



(11) **EP 3 312 307 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.04.2018 Patentblatt 2018/17

(51) Int Cl.:
C25D 3/08 (2006.01) **C25D 5/40 (2006.01)**
C25D 5/48 (2006.01) **C25F 5/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **17020549.6**

(22) Anmeldetag: **29.10.2015**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(72) Erfinder: **Wolf-Dieter, Franz**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **König Szyka Tilmann von Renesse**
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Machtlfinger Strasse 9
81379 München (DE)

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
15003100.3 / 3 162 919

Bemerkungen:
Diese Anmeldung ist am 29-11-2017 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(71) Anmelder: **Franz GmbH**
82538 Geretsried (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR EFFIZIENTEN SCHWARZVERCHROMUNG I**

(57) Die Erfindung betrifft eine verbesserte Schwarzverchromung bspw. von Autoteilen.

EP 3 312 307 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen, insbesondere für Automobilinnenoberflächen.

[0002] Die Schwarzverchromung ist ein gängiges und seit langem bekanntes Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem neben metallischem Chrom je nach Morphologie und Bekeimungszustand mehr oder weniger Polychromate abgeschieden werden. Es werden dunkle und insbesondere schwarze Oberflächen von dekorativer Funktion erzeugt. Schwarzverchromte Oberfläche leiden grundsätzlich unter einer begrenzten Abriebfestigkeit und enthalten darüber hinaus i. d. R. sechswertige Chromionen. Die Abriebfestigkeit ist anwendungsabhängig von unterschiedlicher Bedeutung, kann jedoch einen wesentlichen Nachteil darstellen. Das Vorhandensein von sechswertigem Chrom ist wegen der von ihm ausgehenden Gesundheitsgefahr und der vor allem in der Automobilindustrie herrschenden Umweltvorschriften (z. B. RoHS-Konformität) grundsätzlich nachteilig.

[0003] Mit der in dem europäischen Patent EP 1 876 268 B geschützten Erfindung ist das geschilderte Problem der Belastung mit sechswertigen Chromionen gelöst bzw. ganz erheblich verringert worden, wobei sich die hier folgende Offenbarung grundsätzlich auch auf von diesem Patent abweichende Schwarzverchromungsverfahren bezieht.

[0004] Grundsätzlich ist beim Schwarzverchromen daneben eine gute Wärmewirksamkeit hinsichtlich Effizienz des Verfahrens und Schwärzung gewünscht. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung das technische Problem zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Schwarzverchromung anzugeben.

[0005] Dieses Problem wird gelöst durch ein Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen in einem Bad mit Chromsäure, gekennzeichnet durch einen Fluorid-Anteil in dem Bad zwischen 0,03 g/l und 0,2 g/l.

[0006] Die Schwarzverchromung erfolgt grundsätzlich in Chromsäurebädern mit weiteren Zusätzen, etwa Kaliumnitrat, Kaliumhexafluorosilikat und Bariumcarbonat. Die Zusätze sind individuell verschieden und erfüllen Zwecke wie z. B. eine Erhöhung der Stromausbeute oder z. B. eine Beseitigung von Sulfatverunreinigungen etwa der Chromsäure (durch Ausfällen mit Bariumionen). Auf diese Details kommt es vorliegend nicht primär an. Wesentlich ist vielmehr, dass in einem typischen galvanischen Schwarzverchromungsbad auch Fluorid-Ionen vorhanden sind, etwa im Gleichgewicht gegen Kieselsäure (vgl. Hexafluorosilikat wie oben erwähnt). Erfindungsgemäß wird dieser Fluoridanteil erhöht bzw. eingestellt auf einen quantitativen Bereich zwischen 0,03 g/l und 0,2 g/l (bezogen auf die Fluoridmasse und das Volumen des Galvanikbades), wobei als Untergrenze dieses Intervalls in folgender Reihenfolge zunehmend bevorzugt sind: 0,035; 0,04; 0,045; 0,05; 0,055 und schließlich 0,06 g/l, und als Obergrenze ebenfalls in fol-

gender Reihenfolge: 0,18; 0,16; 0,14; 0,12; 0,1; 0,095; 0,09; 0,085 und schließlich 0,08 g/l.

