



(11) **EP 3 712 302 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.09.2023 Patentblatt 2023/38

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25D 3/12 ^(2006.01) **C25D 3/16** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20161027.6**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25D 3/12; C25D 3/16

(22) Anmeldetag: **04.03.2020**

(54) **ZUSAMMENSETZUNG ZUR ELEKTROLYTISCHEN VERNICKELUNG UND VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN VERNICKELUNG MIT EINER SOLCHEN ZUSAMMENSETZUNG**

ELECTROLYTIC NICKEL PLATING COMPOSITION AND ELECTROLYTIC NICKEL PLATING METHOD USING THE SAME COMPOSITION

COMPOSITION DE NICKELAGE ÉLECTROLYTIQUE ET PROCÉDÉ DE NICKELAGE ÉLECTROLYTIQUE À L'AIDE D'UNE TELLE COMPOSITION

(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

(30) Priorität: **22.03.2019 DE 102019107416**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.2020 Patentblatt 2020/39

(73) Patentinhaber: **RIAG Oberflächentechnik AG 9545 Wängi (CH)**

(72) Erfinder: **Egli, André 6010 Kriens (CH)**

(74) Vertreter: **Moser Götze & Partner Patentanwälte mbB Paul-Klinger-Strasse 9 45127 Essen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 107 829 114 CN-A- 109 137 008
GB-A- 892 904 KR-B1- 100 971 555
US-A- 4 104 137 US-A- 4 129 482

EP 3 712 302 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie ein Verfahren zur elektrolytischen Vernickelung gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 5.

[0002] Klassische Nickelbäder bestehen aus einem Gemisch aus Nickelsulfat, Nickelchlorid, Na-Saccharin oder -Alkylsulfonat (sogenannten primären Glanzträgern), sekundären Glanzträgern, welche im Allgemeinen eine Alkingruppe als Funktionalität aufweisen, sowie Borsäure als sogenanntes Leitsalz beziehungsweise Puffersubstanz. Der Anwendungsbereich solcher Nickelbäder liegt in einem pH-Bereich von 3,5 bis 4,8.

[0003] Aufgrund immer wiederkehrender Bedenken bezüglich der mutagenen Eigenschaften von Borsäure bei entsprechend hoher Exposition sowie durch die starke Einschränkung mittels Gesetzgebung (vgl. CLP Verordnung 1272/2008/EG; SVHC-Kandidatenliste nach Art. 57 bzw. 59 REACH Verordnung), werden vermehrt borsäurefreie Zusammensetzungen zur elektrolytischen Vernickelung angeboten und verwendet. Diese Zusammensetzungen haben jedoch im Allgemeinen den Nachteil, dass die daraus abgeschiedenen Nickelschichten weniger glänzend und insbesondere weniger eingeebnet sind.

[0004] GB 244,167 A offenbart die Verwendung einer geringen Menge Hydrochinon als Reduktionsmittel von Eisen, welches als Verunreinigung der Anoden vorliegt und zu Porenbildung in der Nickelschicht führt.

[0005] DE 865 695 B offenbart die Verwendung von phenolischen Verbindungen als Glanzbildner in Nickelbädern mit hohen Fluoridkonzentrationen.

[0006] Aus der EP 3 431 634 A1 ist eine Zusammensetzung bekannt, welche als Puffersubstanz 2-Phenyl-5-benzimidazolsulfonsäure, Salze davon oder Mischungen davon umfasst.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zur elektrolytischen Vernickelung bereitzustellen, welche Eigenschaften der auf dem Substrat erzeugten Nickelschicht ermöglicht, die gleich oder besser sind als solche, die mit einer borsäurehaltigen Zusammensetzung erreicht werden können. Zudem liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein entsprechendes Verfahren zur elektrolytischen Vernickelung unter Verwendung einer solchen Zusammensetzung bereitzustellen.

[0008] Diese Aufgabe wird durch eine Zusammensetzung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur elektrolytischen Vernickelung mit den Merkmalen des Anspruchs 5 gelöst. In den abhängigen Ansprüchen 2 bis 4 sind vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung angegeben.

[0009] Erfindungsgemäß wird eine verbesserte Zusammensetzung zur elektrolytischen Vernickelung dadurch geschaffen, dass diese eine oder mehrere Nickelionenquellen und eine Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung, vorzugsweise eine Hydrochinonverbindung, oder deren Salze oder Mischungen davon umfasst.

