

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4716568号
(P4716568)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C 2 5 D 17/00 | (2006.01) | C 2 5 D 17/00 | H |
| C 2 5 D 17/10 | (2006.01) | C 2 5 D 17/10 | I O I A |

請求項の数 4 (全 5 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2000-562585 (P2000-562585) | (73) 特許権者 | 501041573 |
| (86) (22) 出願日 | 平成11年7月29日 (1999.7.29) | | ヴァルター ヒレブランド ゲーエムペー |
| (65) 公表番号 | 特表2002-521572 (P2002-521572A) | | ハー ウント コー. ガルヴァノテヒニ |
| (43) 公表日 | 平成14年7月16日 (2002.7.16) | | ーク |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP1999/005443 | | ドイツ連邦共和国 D-58739 ヴィ |
| (87) 国際公開番号 | W02000/006807 | | ツケデ ヴェスターハール 56-58 |
| (87) 国際公開日 | 平成12年2月10日 (2000.2.10) | (74) 代理人 | 100080816 |
| 審査請求日 | 平成17年8月26日 (2005.8.26) | | 弁理士 加藤 朝道 |
| 審判番号 | 不服2008-3744 (P2008-3744/J1) | (74) 代理人 | 100098648 |
| 審判請求日 | 平成20年2月18日 (2008.2.18) | | 弁理士 内田 潔人 |
| (31) 優先権主張番号 | 198 34 353.1 | (72) 発明者 | ヒレブランド、エルンスト-ヴァルター |
| (32) 優先日 | 平成10年7月30日 (1998.7.30) | | ドイツ連邦共和国 D-58739 ヴィ |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | ツケデ アム ブラウク 19 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛-ニッケル浴用アルカリ性めっき浴槽

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛 - ニッケル皮膜電着用の、アノード(2)及びカソード(3)を有するアルカリ性めっき浴槽(1)において、

該アノード(2)は、イオン交換膜(6)によりアルカリ性電解質(めっき浴)から隔離されている、

ことを特徴とするめっき浴槽。

【請求項 2】

前記アノード(2)は、ペルフルオロ陽イオン交換膜(6)により前記アルカリ性めっき浴(4)から隔離されている、

ことを特徴とする請求項1に記載のめっき浴槽。

【請求項 3】

硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、アミドスルホン酸及び/又はフォスホン酸を陽極液(5)として含む、

ことを特徴とする請求項1又は2に記載のめっき浴槽。

【請求項 4】

前記アノードは白金めっきしたチタン製アノードであることを特徴とする請求項1~3の一に記載のめっき浴槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、亜鉛 - ニッケル皮膜電着用の、アノード、カソード及びアルカリ性電解質（めっき浴）を有するめっき浴槽ないし電解槽（Galvanikbad）に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】

導電性材料をその耐食性を改善するために亜鉛 - ニッケル合金で被膜することが知られている。これを行うために従来の方法では、酸性電解質浴、例えば硫酸塩、塩化物、フルオロクロメート（Fluoropromat）[Fluorochromatの誤記]又はスルファメート電解質を含むめっき浴を利用していた。この方法の場合、亜鉛 - ニッケル合金を皮膜されるべき材料に一樣な厚さで皮膜するのは、制御するのに非常に手間がかかり、実用上殆んど実行不可能である。

10

【0003】

このため最近では、ドイツ特許公報37 12 511号で開示されたアルカリ性亜鉛 - ニッケルめっき浴が用いられる。このめっき浴は、例えば以下の組成を有する。

1 1.3g/l ZnO

4.1g/l NiSO₄ · 6H₂O

1 20g/l NaOH

5.1g/l ポリエチレンイミン

【0004】

めっき浴（ガルヴァニック浴）に含まれるアミン類は、ニッケルイオンのための錯体形成物（配位子）として用いられる。というのは、ニッケルイオンは錯体を形成しないとアルカリ溶液中では溶解しないからである。めっき浴の組成は、製造者毎にそれぞれ異なる。

20

【0005】

めっき浴（電解めっき浴）は普通非溶解性のニッケル製アノードを用いて処理操作される。亜鉛濃度は、亜鉛を添加することにより、ニッケル濃度は、ニッケル溶液（例えば硫酸ニッケル溶液）を添加することにより一定に保たれる。

【0006】

しかし、これらのめっき浴は、数時間の処理後、本来の青紫色から褐色に変色（退色）する。数日ないし数週間後には、この変色（退色）の度合いは深まり、めっき浴が二相（層）に分離するのが認められ、上層の相は暗褐色になっている。この相（上層）は、素地材料の被覆を著しく妨げ、例えば皮膜の厚さが不均一になったり、小泡ができたりする。従って、めっき浴を絶えず浄化すること、すなわち上記の層を絶えずすくい取ることが必要不可欠である。しかしこれには時間及び費用がかかる。