[0007] Bspw. kann der Fluoridanteil durch Zugabe von Kaliumfluorid oder Flusssäure erhöht werden.

[0008] Der Erfinder hat herausgefunden, dass die Stromausbeute und die Geschwindigkeit der Abscheidung vor allem in einer Anfangsphase erheblich verbessert werden. Es kann dazu kommen, dass die erfindungsgemäß hergestellten Schichten langfristig in sehr ähnlicher oder identischer Weise abgeschieden werden wie bei einem vergleichbaren Prozess ohne erhöhten Fluoridanteil. Jedoch erfolgt die Abscheidung in einer für praxisrelevante Fälle entscheidenden Phase sehr viel schneller, bspw. in Einzelfällen doppelt so schnell.

[0009] Ferner hat sich herausgestellt, dass der erhöhte Fluoridanteil auch die Stromausbeute und damit bei ansonsten vergleichbarer Prozessführung den Energieaufwand für die elektrische Versorgung selbst und für die häufig erforderliche Kühlung des Bades (wegen der Joule'schen Verlustwärme) deutlich verringert, bspw. in Einzelfällen in der Größenordnung von 20 % weniger Stromaufwand und dementsprechend auch geringerer Kühlleistung. Unter Berücksichtigung der zuvor angesprochenen schnelleren Prozessführung ergeben sich damit wesentliche Energieeinsparpotenziale, eine größere Ausbeute im Prozess hinsichtlich Zeiteffizienz und geringere Anforderungen an die elektrische Versorgung und die Kühlanlage.

[0010] Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Schwarzverchromungsverfahrens betrifft einen erhöhten Wert an dreiwertigen Chromionen (Chrom III) relativ zu den Chromionen mit Oxidationszahl 6 (Chrom VI), nämlich zwischen 2 und 6 %. Bevorzugte Untergrenzen dieses Intervalls liegen bei 2,2; 2,4; 2,8 und schließlich 3 %, bevorzugte Obergrenzen bei 5,5; 5,0; 4,6; 4,4; 4,2 und schließlich 4 %, jeweils in dieser Reihenfolge.

[0011] In absoluten Werten formuliert (und auch unabhängig von den obigen relativen Werten gemeint) liegt ein bevorzugter Chrom-III-Anteil zwischen 6 g/l und 50 g/l, wobei bevorzugte Untergrenzen bei 8; 10; 11 sowie 12 g/l liegen und bevorzugte Obergrenzen bei 45; 40; 35; 30; 25 und schließlich 20 g/l, jeweils in dieser Reihenfolge. Der Erfinder hat festgestellt, dass sich hiermit der Schwärzungsgrad verbessern lässt und die Neigung der Schichten zu einem leichten Braunstich abnimmt. Ein Braunstich kann aus ästhetischen Gründen als störend empfunden werden, ist aber unabhängig auch dann mit etwas erhöhtem Aufwand verbunden, wenn andere (insbesondere dekorative) Oberflächen passend abgestimmt werden müssen, z. B. schwarz lackierte Teile.

[0012] Die Chrom-III-Ionen können als solche zugegeben werden oder auch durch Reduktion des wegen der Chromsäure ohnehin in großer Menge vorhandenen Chrom VI erzeugt werden. Bevorzugt wird dazu ein an sich bekanntes Reduktionsmittel eingesetzt. Eine besonders kostengünstige und einfache Lösung ist die Zugabe von Zucker, der dabei zu Kohlendioxid oxidiert wird.

[0013] Wie bereits erläutert, ist in Verbindung mit dieser Erfindung nach wie vor die bereits in der zitierten EP 1 876 268 B beschriebene Ultraschallreinigung in alkalischer Lösung, d. h. ab pH 8, bevorzugt. Je nach Einsatzbereich und gesetzlichen Rahmenbedingungen macht die damit erfolgende Reduktion der Chrom-VI-Belastung eine Schwarzverchromung deutlich attraktiver oder überhaupt erst einsetzbar, wobei zu Einzelheiten auf das zitierte Patent verwiesen werden kann.

