



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 770 710 B1**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**07.01.1999 Patentblatt 1999/01**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C25D 3/12**

(21) Anmeldenummer: **96116639.4**

(22) Anmeldetag: **17.10.1996**

### **(54) Verfahren zur galvanischen Abscheidung von blendfreien Nickelniederschlägen**

Process for electroplating nickel with satin finish

Procédé de dépôt électrolytique de nickel lisse

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

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

(30) Priorität: **27.10.1995 DE 19540011**

(74) Vertreter: **Honke, Manfred, Dr.-Ing. et al**  
**Patentanwälte**  
**Andrejewski, Honke & Sozien,**  
**Postfach 10 02 54**  
**45002 Essen (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.05.1997 Patentblatt 1997/18**

(56) Entgegenhaltungen:  
**US-A- 3 839 165** **US-A- 3 839 166**

(73) Patentinhaber: **LPW-Chemie GmbH**  
**41460 Neuss (DE)**

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

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

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

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

fahren dauerhaft in der Praxis einsetzen zu können. Es ist erforderlich, den Elektrolyten in einem entsprechend dimensionierten Nebenkreislauf abzukühlen, damit der Trübungspunkt des nichtionogenen Tensides deutlich unterschritten wird und dieses sich im Elektrolyten löst. Anschließend wird der Elektrolyt wieder auf die erforderliche Arbeitstemperatur aufgeheizt. Der Betrieb und die Steuerung der bekannten Maßnahmen müssen sehr vorsichtig erfolgen, wenn anders sich auch schwarze Poren bilden können. Insoweit sind die Blendfreiheit und die Reproduzierbarkeit nicht ausreichend und nicht störungsfrei gesichert.

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

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

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

- 1.1) es wird mit einem Elektrolyten der Gruppe "Watts'scher Elektrolyt, Elektrolyte auf Basis von Sulfamat, Sulfonat, Fluoroborat" oder Mischungen davon gearbeitet, dem ein übliches Grundglanzmittel beigegeben worden ist,
- 1.2) es werden zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge substituierte und/oder unsubstituierte Äthylenoxid-Addukte oder Propylenoxid-Addukte oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Addukte verwendet und dem Elektrolyten beigegeben,
- 1.3) die Konzentration der gemäß 1.2) beigegebenen Addukte wird in einen Bereich von größer Null bis kleiner 5 mg/l gewählt,
- 1.4) bei der galvanischen Abscheidung wird der

Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 40 bis 75° C betrieben,

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

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

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

Im Rahmen der Erfindung können die Stromdichten weitgehend den betrieblichen Verhältnissen angepaßt werden. Bewährt hat es sich, den Elektrolyten mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm<sup>2</sup> zu betreiben. Vorzugsweise wird der Elektrolyt mit einer Stromdichte von etwa 4 A/dm<sup>2</sup> betrieben. Auch die Behandlungszeit für die Nickelabscheidung ist weitgehend beliebig und betrieblichen Verhältnissen anpaßbar, insbesondere auch

der Schichtdicke. Vorzugsweise wird im Rahmen der Erfindung mit einer Behandlungszeit für die Nickelabscheidung gearbeitet, die 1 bis 120 min., vorzugsweise zugweise etwa 10 min. beträgt. Der Elektrolyt kann 5 stets nebenkreislauffrei betrieben werden. Nebenkreislauffrei bedeutet, daß ein Nebenkreislauf mit Filtereinrichtungen oder Kühleinrichtungen nicht erforderlich ist.