30

【0007】

そのほかに、数週間の処理後、シアン化物がめっき浴内で検出されうる。シアン化物で汚染されるため定期的めっき浴を新しいものと入れ替える必要があり、めっき浴の操作費用に著しい影響を及ぼす特別な廃液処理も必要となる。このことは、廃液がその有機物濃度が非常に高い場合及びそのCOD値が凡そ15,000~20,000mg/lでありシアン化物の除去が困難になる場合は、一層ひどくなる。そのため法定の廃液値（ニッケル0.5ppm及び亜鉛2ppm）への適合は、化学品を大量に添加することによってのみようやく可能となる。

40

【0008】

第二の相（層）の形成は、アルカリ溶液中でニッケル製アノードの近傍でニトリル（シアン化物も含む）への化学変化を受けるアミンの反応が原因である。アミンの分解に基づき、めっき浴には絶えず新たに錯体形成物（配位子）を添加しなければならず、操作費用は頂点に達する。

【0009】

ニッケル製アノード以外のアノードは、使用することができない。なぜならそれらはアルカリ性電解質（めっき浴）中で溶解し、同様に皮膜の質に悪影響を及ぼすからである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

50

上述の問題を背景として、本発明は、高品質の亜鉛 - ニッケル皮膜を費用上も有利に提供するアルカリ性亜鉛 - ニッケル浴用めっき浴槽ないし電解槽を創製することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために、本発明は、アノードをイオン交換膜によりアルカリ性電解液（めっき浴）から隔離することを提案する。

【0012】

この隔離により、ニッケル製アノード近傍でのアミンの反応が避けられ、その結果、廃棄物除去問題を引き起こしあるいはめっき浴の第二の相（層）に反応生成物を析出させ、そして亜鉛 - ニッケル皮膜の質に悪影響を及ぼす不所望の副反応を進行させない。この層の費用のかかる（反応生成物の）すくい取り並びにめっき浴の更新は、本発明によって不必要になる。更に、皮膜の質の著しい改善を認めることができる。

10

【0013】

【発明の実施の形態】

とりわけ有利な実施形態として、ペルフルオロポリマ（フッ素化ポリマ）からなる陽イオン交換膜を使用することが判明した。というのは、このポリマは、電気抵抗は無視できるほどに小さいが、化学的及び機械的耐性（強度）は大きいからである。

【0014】

さらに、シアン化物による廃液の汚染も起きず、そのため廃液の浄化作業全体も著しく簡素化される。そのほかに、錯体形成物（配位子）を含む電解質（液）の補充も不必要となる。というのは、錯体形成物は、もはや分解されず、めっき浴内でのその濃度がほぼ一定に保たれるからである。従って、この構成は費用面でも著しく有利になる。

20

【0015】

亜鉛 - ニッケル浴は、本発明によれば、陰極液として機能する。陽極液としては、例えば硫酸又はリン酸を使用することができる。アノードの材料（素材）としては、本発明のめっき槽においては、例えば白金めっきしたチタン製アノードのような通常のアノードが対象となる。というのは、このアノードは、アルカリ性亜鉛 - ニッケル浴にはもはや晒されていないからである。

【0016】

【実施例】

本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

30

【0017】

図1には、アノード2及び被覆されるべき素地材料に関わるカソード3を有するガルヴァニックめっき浴槽1が記載されている。カソードを取り囲む陰極液4は、アルカリ性であり、既知の組成の亜鉛 - ニッケルガルヴァニック浴（ニッケルイオンのための錯体形成物（配位子）としてアミンを含む）からなる。アノード2を取り囲む陽極液5は、例えば硫酸又はリン酸からなる。陽極液5及び陰極液4は、ペルフルオロ陽イオン交換膜6によって相互に隔離されている。この膜6は、めっき浴を貫通する電気の流れを阻害しないが、陰極液4、とりわけその中に含まれるアミンがアノード2と接触するのを妨げ、そのため本明細書の冒頭で詳細に述べた反応がその不利な作用を含めて阻止される。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のめっき浴槽の模式的構造。

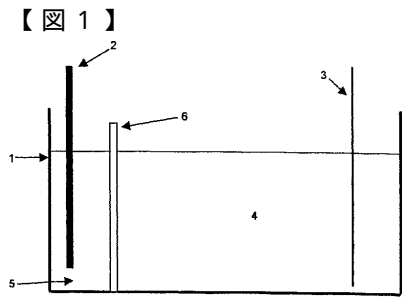


Fig. 1

フロントページの続き

合議体

審判長 藤原 敬士

審判官 川端 修

審判官 鈴木 正紀

- (56)参考文献 特開平4 - 259393 (JP, A)
米国特許第4469564 (US, A)
特開平5 - 9776 (JP, A)
特開平2 - 175894 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D17/00

C25D17/10