deren Alkalisalze oder Mischungen davon verwendet werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur sauren borsäurefreien galvanischen Zink-Nickel-Abscheidung bei einem pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 6,5 unter Einsatz eines Elektrolyten, der Netzmittel, Grundglänzer, Glanzbildner, Komplexbildner und Puffer, insbesondere organische Säuren, und Hilfsstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Säuren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sulfobernsteinsäure und Propionsäure einschließlich deren Alkalisalze sowie deren Gemische.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gemisch der organischen Säuren Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sulfobernsteinsäure und Propionsäure jeweils in einer Menge von 20 bis 30 Gew. %, bezogen auf die Säuren umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt weiterhin Essigsäure aufweisen kann.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtgehalt an organischer Säure 1 bis 100 g/L beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtgehalt an organischer Säure 10 bis 60 g/L beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Elektrolyten einen Wert im Bereich von 5,0 bis 6,0 aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abscheidung bei einer maximalen Stromdichte bis  $>10 \text{ A/dm}^2$ , insbesondere 0,2 bis  $5,0 \text{ A/dm}^2$ , besonders bevorzugt 0,5 bis  $3,5 \text{ A/dm}^2$  durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abscheidung bei einer maximalen Stromdichte von 0,2 bis  $5 \text{ A/dm}^2$  durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abscheidung bei einer maximalen Stromdichte von 0,5 bis  $3,5 \text{ A/dm}^2$  durchgeführt wird.

Fig. 1



Exemplarische Skizze eines Hüllzellbleches  
(Beispiel 2 mit 2,5 g/L Adipinsäure).

Fig. 2

#	AS [g/L]	BS [g/L]	GS [g/L]	SBS [g/L]	AcOH [g/L]	MASD [A/dm <sup>2</sup> ]	Schematische Darstellung Hüllzellblech angelehnt an DIN 50957
Vergl. 1	-	-	-	-	-	< 0,5	
Vergl. 2	-	-	-	-	-20,00	5,2	
Beisp. 1	1,0	-	-	-	-	< 0,5	
Beisp. 2	2,50	-	-	-	-	1,0	
Beisp. 3	10,00	-	-	-	-	5,2	
Beisp. 4	12,50	-	-	-	-	6,2	
Beisp. 5	20,00	-	-	-20,00	-	8,4	
Beisp. 6	40,00	-	-	-20,00	-	4,9	
Beisp. 7	-	1,00	-	-	-	< 0,5	
Beisp. 8	-	2,50	-	-	-	< 0,5	
Beisp. 9	-	10,00	-	-	-	4,5	
Beisp. 10	-	20,00	-	-20,00	-	8,4	
Beisp. 11	-	75,00	-	-20,00	-	7,0	
Beisp. 12	-	-	1,00	-	-	0,6	
Beisp. 13	-	-	2,50	-	-	1,6	
Beisp. 14	-	-	10,00	-	-	4,5	
Beisp. 15	-	-	12,50	-	-	6,4	
Beisp. 16	-	-	20,00	-20,00	-	3,9	
Beisp. 17	-	-	50,00	-20,00	-	3,2	
Beisp. 18	-	-	-	1,00	-	< 0,5	
Beisp. 19	-	-	-	2,50	-	< 0,5	
Beisp. 20	-	-	-	10,00	-	< 0,5	
Beisp. 21	-	-	-	20,00	-	1,9	
Beisp. 22	-	-	-	75,00	-	5,1	
Beisp. 23	-	-	-	20,00	20,00	5,1	
Beisp. 24	-	-	-	75,00	20,00	4,9	
Beisp. 25	0,25	0,25	0,25	0,25	-	< 0,5	
Beisp. 26	0,625	0,625	0,625	0,625	-	< 0,5	
Beisp. 27	2,50	2,50	2,50	2,50	-	5,4	
Beisp. 28	5,00	5,00	5,00	5,00	20,00	8,1	
Beisp. 29	10,00	18,75	12,50	18,75	20,00	4,5	
Centimeterskala Hüllzellblech (0-10 cm)							
MASD = maximal anwendbare Stromdichte							
AS = Adipinsäure							
BS = Bernsteinsäure							
GS = Glutarsäure							
SBS = Sulfobernsteinsäure							
AcOH = Essigsäure							
Bewertung der Abscheidung							
Größtenteils schwarz, ungeordnet							Teils ungeordnet, silberfarben
Ungeordnet, teils schwarz, teils silberfarben							Gut

Übersicht der Vergleichsbeispiele 1-2 und der Ausführungsbeispiele 1-

Fig. 3

#	PS [g/L]	AcOH [g/L]	AS [g/L]	MASD [A/dm²]	Schematische Darstellung Hullzellblech angelehnt an DIN 50957
Beisp. 30	1,00	-	-	< 0,5	
Beisp. 31	2,50	-	-	< 0,5	
Beisp. 32	20,00	-	-	4,0	
Beisp. 33	60,00	-	-	7,0	
Beisp. 34	100,00	-	-	6,0	
Beisp. 35	20,00	20,00	-	5,2	
Beisp. 36	20,00	-	20,00	6,0	
Centimeterskala Hullzellblech (0-10 cm)					
MASD = maximal anwend- bare Stromdichte		PS = Propionsäure AcOH = Essigsäure AS = Adipinsäure		<u>Bewertung der Abscheidung</u> Größtenteils schwarz, ungeordnet Ungeordnet, teils schwarz, teils silberfarben Teils ungeordnet, silberfarben Gut	

## Übersicht der Ausführungsbeispiele 30-36



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 13 18 2668

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 2007 308761 A (FUJIFILM CORP) 29. November 2007 (2007-11-29) * Absatz [0115]; Ansprüche 1,3 * * Absatz [0120] * * Absatz [0122] * -----	1-9	INV. C25D3/56
A,D	JP 2001 107284 A (SHIMIZU KK) 17. April 2001 (2001-04-17) * Anspruch 2 *	1-9	
A	US 2006/283715 A1 (DIADDARIO LEONARD L JR [US] ET AL) 21. Dezember 2006 (2006-12-21) * Zusammenfassung * * Absatz [0027] - Absatz [0030] * -----	1-9	
A	US 2006/096868 A1 (BUNCE SIONA [GB] ET AL) 11. Mai 2006 (2006-05-11) * Zusammenfassung * * Beispiele 2,3 * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29. November 2013	Prüfer Telias, Gabriela
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	

 1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 13 18 2668

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

29-11-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2007308761 A	29-11-2007	KEINE	
JP 2001107284 A	17-04-2001	JP 4737790 B2 JP 2001107284 A	03-08-2011 17-04-2001
US 2006283715 A1	21-12-2006	BR PI0612981 A2 CN 101273157 A US 2006283715 A1 WO 2007002070 A2	14-12-2010 24-09-2008 21-12-2006 04-01-2007
US 2006096868 A1	11-05-2006	US 2006096868 A1 WO 2006052310 A2	11-05-2006 18-05-2006

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

- DE 2251103 A1 [0002]
- US 4877497 A [0003] [0004]
- US 5779873 A [0004]
- JP 2001107284 A [0005]
- DE 1953707 A1 [0006]
- US 3986843 A [0007]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CRC Handbook of Chemistry and Physics [0009]
- **GALVANOTECHNIK.** *Galvanotechnik*, 2011, vol. 109 (10), 2199-2205 [0010]