#### Beispiel 1:

10 Zur Abscheidung eines blendfreien Nickelniederschlages wurde einem Elektrolyten mit

15 550 g/l  $NiSO_4 \times 7 H_2O$ ,  
50 g/l  $NiCl_2 \times 6 H_2O$ ,  
40 g/l  $H_3BO_3$ ,

20 2,6 g/l Benzoësäuresulfonimid-Natriumsalz, 1,8 g/l 2-Propensulfonat-Natriumsalz und 1,5 mg/l Polyethylenenglykolmethylether (Molmasse 5000) zugesetzt. Bei einem pH-Wert von 3,8 bis 4,4 und einer Temperatur von 55° C lieferte der klare Elektrolyt bei einer Stromdichte von 5 A/dm<sup>2</sup> und einer Behandlungszeit von 10 min. bei leichter Warenbewegung auf einem Messingblech 25 eine blendarme Nickelschicht mit einem Metallic-Effekt. Bild 1 zeigt die Oberfläche dieses Nickelniederschlages im Maßstab 600:1

In Bild 1 erkennt man einen Niederschlag in Form einer Tropfenstruktur, der ein Tröpfendurchmesser von 30 1 bis 7 µm zugeordnet werden kann.

#### Beispiel 2:

35 Zur Abscheidung eines blendfreien Nickelniederschlages wurde einem Elektrolyten mit

40 265 g/l  $NiSO_4 \times 7 H_2O$ ,  
53 g/l  $NiCl_2 \times 6 H_2O$ ,  
33 g/l  $H_3BO_3$ ,  
45 1 g/l Benzoësäuresulfonimid-Natriumsalz sowie 30 mg Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymer (Molmasse 2500) zugesetzt. Bei einem pH-Wert von 4,2 bis 4,4 und einer Temperatur von 52° C lieferte der trübe Elektrolyt bei einer Stromdichte von 5 A/dm<sup>2</sup>, Arbeitszeit 10 min., bei leichter Warenbewegung auf einem Messingblech einen seidenmatten, blendarmen Nickelniederschlag. Bild 2 zeigt die Oberfläche dieses Niederschlages in Maßstab 600:1

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

Die Blendfreiheit der Beschichtung nach Beispiel 1 ist gegenüber der Ausführungsform nach Beispiel 2 55 deutlich verbessert.

**Patentansprüche**

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

- 1.1) es wird mit einem Elektrolyten der Gruppe "Watts'scher Elektrolyt, Elektrolyte auf Basis von Sulfamat, Sulfonat, Fluoroborat" oder Mischungen davon gearbeitet, dem ein übliches Grundglanzmittel beigegeben worden ist,
- 1.2) es werden zum Zwecke der Erzeugung der blendfreien Nickelniederschläge substituierte und/oder unsubstituierte Äthylenoxid-Addukte oder Propylenoxid-Addukte oder Äthylenoxid-Propylenoxid-Addukte verwendet und dem Elektrolyten beigegeben,
- 1.3) die Konzentration der gemäß 1.2) beigegebenen Addukte wird in einen Bereich von größer Null bis 5 mg/l gewählt,
- 1.4) bei der galvanischen Abscheidung wird der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 40 bis 75° C betrieben,

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

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

70 bis 140 g/l Nickel,  
1 bis 20 g/l Chlorid,  
30 bis 50 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

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

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei als Grundglanzmittel eine Substanz der Gruppe "2-Sulfobenzoesäureimid, 1,3-Benzoldisulfonsäure und Naphthalintrisulfonsäure bzw. deren Alkalosalze" oder Mischungen davon bzw. "Arylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Sulfonamide und Sulfonimide bzw. deren Alkalosalze" oder Mischungen davon verwendet werden, und zwar in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Grundglanzmittel eine Substanz der Gruppe "ungesättigte aliphatische Sulfonsäuren bzw. deren Alkalosalze" oder Mischungen davon verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Konzentra-

tion des Grundglanzmittels in einem Bereich von 0,5 bis 10 g/l gewählt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei bei der galvanischen Abscheidung der Elektrolyt in einem Temperaturbereich von 50 bis 65° C betrieben wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Elektrolyt mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm<sup>2</sup> betrieben wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Elektrolyt mit einer Stromdichte von etwa 4 A/dm<sup>2</sup> betrieben wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei mit einer Behandlungszeit für die Nickelabscheidung gearbeitet wird, die 1 bis 120 min., vorzugsweise etwa 10 min., beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Elektrolyt nebenkreislauffrei betrieben wird.