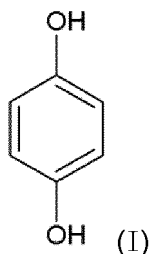
[0010] Hiermit werden ohne Borsäure sehr gute Nickelschichten mit vergleichbarer Einebnung, vergleichbarem Glanzgrad und vergleichbarer Porenfreiheit erhalten.

[0011] Eine Zusammensetzung zur elektrolytischen Vernickelung im Rahmen dieser Erfindung bedeutet ein Nickelbad, welches zur galvanischen Abscheidung einer Nickelschicht auf einem Substrat verwendet wird, wobei die Nickelionenquelle Nickelsulfat, Nickelchlorid und/oder Nickelsulfamat ist.

[0012] Die Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung weist vorzugsweise einen pK_s -Wert zwischen 6,5 und 12,5 auf.

[0013] Eine Mono-Hydroxybenzolverbindung ist erfindungsgemäß 4-Phenolsulfonsäure, eine Di-Hydroxybenzolverbindung ist Brenzcatechin, Resorcin oder Hydrochinon.

[0014] Aus der Reihe der Di-Hydroxybenzolverbindungen ist Hydrochinon (I) oder dessen Salze ganz besonders bevorzugt.



[0015] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Zusammensetzung eine zusätzliche Sulfoxylationenquelle und eine zusätzliche Carboxylationenquelle umfasst.

[0016] Die zusätzliche Sulfoxylationenquelle beziehungsweise die zusätzliche Carboxylationenquelle wird als schwacher Komplexbildner verwendet und dient zusammen mit der Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung als Puffersubstanz. Die Sulfoxylationenquelle beziehungsweise die Carboxylationenquelle weist ebenfalls einen pK_s -Wert im Bereich von 6,5 bis 12,5 und/oder <3 auf.

[0017] Hierdurch kann ein pH-Wert der Zusammensetzung von 3 bis 9 erreicht werden. Werden Sulfoxylationen beziehungsweise Carboxylationen eingesetzt, die pK_s -Werte zwischen 3 und 6,5 besitzen, so dürfen diese eine Konzentration von mehr als 1 g/l nicht überschreiten.

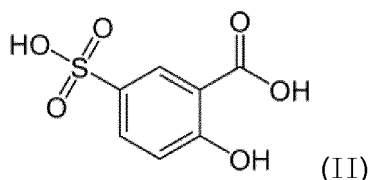
[0018] Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird in Verbindung mit Ni^{2+} -Ionen die Ausbildung eines neuen Pufferbereichs ermöglicht, welcher zwischen dem Arbeitsbereich der Zusammensetzung und dem Bereich, in welchem Nickel-Hydrolyse einsetzt, also vorwiegend in einem pH-Bereich zwischen 3 und 7, vorzugsweise 5 bis 7, liegt.

[0019] Es wird angenommen, dass - analog zur Borsäure - die Ni^{2+} -Ionen nicht koordinativ gesättigt werden und damit für die acetylenartigen Glanzträger zugänglich bleiben. Diese Zugänglichkeit ist Voraussetzung dafür, dass die Glanzträger als Elektronenmangel-Verbindungen ihre π -Rückbindungs-Eigenschaften entfalten können und so Übergangszustände tiefer Oxidationsstufen von Nickel stabilisieren können, was mit zur Inhibition der Elektrokristallisation und der damit verbundenen Einebnung führt.

[0020] Die Einebnungsleistung der Zusammensetzung ist vergleichbar mit derjenigen der Borsäure. Zudem ist der Glanzgrad der erzielbaren Nickelschicht vergleichbar mit demjenigen der Borsäure.

[0021] Auch eine Porenfreiheit der hergestellten Nickelschichten wird mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weitestgehend ermöglicht. Sogenannte Anbrennungen im hohen Stromdichtebereich aufgrund von Wasserstoff- und Nickelhydroxid-Bildung werden vermieden.

[0022] Erfindungsgemäß ist die zusätzliche Sulfoxylationen- und Carboxylationenquelle 5-Sulfosalicylsäure (Formel II).



