

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/100136 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25D 3/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05394
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Mai 2003 (23.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 23 622.4 28. Mai 2002 (28.05.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WALTER HILLEBRAND GMBH & CO. GALVANOTECHNIK [DE/DE]; Westerhaar 56-58, 58739 Wickede/Ruhr (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILLEBRAND, Ernst-Walter [DE/DE]; Am Brauk 19, 58739 Wickede/Ruhr (DE).
- (74) Anwälte: KÖNIG, Reimar usw.; Lohengrinstrasse 11, 40549 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ALKALINE ZINC-NICKEL BATH WITH INCREASED CURRENT EFFICIENCY

(54) Bezeichnung: ALKALISCHES ZINK-NICKELBAD MIT ERHÖHTER STROMAUSBEUTE

(57) Abstract: The invention concerns an electroplating bath as well as a method for cathode deposition of a zinc-nickel alloy coating. In accordance with the invention, the bath contains as complexing agent, at least a polyethylenamine. Through addition of an arylsulphonate such as cumenesulphonate or xylenesulphonate, the solubility of the complexing agent is increased, or its local deposition is reduced at the cathode, thereby resulting in an increase in the density of usable current and of the current efficiency by deposition of homogeneous electroplating bath layers and reducing the required work duration.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein alkalisches Galvanisierungsbad sowie ein Verfahren zur kathodischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen, wobei das Bad ein oder mehrere Polyethylenamine als Komplexbildner enthält. Durch Zugabe eines Arylsulfonats wie etwa Cumolsulfonat oder Xylensulfonat wird die Löslichkeit des Komplexbildners erhöht, bzw. seine lokale Abscheidung an der Kathode vermindert. Hierdurch wird eine Erhöhung der anwendbaren Stromdichte und der Stromausbeute unter Abscheidung homogener Galvanisierungsschichten ermöglicht und die benötigte Arbeitsdauer verkürzt.



WO 03/100136 A2

### Alkalisches Zink-Nickelbad mit erhöhter Stromausbeute

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Zusammensetzung zum galvanischen Beschichten von Metallen durch Aufbringen von Zink-Nickelschichten im alkalischen Bad.

Zink-Nickelüberzüge finden bei metallischen Oberflächen zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften sowie zum Erreichen einer bestimmten Optik umfangreiche industrielle Anwendung:

Im Stand der Technik ist es bekannt, solche Überzüge mit sauren oder alkalischen Zink-Nickelbädern aufzubringen. Saure Zink-Nickel-Elektroplattierungsverfahren arbeiten mit Sulfatbädern, Chloridbädern, Acetat- oder Sulfamatbädern. Ein solches Bad ist in der japanischen Offenlegungsschrift 58-39236 beschrieben. Nachteilig bei derartigen sauren Bädern ist die starke Korrosionswirkung des Elektrolyts auf die galvanische Anlage.

Daher ist der Einsatz alkalischer Bäder, die außerdem eine homogenere Metallverteilung ermöglichen, in der Praxis inzwischen verbreitet. Ein solches Bad ist als Zink-Nickelbad in der US-Patentschrift 3 681 211 beschrieben. Dabei wird eine wässrige Zink-Nickel-Lösung beispielsweise mit NaOH auf einen pH-Wert zwischen 10 und 13 eingestellt. Zink- und Nickel liegen in derartigen Lösungen größtenteils als Hydroxide, bzw. Hydroxid-Niederschläge in der Lösung vor und müssen, besonders im Falle von Nickel, durch Zugabe von Komplexbildnern bei dem gegebenen pH-Wert in Lösung gehalten werden. Als bevorzugte Komplexbildner kommen Polyethylenamine zum Einsatz; insbesondere Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin (TEPA), Pentaethylenhexamin oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin (Quadrol L). Des Weiteren können Glanzstoffe zugegeben werden; neben den auch als Glanzstoffen wirkenden Polyethylenaminen wird N-Benzyl-nicotinat-betain (BN-Betain) als bevorzugter Glanzstoff eingesetzt.