**Claims**

1. A process for the electrolytic deposition of non-reflective nickel deposits on a metallic surface, comprising the features:

1.1) an electrolyte is employed from the group comprising a Watts electrolyte, a sulphamate-, sulphonate- or fluoroborate-based electrolyte or mixtures thereof, to which a customary basic brightener has been added,

1.2) substituted and/or unsubstituted ethylene oxide adducts or propylene oxide adducts or ethylene oxide-propylene oxide adducts are used for the purpose of producing the non-reflective nickel deposits and are added to the electrolyte,

1.3) the concentration of the adducts which are added according to 1.2) is selected within a range from greater than zero to 5 mg/l,

1.4) during the electrolytic deposition, the electrolyte is operated within a temperature range from 40 to 75°C,

with the proviso that the concentration according to 1.3) and the temperature according to 1.4) are selected so that the working electrolyte appears clear when inspected by eye and exhibits practically no diffuse scattering in transmitted light.

2. A process according to claim 1, wherein a Watts electrolyte is employed which has a set analysis of

70 to 140 g/l nickel,

5

1 to 20 g/l chloride,

30 to 50 g/l  $H_3BO_3$ ,

balance basic brighteners, adducts and water.

10

3. A process according to either one of claims 1 or 2, wherein a substance from the group comprising 2-sulphobenzoic acid imide, 1,3-benzenedisulphonic acid and naphthalenetrisulphonic acid or alkali salts thereof or mixtures thereof, or from the group comprising arylsulphonic acids, alkylsulphonic acids, sulphonamides and sulphonimides or alkali salts thereof or mixtures thereof, is used as the basic brightener in an amount of 0.5 to 10 g/l.

15

4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein a substance from the group comprising unsaturated aliphatic sulphonic acids or alkali salts thereof or mixtures thereof is used as the basic brightener.

20

5. A process according to claim 4, wherein the concentration of basic brightener is selected within a range from 0.5 to 10 g/l.

30

6. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein during the electrolytic deposition the electrolyte is operated within a temperature range from 50 to 65°C.

35

7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein the electrolyte is operated at a current density of 0.1 to 10 A/dm<sup>2</sup>.

40

8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the electrolyte is operated at a current density of about 4 A/dm<sup>2</sup>.

45

9. A process according to any one of claims 1 to 8, wherein a treatment time is employed for nickel deposition which amounts to 1 to 120 minutes, preferably about 10 minutes.

50

10. A process according to any one of claims 1 to 9, wherein the electrolyte is operated free from auxiliary circulation.

#### Revendications

1. Procédé de dépôt par électrolyse de précipités de nickel antireflets sur une surface métallique, carac-

térisé par le fait que :

1.1) on utilise un électrolyte du groupe "électrolyte de Watts, électrolytes à base de sulfamate, de sulfonate, de fluoroborate" ou des mélanges de ceux-ci, auquel on ajoute un brillanteur de fond usuel,

1.2) pour produire les précipités de nickel antireflets, on utilise des produits d'addition d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène ou d'oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, substitués ou non substitués, et on les ajoute à l'électrolyte,

1.3) la concentration du produit d'addition ajouté selon 1.2) est choisie dans l'intervalle allant de >0 à 5 mg/l,

1.4) lors du dépôt par électrolyse, l'électrolyte est mis en oeuvre dans un intervalle de température allant de 40 à 75 °C,

sous réserve que la concentration mentionnée au 1.3) et la température mentionnée au 1.4) soient choisies de façon à ce que, lors de l'observation visuelle, l'électrolyte utilisé paraisse transparent et que l'on n'observe pratiquement pas de dispersion diffuse de la lumière traversant l'électrolyte.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise un électrolyte de Watts pour lequel l'analyse recommandée est :