[0023] Es wird angenommen, dass bei pH-Werten von 3 bis 5 keine oder eine nur sehr geringfügige Reaktion zwischen 5-Sulfosalicylsäure (pK_1 2,75, pK_2 12,38) und Ni^{2+} -Ionen stattfindet. Die 5-Sulfosalicylsäure bevorzugt nach Deprotonierung die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke, welche so stark ausgebildet ist, dass eine Komplexbildung mit divalentem Nickel erst oberhalb von einem pH-Wert von 5,5 signifikant wird. Dieses Verhalten ist praktisch identisch mit demjenigen zwischen Ni^{2+} -Ionen und Borsäure beziehungsweise Borat.

[0024] Besonders vorteilhaft ist also eine Zusammensetzung, die Hydrochinon und 5-Sulfosalicylsäure umfasst.

[0025] In vorteilhafter Weise liegt die Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung, vorzugsweise das Hydrochinon, oder deren Salze oder Mischungen davon in Mengen von 5-30 g/l, vorzugsweise 10-20 g/l, vorzugsweise 15 g/l, vor.

[0026] In vorteilhafter Weise liegt die 5-Sulfosalicylsäure in Mengen von 5-40 g/l, vorzugsweise 5-25 g/l, vorzugsweise 10 g/l vor.

[0027] Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren zur elektrolytischen Vernickelung auf einem Substrat:

- das Bereitstellen des Substrats;
- das Kontaktieren des Substrats mit einer der vorgenannten Zusammensetzungen; und
- das Anlegen eines elektrischen Stroms an die Zusammensetzung und das Substrat.

[0028] Hierdurch wird eine Nickelschicht auf dem Substrat abgeschieden, welche die oben beschriebenen Eigenschaften aufweist.

[0029] Vorzugsweise weist hierzu der angelegte elektrische Strom eine Stärke von 0,5 bis 4 A, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 A, vorzugsweise 3 A, auf.

[0030] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

[0031] Um die Einebnungsleistung zu beurteilen, werden handelsübliche Messingbleche (Hullzellebleche, Fa. Ossian) mittels elektrolytischer Vernickelung beschichtet und anschließend am unteren Rand für 10 Minuten mit einer 40°C warmen wässrigen Lösung, welche Natriumperoxodisulfat in einer Menge von 200 g/l enthält, angeätzt.

[0032] Zur Herstellung der Zusammensetzung werden in einem 2 l Becherglas (der Fa. VWR) 1000 ml vollentsalztes Wasser vorgelegt und auf 55 °C temperiert. Unter Rühren werden die folgenden Verbindungen hinzugeben: Grundsubstanzen:

Nickelsulfat Hexahydrat	200 g/l
Nickelchlorid Hexahydrat	60 g/l

EP 3 712 302 B1

(fortgesetzt)

Natriumsaccharinat Dihydrat	3.2 g/l
Natriumallylsulfonat	2.8 g/l
1-(3-Sulfopropyl)-pyridinium-betain 35%	100 ppm
Propargylalkohol	4 ppm
Natriumlaurylsulfat	1 g/l

Erfindungsgemäße Zugaben:

Beispiel 1

[0033]

Hydrochinon	15 g/l
5-Sulfosalicylsäure	10 g/l

[0034] Die Lösung wird auf 1500 ml mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt.

[0035] Die pH-Wert Bestimmung erfolgt elektrochemisch mittels pH-Messkette an einem pH-Meter (Metrohm 744 pH-Meter). Das Gerät wird mit entsprechenden kommerziellen Lösungen (CertiPUR Buffer Solution für die pH-Werte 1, 4 und 7 der Fa. Merck) vor der Messung kalibriert. Zur Strommessung wird ein kalibriertes Fluke 175 True RMS Multimeter verwendet. Der gemessene pH-Wert beträgt 5.

[0036] Als Anoden werden massive Anoden aus Nickelvollmaterial (1 cm Stärke) mit Umhüllungen verwendet.

[0037] Es werden handelsübliche Messingbleche (Hullzellbleche, Fa. Ossian) nach üblicher Vorbehandlung (Entfettung, Spülen, Aktivieren, Spülen) mit 3 A für 780 min bei 55 °C beschichtet. Als Elektrolytbewegung wird ein Magnetrührkern mit 100 Umdrehungen pro Minute verwendet.

[0038] Nach der Beschichtung wird der pH-Wert des Elektrolyts ebenfalls mittels des oben beschriebenen Verfahrens gemessen. Der gemessene pH-Wert beträgt 5,1.