Obwohl alkalische Zink-Nickelbäder die Ausbildung homogener Schutzschichten erlauben, sind sie mit dem erheblichen Nachteil behaftet, nur eine geringe kathodische Stromausbeute zu erlauben, die bei etwa 10-30 % liegt (siehe Abb. 1). Die gebräuchlichen kathodischen Stromdichten, die bei diesen Verfahren angewendet werden, liegen etwa im Bereich von 0,1 bis 8 A/dm<sup>2</sup>.

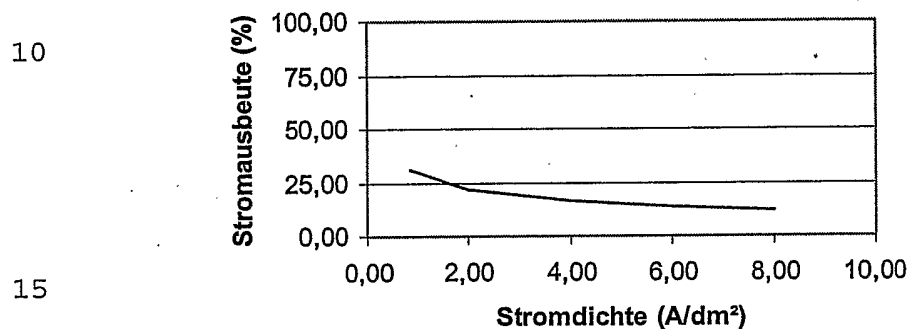


Abbildung :1 Stromausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte  
Ausbeute errechnet aus der Schichtdicke bei  
Hullzelleblechen, ohne Badbewegung abgeschlossen

Die Zeit für das Aufbringen einer Schicht von 8 µm Schichtdicke beträgt bei der in einem gebräuchlichen alkalischen Galvanisierungsbad, wie beispielsweise in der DE-198 48 467 A1 beschrieben, mit einer mittleren Stromdichte von 2,5 A/dm<sup>2</sup> etwa 40 min. Eine Erhöhung der Stromdichte ist bei alkalischen Galvanisierungsbädern nur begrenzt möglich, da die Qualität, insbesondere die Homogenität des Überzugs mit zunehmender Stromdichte rapide abnimmt.

Um befriedigende Galvanisierungsschichten zu gewährleisten, läßt sich daher die zur Abscheidung einer derartigen Legierungsschicht benötigte Arbeitszeit mit den im Stande der Technik bekannten Mitteln nicht verkürzen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahrensprinzip und eine Reaktionslösung zur galvanischen Zink-Nickel-Beschichtung bereitzustellen, die bei einer Erhöhung der Stromausbeute eine deutlich schnellere  
5 Abscheidung eines homogenen galvanischen Legierungsüberzugs ermöglicht.

Die Lösung des Problems wird erreicht durch ein Bad gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, die Stoffverwendung gemäß den Ansprüchen 9 und 11 und  
10 das Verfahren gemäß den Ansprüchen 14 und 15. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zu Grunde, daß die im Stande der Technik vorherrschenden Schwierigkeiten bei alkalischen Galvanisierbädern zur  
15 kathodischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen auf eine Abscheidung, insbesondere einer Ausölung des Polyethylenamins oder vergleichbarer Komplexbildner im Kathodenfilm zurückzuführen sind. Bei der Ausölung bildet sich ein Film auf der Kathodenoberfläche, der die weitere Abscheidung von Metall behindert. Durch die geringe Stromausbeute vor  
20 allem im hohen Stromdichtebereich tritt dieser Effekt bei hohen Stromdichten verstärkt auf und führt dann durch lokale, die weitere Metallabscheidung verhindernden Anlagerungen des Komplexbildners an die Kathode zur Ausbildung inhomogener galvanischer Schichten und damit zu unerwünschten Oberflächenstrukturen und einem verminderten Korrosionsschutz.