70 à 140 g/l de nickel,  
1 à 20 g/l de chlorure,  
30 à 50 g/l de  $H_3BO_3$

le reste étant constitué par le brillanteur de fond, le produit d'addition et de l'eau.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on utilise, en tant que brillanteur de fond, une substance du groupe "2-sulfobenzimidé, acide 1,3-benzenedisulfonique et acide naphtalène-trisulfonique ou leurs sels alcalins" ou des mélanges de ceux-ci ou du groupe "acides arylsulfoniques, acides alkylsulfoniques, sulphonamides et sulphonimides et leurs sels alcalins" ou des mélanges de ceux-ci et ce, en une quantité allant de 0,5 à 10 g/l.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel on utilise, en tant que brillanteur de fond, une substance du groupe "acides sulfoniques aliphatiques insaturés ou leurs sels alcalins" ou des mélanges de ceux-ci.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la

concentration du brillanteur de fond est choisie dans un intervalle allant de 0,5 à 10 g/l.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel, lors du dépôt par électrolyse, l'électrolyte est mis en oeuvre dans un intervalle de température allant de 50 à 65 °C. 5
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'électrolyte est mis en oeuvre 10 avec une densité de courant allant de 0,1 à 10 A/dm<sup>2</sup>.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'électrolyte est mis en oeuvre 15 avec une densité de courant d'environ 4 A/dm<sup>2</sup>.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le temps de traitement pour le dépôt de nickel atteint 1 à 120 minutes, de préférence environ 10 minutes. 20
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'électrolyte est mis en oeuvre sans recirculation secondaire. 25

30

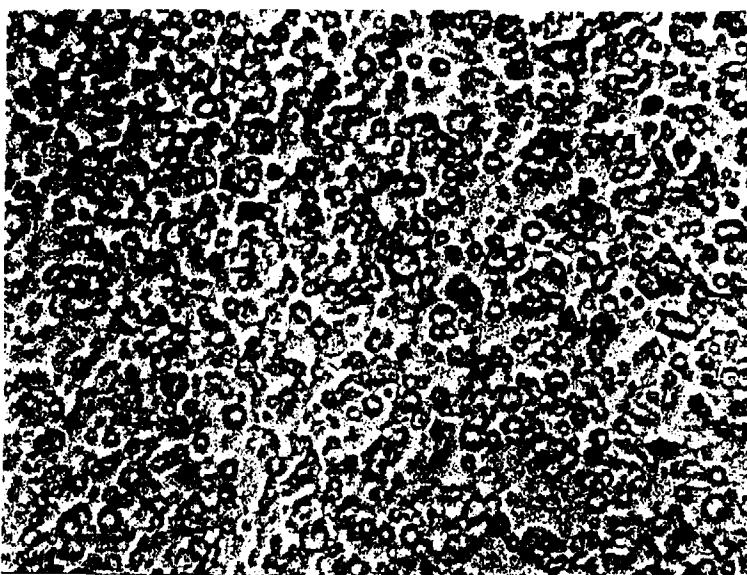
35

40

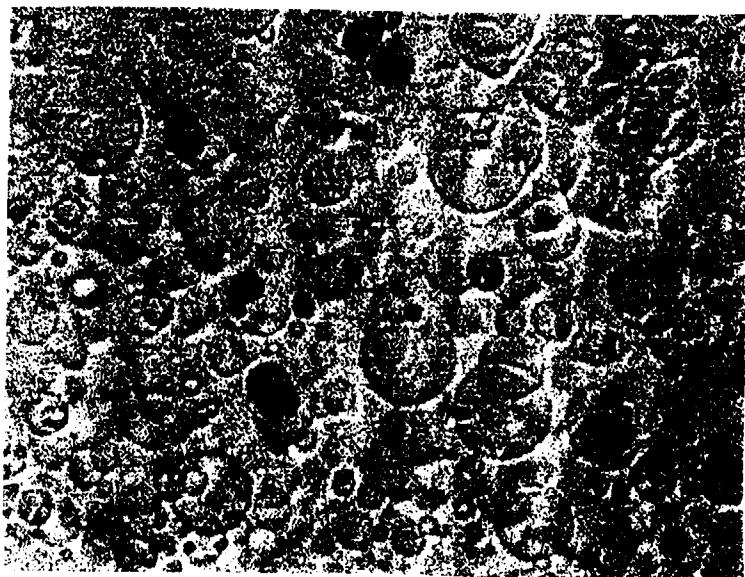
45

50

55



**Bild 1**



**Bild 2**