[0014] Dieser Reinigungsschritt nach der Schwarzverchromung erfolgt bevorzugt in einer alkalischen Lösung in einem pH-Bereich zwischen 9 und 13, wobei pH-Werte unter 12 bzw. unter 11 bevorzugt sind, beispielsweise bei pH 10. Die Lösung kann optional ebenfalls Tenside enthalten. Diese verbessern die Reinigungseigenschaften, machen jedoch die Ultraschallbehandlung nicht überflüssig. Vorzugsweise erfolgt die Ultraschallbehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 50 und 60 °C. Die Ultraschallbehandlung selbst dauert vorzugsweise mindestens 30 s. Die Ultraschallleistung kann in einem Bereich zwischen 0,5 und 2 W/l liegen.

[0015] Diese erfindungsgemäße Vorgehensweise ist für die unterschiedlichsten zu beschichtenden Oberflächen geeignet, wobei auf bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens für Kunststoffoberflächen einerseits und Metalloberflächen andererseits noch näher eingegangen wird. Die Schwarzverchromung setzt eine metallische Oberfläche voraus, die in Einzelfällen, beispielsweise bei metallischen Kupferwerkstücken oder Edelstahlwerkstücken, auch in einer unbeschichteten Werkstückoberfläche selbst bestehen kann. Bevorzugt ist jedoch eine zusätzliche Metallisierung, vorzugsweise eine galvanische Metallisierung. Hier kommen besonders Nickelmetallisierungen in Betracht.

[0016] Ferner ist vorzugsweise zusätzlich vor der Schwarzverchromung eine kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vorgesehen. Eine kathodische Aktivierung verbessert die Qualität der Schwarzverchromung deutlich, vor allem führt sie zu einer geringeren Rissbildung und unterstützt damit die Reinigungsmöglichkeiten durch den erfindungsgemäßen Ultraschallreinigungsschritt. Grundsätzlich sorgt die kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vor der Schwarzverchromung auch für eine besonders effiziente Reinigung der Oberfläche, auch in Bezug auf aus vorhergehenden Metallisierungsschritten noch vorhandene organische Verunreinigungen. Auch dadurch bietet die kathodische Aktivierung eine besonders feinkörnige Bekeimung im Laufe der folgenden Schwarzverchromung. Dies hängt möglicherweise mit der Reduktion von Teilchen auf der Oberfläche durch die kathodische Schaltung zusammen. Jedenfalls zeigen die erfindungsgemäßen Schichten im Vergleich zu konventionellen Schichten eine gute und sogar verbesserte Abriebfestigkeit auf dem Untergrund und gleichzeitig eine deutlich verringerte Rissbildung der Schwarzverchromungsschicht.

[0017] Bei der anfänglichen Metallisierung vor der kathodischen Aktivierung handelt es sich vorzugsweise um

eine galvanische Metallisierung, auch im Falle anderer Materialien als Nickel, etwa im Fall von Kupfer. Besonders bevorzugt ist eine galvanische Hochglanznickelschicht, also eine aus einem Galvanikbad mit Glanzzusätzen abgeschiedene Nickelschicht.

[0018] Die erfindungsgemäße Vorgehensweise zur Schwarzverchromung eignet sich insbesondere auch für Kunststoffoberflächen. Hier wird vorzugsweise zunächst Metall bekeimt, und zwar vorzugsweise mit Palladium. Der Bekeimung kann ein chemischer Vorbehandlungsschritt vorangestellt werden, etwa eine Sulfonierung oder eine Beizung in Chromsäurelösung.

[0019] Auf die Bekeimung folgt eine chemische Nickelbeschichtung, also eine außenstromlos abgeschiedene Nickelschicht. Diese Nickelschicht kann dann galvanisch verstärkt werden, insbesondere mit Nickel oder Kupfer. Bevorzugt sind reine galvanische Nickelschichten, also ohne Glanzzusätze im Galvanikbad, oder Kupferschichten aus saurer Galvaniklösung, d. h. auf Schwefelsäurebasis und nicht auf Cyanidbasis.