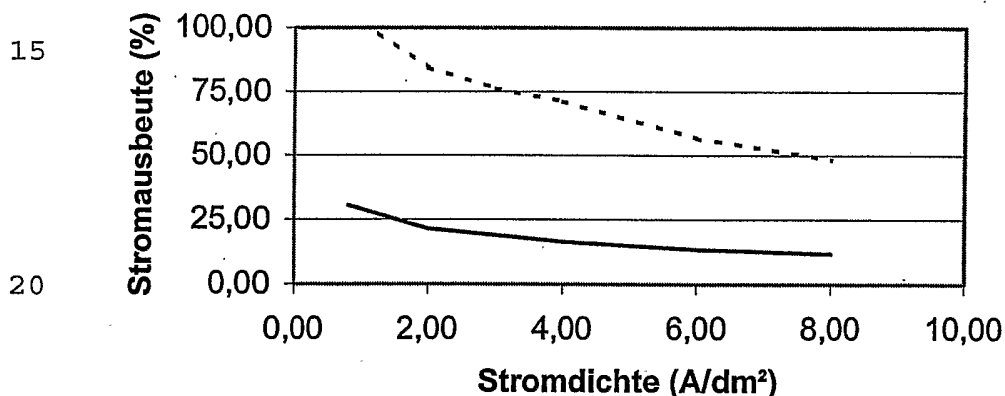
25 Erfindungsgemäß wird dieses Problem durch Verminderung der Abscheidung bzw. Ausölung des Polyethylenamins oder vergleichbarer Komplexbildner gelöst. Eine solche Verminderung lässt sich mit Hilfe von Lösungsvermittlern zwischen polaren und unpolaren Phasen erreichen.

30 Ein Weg zur Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre besteht darin, bei Bädern, die mindestens ein Polyethylenamin enthalten, einen Stoff zur Erhö-

hung der Löslichkeit des Polyethylenamins zuzusetzen. Besonders wirksame Stoffe zur Erreichung dieses Zwecks sind Substanzen mit polaren Gruppen wie beispielsweise Arylsulfonate.

- 5 Bevorzugt hierzu verwendete Arylsulfonate sind Cumolsulfonat und Xylensulfonat, die eine vergleichbare Wirkung besitzen.

10 Unter Verwendung von Cumolsulfonat oder Xylensulfonat lässt sich eine besonders effektive Verminderung der Ablagerung der Komplexbildner an der Kathode erreichen, was eine gesteigerte Stromausbeute von über 50% und in Folge eine deutliche Verkürzung der Beschichtungsdauer bei Ausbildung einer homogenen Schutzschicht erlaubt (siehe dazu Abb. 2).



25 Abb. 2: Stromausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte  
Durchgezogene Linie: Stand der Technik  
Strichlinie: erfindungsgemäß

30 Diese erfindungsgemäße Ausführungsform stellt ein besonders vorteilhaftes und weiteres überraschendes Ergebnis unter Verwendung bekannter Stoffe dar, die bislang zwar im Bereich galvanischer Beschichtung, jedoch für gänzlich andere Zwecke in anderen Bädern eingesetzt wurde. Insbesondere Cumolsulfonat findet im Stand der Technik, neben einer schwerpunktmäßi-

gen Verwendung in Lösungs- und Bleichmitteln, in sauren Galvanikbädern, insbesondere zur Phosphatierung Verwendung. Eine solche Verwendung ist in der Deutschen Offenlegungsschrift 199 56 383 A1 beschrieben.

- 5 Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Bad Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin (Quadrol L) als Polyethylenamine. Bei einer besonders bevorzugten Ausführung ist Diethylentriamin (DETA) oder Tetraethylenpentamin (TEPA) enthalten.

10

Vorteilhafte Konzentrationen an Cumolsulfonat oder Xylensulfonat liegen bei **0,1 bis 50 g/l**.

15

Bei weiteren vorteilhaften Ausführungsformen liegt die Zinkkonzentration bei 6-15 g/l. Die Nickelkonzentration richtet sich dabei nach der Zinkkonzentration und muß so beschaffen sein, daß eine Legierung von 12-15% Ni erhalten wird. Bevorzugte Konzentrationen der Polyethylenamine liegen bei **1-100 g/l**, vorteilhafte NaOH-Konzentrationen liegen bei 60-200 g/l. Tetraethylenpentamin wird vorzugsweise in einer Konzentration von **40 g/l** eingesetzt.