[0020] Ferner ist die erfindungsgemäße Vorgehensweise aber auch für Metalloberflächen geeignet. Als Metalle kommen hier insbesondere in Betracht: Buntmetalle, Zinkdruckguss, Leichtmetalle und Leichtmetalllegierungen, Eisen- und Stahlwerkstoffe.

[0021] Auf Metalloberflächen wird ein zunächst konventioneller Schichtaufbau vorgegeben, etwa mit einer galvanischen Metallisierung, insbesondere Kupfer, und einer dann folgenden galvanischen Hochglanzmetallisierung, insbesondere Kupferbeschichtung aus saurer Lösung oder Nickelbeschichtung. Die Hochglanzschichten haben die Funktion der Einebnung der Oberfläche. Im Folgenden wird dann weiter vorgegangen wie bereits in Zusammenhang mit den Kunststoffoberflächen erläutert; es folgt also die kathodische Aktivierung.

[0022] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Möglichkeiten der Einstellung des Glanz- bzw. Mattheitsgrades der schwarzverchromten Oberfläche. Hier sollen von fotomatten bis hochglänzenden Schichten Spielräume geschaffen werden. Zur Einstellung bestimmter Mattheitsgrade ist hierbei vorgesehen, die anfängliche Metallisierung der Oberfläche herzustellen durch Aufbringen einer matten Nickelschicht auf eine glatte Oberfläche des Werkstücks durch galvanische Abscheidung ohne organische Mattierungszusätze und weiterhin Aufbringen einer Sulfamatnickelschicht.

[0023] Der Grundgedanke dieses Aspekts der Erfindung besteht darin, eine matte Nickelschicht auf einer glatten Werkstückoberfläche aufzubringen und die Mattheit über die Stärke der Nickelschichten einzustellen. Dies richtet sich auf galvanische Nickelschichten, bei denen keine organischen Mattierungszusätze verwendet werden. Vielmehr kann es sich bei einer bevorzugten Ausgestaltung um eine an sich bekannte Wattsche Nickelschicht handeln, die technisch einfach und leicht beherrschbar ist.

[0024] Auf die matte Nickelschicht soll dann eine weitere Sulfamatnickelschicht aufgebracht werden. Diese

hat den Vorteil und die Funktion, die mehr oder weniger kornähnliche Struktur der matten Nickelschicht etwas zu verrunden und damit etwas weniger rau und verschmutzungsempfindlich zu gestalten.

[0025] Insgesamt ergibt sich aus dem Zusammenwirken der abhängig von der Stärke der matten Nickelschicht noch durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Restglanz in Erscheinung tretenden glatten Oberfläche auf dem Werkstück mit der durch die matte Nickelschicht verliehenen Mattheit und schließlich der erläuterten Verrundung durch die Sulfamatnickelschicht ein optisch attraktiver und vor allem gut reproduzierbarer Seidenglanz. Dieser steht in seiner optischen Qualität den bekannten Nickelschichten mit organischen Mattierungszusätzen in keiner Weise nach. Darüber hinaus lässt sich bei diesem Verfahren der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad durch verschiedene galvanische Parameter, insbesondere durch Behandlungszeit und/oder Stromstärke, leicht und gut einstellbar steuern. Die Notwendigkeit der Filterung der Lösungen zum Ausfiltern von organischen Mattierungszusätzen entfällt zudem. Die Verwendung an sich konventioneller Nickelschichten mit durch organische Mattierungszusätze einstellbarem Mattheitsgrad ist allerdings im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls möglich.

[0026] Die glatte Oberfläche auf dem Werkstück unter der matten Nickelschicht kann beispielsweise eine polierte Werkstückoberfläche selbst sein oder auch eine aufgebrachte Metallschicht. Wenn hier eine bevorzugte Glanznickelschicht Verwendung findet, hat diese den besonderen Vorteil, etwaige Oberflächenfehler und -störungen sehr gut einzuebnen. Sie kann also den letztlich den Glanzanteil der fertigen erfindungsgemäßen Metalloberfläche mitbestimmenden Glanz in seiner Qualität verbessern. Galvanische Prozesse für Glanznickelschichten sind allgemein bekannt und müssen hier nicht im Einzelnen dargelegt werden.

[0027] Die matte galvanische Nickelschicht wird vorzugsweise als an sich bekannte und technisch gut beherrschte Wattsche Nickelschicht aufgebracht, d. h. als galvanische Nickelschicht ohne organische Mattierungszusätze. Hierbei entsteht eine mikroskopisch knollenartige Schichtstruktur, bei der sich über die Stromstärke und/oder Beschichtungszeit die Knollengrößen und Knollenabstände einstellen lassen, die letztlich die Mattheit bestimmen. Eine maximale Mattheit entsteht, wenn die Knollen praktisch abstandslos dicht liegen.

[0028] Die galvanische Abscheidung einer Sulfamatnickelschicht ist ebenfalls konventionell und bekannt. Die entsprechenden Lösungen enthalten Nickelsulfamat, also das Salz der Amidoschwefelsäure. Die Sulfamatnickelschicht verrundet und verstärkt zwar die erwähnte knollenartige oder in anderer Weise matte Nickelschicht etwas, ebnet sie jedoch nicht wirklich ein. Die Sulfamatnickelschicht verstärkt insbesondere auch die Korngröße, ohne an der oben mit "knollig" bezeichneten Körnigkeit Grundsätzliches zu ändern. Sie erhält also den Mattierungscharakter, erhöht evtl. den Glanz nur ein wenig,

sorgt aber vor allem für eine aus Gründen der Stabilität und Belastbarkeit erhöhte Materialstärke und für eine bessere Wischempfindlichkeit bzw. bessere Schmutzabweisungseigenschaften. Die durch die Verrundung verringerte Rauheit bietet Verschmutzungen weniger Halt.

[0029] Ein besonderer Vorteil dieser Ausgestaltung liegt darin, dass durch galvanische Parameter in sehr einfacher Weise der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad eingestellt werden kann und sich auch nach der Schwarzverchromung in der gewünschten Weise auswirkt. Es können mit ein und demselben Grundprozess, also gleich bleibenden Lösungszusammensetzungen, identischen Bädern usw., unterschiedliche optische Eigenschaften erzeugt werden. Insbesondere kann von Charge zu Charge einfach über die Stromstärke, oder noch günstiger über die Behandlungszeit, die Mattheit eingestellt werden. Je dicker die matte Nickelschicht ist, umso höher ergibt sich der Mattheitsgrad. Dies gilt auch noch nach dem Aufbringen der folgenden Schwarzchromschicht.

[0030] Eine ökonomisch durchaus interessante Alternative besteht darin, bei der Herstellung auf bereits verchromte Teile zurückzugreifen, die dann unter der Chromschicht z. B. entsprechend der obigen Beschreibung aufgebaut sind. Solche Teile sind häufig zu sehr günstigen Kosten verfügbar. Dort kann die Chromschicht z. B. galvanisch abgenommen werden und dann die erfindungsgemäße Schwarzverchromung aufgebracht werden, vorzugsweise nach kathodischer Aktivierung. Diese kathodische Aktivierung kann (auch im obigen Prozess) in alkalischer oder saurer Lösung erfolgen, und zwar mit einem pH-Wert zwischen 11 und 13 bzw. 1 und 2. Bevorzugt ist eine Kombination, weil die alkalische kathodische Aktivierung gute Ergebnisse liefert, eine darauffolgende saure kathodische Aktivierung aber gelegentlich auftretende Schwierigkeiten mit der Verschleppung von Resten der alkalischen Lösung in das saure Schwarzverchromungsbad vermeiden hilft.

[0031] Eine besonders günstige Anwendung findet die Erfindung bei Beschichtungen von Teilen, deren Oberflächen im Innenbereich, aber auch Außenbereich, von Automobilen und anderen Fahrzeugen auftreten. Hier ist wegen der Berührung durch die menschliche Haut die Chrom-VI-Freiheit besonders wichtig. Ferner werden in diesem Bereich erhöhte Anforderungen an die Abriebfestigkeit von Oberflächenschichten gestellt. Aber auch Anwendungen beispielsweise in der Medizintechnik kommen in Betracht.