20

Das erfindungsgemäße Bad wird bevorzugt mit unlöslichen Nickelanoden betrieben. Weiterhin kann die Verwendung einer Ionenaustauschermembran vorteilhaft sein, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden und die Anode von dem Elektrolyten zu trennen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird folgendes Bad verwendet:

Zink:	13 g/l
NaOH:	120 g/l
30 Nickel:	1,8 g/l
TEPA:	40 g/l
BN-Betain:	0,1 g/l

Cumolsulf. 1,6 g/l

Badtemperatur: 32°C

Anoden: Nickel-Anoden

Kathodische Stromdichte: 2,1 A/dm<sup>2</sup>

5 Kathodische Stromausbeute: 60% (siehe hierzu auch Abb. 2)

Die Zugabe der Beschichtungsmetalle erfolgte durch Auflösen von Zinkoxid und Zugabe von Nickelsulfat. Unter Verwendung von Tetraethylenpentamin bei einer Cumolsulfonat-Konzentration von **1,6 g/l** wird eine Stromausbeute von 60% erreicht. Die Arbeitszeit zur Abscheidung einer 8 µm dicken Legierungsschicht beträgt dabei 20 min. Die ausgebildete Zink-Nickelschicht zeichnet sich durch eine homogene Nickelverteilung aus.

10

Patentansprüche:

1. Alkalisches Galvanisierungsbad zur kathodischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen unter Verwendung mindestens eines Polyethylenamins oder dergleichen, **gekennzeichnet durch** mindestens eine Substanz zur Erhöhung der Löslichkeit des Polyethylenamins im Bad.  
5
2. Alkalisches Galvanisierungsbad zur kathodischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen, aufweisend mindestens einen Komplexbildner, **gekennzeichnet durch** eine Substanz, die die Löslichkeit des Komplexbildners im Bad erhöht.  
10
3. Alkalisches Galvanisierungsbad zur kathodischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen unter Verwendung mindestens eines Polyethylenamins, **gekennzeichnet durch** ein Arylsulfonat.  
15
4. Alkalisches Galvanisierungsbad zur kathodischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen unter Verwendung mindestens eines Polyethylenamins, **gekennzeichnet durch** Cumolsulfonat oder Xylensulfonat.  
20
5. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentinamin oder Pentaethylenhexamin oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin.  
25
6. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von Tetraethylenpentinamin bei einer Konzentration von 1-100 g/l.  
30

7. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Cumolsulfonatkonzentration von 0,1 – 50 g/l.
- 5 8. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine NaOH-Konzentration von 60-200 g/l.
9. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die Verwendung einer Membran zur Abtrennung der Anode von dem Elektrolyten.
- 10 10. Verwendung eines Arylsulfonats zur Erhöhung der Löslichkeit mindestens eines in einem alkalischen Zink-Nickelbad enthaltenen Polyethylenamins.
- 15 11. Verwendung nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** Cumolsulfonat.
12. Verwendung eines Arylsulfonats zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickelschichten im alkalischen Bad, **gekennzeichnet durch** eine Erhöhung der anwendbaren Stromdichte oder der Stromausbeute.
- 20 13. Verwendung nach Anspruch 11, **gekennzeichnet durch** Cumolsulfonat und eine Stromausbeute von über 50%.
- 25 14. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, **gekennzeichnet durch** Cumolsulfonat und eine Stromausbeute von 60%.
- 30 15. Verfahren zum alkalischen Galvanisieren mit Zink-Nickel-Legierungsüberzügen unter Verwendung mindestens eines Polyethylenamins oder dergleichen, **gekennzeichnet durch** eine Verminderung der Ablagerung oder Auslösung des Polyethylenamins.

16. Verfahren zum alkalischen Galvanisieren mit Zink-Nickel-Legierungsüberzügen unter Verwendung mindestens eines Polyethylenamins oder dergleichen, **gekennzeichnet durch** Erhöhung der Löslichkeit des Polyethylenamins.