[0032] Die Erfindung betrifft also insgesamt folgende Aspekte:

1. Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen in einem Bad mit Chromsäure, gekennzeichnet durch einen Fluorid-Anteil in dem Bad zwischen 0,03 g/l und 0,2 g/l.

2. Verfahren nach Aspekt 1 mit einem Anteil von Chrom III, der relativ zu dem Anteil von Chrom VI in

dem Bad zwischen 2 % und 6 % beträgt.

3. Verfahren nach Aspekt 1 oder 2 mit einem Anteil von Chrom III, der zwischen 6 g/l und 50 g/l beträgt.

4. Verfahren nach Aspekt 2 oder 3, bei dem der Chrom-III-Anteil erzeugt wird durch Reduzieren von Chrom-VI-Ionen, insbesondere durch Zugabe eines Reduktionsmittels.

5. Verfahren nach Aspekt 4, bei dem das Reduktionsmittel Zucker ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Aspekte, bei dem das Schwarzverchromen auf einer Nickelschicht erfolgt, insbesondere einer galvanischen Nickelschicht, insbesondere einer Hochglanz-Nickelschicht.

7. Verfahren nach Aspekt 6, bei dem die Nickelschicht vor der Schwarzverchromung kathodisch aktiviert wird, und zwar in alkalischer Lösung, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 11 und 13.

8. Verfahren nach Aspekt 6 oder Aspekt 7, bei dem die Nickelschicht vor der Schwarzverchromung kathodisch aktiviert wird, und zwar in saurer Lösung, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Aspekte, bei dem nach dem Schwarzverchromen die schwarzverchromte Oberfläche in alkalischer Lösung mit Ultraschallbehandlung gereinigt wird, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 9 und 13, insbesondere bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 60 °C und insbesondere bei einer Ultraschallleistung von 0,5 W/l bis 2 W/l.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Aspekte, bei dem ein bereits verchromtes Teil entchromt wird, insbesondere galvanisch, und danach schwarzverchromt wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Aspekte, bei dem eine Automobilinnenoberfläche schwarzverchromt wird.

12. Verfahren nach einem der Aspekte 1 bis 10, bei dem eine Automobilaußenoberfläche schwarzverchromt wird.

[0033] Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines konkreten Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei die offenbarten Merkmale auch in anderen Kombinationen erfindungswesentlich sein können.

[0034] Beispielsweise kann ein Kunststofftürinnenhandgriff für Automobile aus glasfaser- oder mineralfaserverstärkten Polyamiden, aus ABS oder ABS-PC er-

findungsgemäß beschichtet werden, indem zunächst im Falle von ABS und ABS-PC eine Beizung mit Chromsäure oder im Falle der Polyamide eine Sulfonierung erfolgt.

[0035] Daraufhin wird in an sich konventioneller Weise mit Palladium bekeimt und eine ebenfalls konventionelle chemische Nickelschicht der Stärke von 0,1 - 1 µm abgeschieden.

[0036] Es folgt eine Verstärkung mit einer matten galvanischen Nickelschicht der Stärke 3 - 15 µm gefolgt von einer galvanischen Hochglanznickelschicht zur Einebnung der Stärke 15 - 25 µm.

[0037] Bei einem anderen Beispiel wird ein Metallteil, nämlich eine Kraftfahrzeugkopfstützenhaltestrebe aus einer Aluminiumlegierung, zunächst elektrolytisch mit einer Stärke von 3 - 10 µm verкупfert. Darauf folgt eine saure Hochglanzkupferschicht der Stärke 20 - 25 µm und optional eine weitere Hochglanznickelschicht.

[0038] Auch kann ein bereits verchromtes Zerteil einer Instrumententafel oder im Frontbereich unter einem Stoßfänger galvanisch entchromt werden.

[0039] Bei allen Beispielen wird dann in einer wässrigen Lösung von 60 g/l Natriumhydrogensulfat bei einem pH-Wert von etwa 1,8 kathodisch aktiviert, und zwar bei 3 A/dm² für eine Zeit von 30 s. Die Lösung enthält dabei relativ geringe Mengen an Tensiden und Fluoriden zur Unterstützung der Reinigungs- und Aktivierungsfunktion.

[0040] Daraufhin kann mit an sich weitgehend bekannten Bädern eine Schwarzverchromungsschicht elektrolytisch abgeschieden werden. Bspw. stellt die Firma Schlötter entsprechende Rezepturen und die nötigen Chemikalien zur Verfügung. Neben bspw. 450 g/l Chromsäure kann ungefähr 1 g/l Kaliumnitrat und (vorzugsweise bis zur Sättigung) Kaliumhexafluorosilikat sowie Bariumcarbonat zugegeben werden. Letzteres in einer Menge, die ausreicht, die in der Chromsäure vorhandenen Sulfatverunreinigungen auszufällen (als schwer lösliches Bariumsulfat). Soweit ist der Prozess jedoch konventionell. Zusätzlich werden nun 0,2 g/l Kaliumfluorid (entsprechend etwas 0,06 g/l Fluorid) zugegeben und Zucker in einer Menge, die etwa 16 g/l Chrom III erzeugt (was gemessen werden kann und die Zuckermenge vorgibt). Im Ergebnis werden die gewünschten Schichten z. B. in 5 Minuten statt in 10 Minuten bei 20 % reduzierter Stromstärke und entsprechend geringerem Kühlbedarf erzeugt, wobei die Schichten eine sehr gute und wenig ins Braun tendierende Schwärzung zeigen. Je nach individuellem Teil können für z. B. 12 gleichzeitig behandelte Automobilinnenverkleidungsleisten oder Ähnliches statt 1.800 A nur noch 1.500 A verwendet werden oder gar nur noch 1.200 A, wobei sich die Prozesszeit trotzdem verkürzt.

[0041] Auf der Schwarzverchromungsschicht sind zunächst Chrom-VI-Oxide und -polychromate vorhanden. Diese Verunreinigungen können sehr erfolgreich entfernt werden durch ein erstes einfaches Wasserbad und dann eine ultraschallunterstützte Reinigung in einer alkalischen Lösung bei pH 10 und etwa 50 - 60 °C für vorzugs-

weise mindestens 1 - 2 min. Behandlungen über 5 min hinaus bringen erfahrungsgemäß keine nennenswerten Verbesserungen. Nach der Ultraschallbehandlung in der alkalischen Lösung wird wiederum ein Wasserbad durchlaufen.

bei dem das bereits verchromte Teil galvanisch entchromt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen in einem Bad mit Chromsäure, wobei das Bad einen Fluorid-Anteil zwischen 0,03 g/l und 0,2 g/l aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass ein bereits verchromtes Teil entchromt wird und danach mit dem Bad schwarzverchromt wird. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1 mit einem Anteil von Chrom III, der relativ zu dem Anteil von Chrom VI in dem Bad zwischen 2 % und 6 % beträgt. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Anteil von Chrom III, der zwischen 6 g/l und 50 g/l beträgt. 20
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem der Chrom-III-Anteil erzeugt wird durch Reduzieren von Chrom-VI-Ionen, insbesondere durch Zugabe eines Reduktionsmittels. 25
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Reduktionsmittel Zucker ist. 30
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Schwarzverchromen auf einer Nickelschicht erfolgt, insbesondere einer galvanischen Nickelschicht, insbesondere einer Hochglanz-Nickelschicht. 35
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Nickelschicht vor der Schwarzverchromung kathodisch aktiviert wird, und zwar in alkalischer Lösung, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 11 und 13. 40
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, bei dem die Nickelschicht vor der Schwarzverchromung kathodisch aktiviert wird, und zwar in saurer Lösung, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2. 45
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem nach dem Schwarzverchromen die schwarzverchromte Oberfläche in alkalischer Lösung mit Ultraschallbehandlung gereinigt wird, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 9 und 13, insbesondere bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 60 °C und insbesondere bei einer Ultraschallleistung von 0,5 W/l bis 2 W/l. 50
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, 55

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Automobilinnenoberfläche schwarzverchromt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem eine Automobilaußenoberfläche schwarzverchromt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 02 0549

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 3 511 759 A (NELSON JOHN B JR) 12. Mai 1970 (1970-05-12)	1-6, 10-12	INV. C25D3/08
Y	* Spalte 1, Zeilen 15-24,33-42 * * Spalte 2, Zeilen 12-31,41-51 * * Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 28 * * * Spalte 4, Zeilen 21-25,39-42 * * Beispiel 13 *	7-9	C25D5/40 C25D5/48 C25F5/00
A	EP 1 593 499 A1 (SWIPRO AG [CH]) 9. November 2005 (2005-11-09) * Absatz [0003] *	1,10	
A	DE 24 52 852 A1 (BOGE GMBH) 13. Mai 1976 (1976-05-13) * Seite 2, Zeilen 11-29 *	1,10	
A	DE 23 23 573 A1 (MACHINES SPECIALES ORLEANS SOC) 28. November 1974 (1974-11-28) * Seite 4, Zeilen 19-22 *	1,10	
A	DE 16 96 088 A1 (SCHERING AG) 18. November 1971 (1971-11-18) * Seite 8, Zeilen 15-22 *	1,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D C25F
A	DE 197 35 123 A1 (ALFRED R FRANZ FA [DE]) 18. Februar 1999 (1999-02-18) * Anspruch 1 *	1,10	
Y,D	EP 1 876 268 A1 (FRANZ WOLF-DIETER [DE]) 9. Januar 2008 (2008-01-09) * Absatz [0015]; Ansprüche 1,13-15 *	8,9	
Y	US 2 776 255 A (HAMMOND MILTON B ET AL) 1. Januar 1957 (1957-01-01) * Spalte 3, Zeilen 31-45 *	7	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. März 2018	Prüfer Suárez Ramón, C
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 02 0549

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 2 985 567 A (LATTA PINKERTON HENRY) 23. Mai 1961 (1961-05-23) * Spalte 2, Zeilen 3-52 *	1-12	
A	US 3 909 404 A (BOYCOTT WILLIAM A) 30. September 1975 (1975-09-30) * Spalte 1, Zeilen 36-43 * * Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 2 * * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. März 2018	Prüfer Suárez Ramón, C
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 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	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 17 02 0549

5 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.

16-03-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 3511759 A	12-05-1970	AT 272787 B	25-07-1969
			BE 696774 A	09-10-1967
			CH 473903 A	15-06-1969
			DE 1621060 A1	27-05-1971
			DK 134572 B	29-11-1976
			ES 338946 A1	01-09-1968
			FR 1522610 A	26-04-1968
20			GB 1175461 A	23-12-1969
			IL 27753 A	30-10-1970
			NL 6704974 A	09-10-1967
			NL 7403683 A	25-06-1974
			NO 121926 B	26-04-1971
			SE 337151 B	26-07-1971
25			US 3419481 A	31-12-1968
			US 3511759 A	12-05-1970
	EP 1593499 A1	09-11-2005	KEINE	
	DE 2452852 A1	13-05-1976	KEINE	
30	DE 2323573 A1	28-11-1974	KEINE	
	DE 1696088 A1	18-11-1971	DE 1696088 A1	18-11-1971
			FR 1597909 A	29-06-1970
35			GB 1259515 A	05-01-1972
			NL 6901641 A	05-08-1969
			US 3920527 A	18-11-1975
	DE 19735123 A1	18-02-1999	KEINE	
40	EP 1876268 A1	09-01-2008	EP 1876268 A1	09-01-2008
			WO 2007144336 A2	21-12-2007
	US 2776255 A	01-01-1957	KEINE	
45	US 2985567 A	23-05-1961	KEINE	
	US 3909404 A	30-09-1975	KEINE	

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

- EP 1876268 B [0003] [0013]