[0039] Im Rahmen der Untersuchung der Einebnungsleistung zeigte sich von 0.05 A/dm² bis an die obere Kante des Hullzellbleches eine homogene, hochglänzende Schicht, mit einer mindestens so guten Einebnung, wie das beim Vergleichsbeispiel mit Borsäure (45 g/l anstelle von Hydrochinon und 5-Sulfosalicylsäure) der Fall ist.

[0040] Die Kombination von Hydrochinon und 5-Sulfosalicylsäure wirkt sich also im hohen Stromdichtebereich stark inhibierend auf das Schichtwachstum aus, wobei eine äußerst homogene Schichtdickenverteilung erzielt wird, ohne dass dabei eine Wasserstoff-Entwicklung sichtbar ist.

Beispiel 2

[0041]

4-Phenolsulfonsäure, Na-Salz	40 g/l
5-Sulfosalicylsäure	5 g/l

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

[0042]

4-Phenolsulfonsäure, Na-Salz	40 g/l
Hydrochinon	10 g/l

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

[0043]

4-Phenolsulfonsäure, Na-Salz	40 g/l
Hydrochinonsulfonsäure, K-Salz	10 g/l

[0044] Die Beispiele 2 bis 4 werden analog Beispiel 1 durchgeführt und bewertet. Allen Beispielen ist gemeinsam, dass sie hochglänzende, hocheinebnende und duktile Schichten erzeugen.

[0045] Des Weiteren kann bereits bei alleiniger Verwendung der 4-Phenolsulfonsäure eine entsprechende Schicht erzeugt werden, die allen Anforderungen einer Schicht eines Glanznickelbades entspricht mit der Ausnahme einer geringen, in der Praxis meist nicht relevanten Anbrennung im hohen Stromdichtebereich. Diese Beschränkung bei hohen Stromdichten kann sehr effizient mit der Zugabe der in den Beispielen angegebenen Zweitsubstanzen korrigiert werden, womit der anwendbare Stromdichtebereich deutlich größer als bei entsprechenden Borsäure-Verfahren wird unter Beibehaltung aller sonstigen Aspekte einer Glanznickelschicht.

[0046] Es wird angenommen, dass diese Erweiterung des Stromdichtebereichs maßgeblich den komplexierenden Eigenschaften der zusätzlich eingebrachten, phenolischen Verbindungen zu verdanken ist, welche genau im pH-Bereich der Nickelhydroxid-Bildung wirksam sind.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur elektrolytischen Vernickelung, welche eine oder mehrere Nickelionenquellen in Form von Nickelsulfat, Nickelchlorid und/oder Nickelsulfamat, eine Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung oder deren Salze oder Mischungen davon als Komplexbildner in einer Menge größer als 5 g/L und 5-Sulfosalicylsäure als eine zusätzliche Sulfoxylationen- und Carboxylationenquelle umfasst, wobei die Zusammensetzung als Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung 4-Phenolsulfonsäure oder Hydrochinon, Brenzcatechin oder Resorcin enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mono- oder Di-Hydroxybenzolverbindung, vorzugsweise das Hydrochinon, oder deren Salze oder Mischungen davon in Mengen von 5-30 g/l, vorzugsweise 10-20 g/l, vorzugsweise 15 g/l, vorliegen.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die 5-Sulfosalicylsäure in Mengen von 2-40 g/l, vorzugsweise 5-25 g/l, vorzugsweise 10 g/l vorliegt.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese einen pH-Wert von 3 bis 7 aufweist.
5. Verfahren zur elektrolytischen Vernickelung auf einem Substrat, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses umfasst:
 - Bereitstellen des Substrats;
 - Kontaktieren des Substrats mit einer Zusammensetzung zur elektrolytischen Vernickelung nach einem der Ansprüche 1 bis 4; und
 - Anlegen eines elektrischen Stroms an die Zusammensetzung zur elektrolytischen Vernickelung und das Substrat.

Claims

1. A composition for electrolytic nickel plating comprising one or more sources of nickel ions in the form of nickel sulfate, nickel chloride and/or nickel sulfamate, a mono- or dihydroxybenzene compound or the salts or mixtures thereof as a complexing agent in a quantity greater than 5 g/L and 5 sulfosalicylic acid as an additional source of sulfoxylate and carboxylate ions, wherein the composition contains 4 phenolsulfonic acid or hydroquinone, pyrocatechol or resorcinol as the mono- or dihydroxybenzene compound.
2. The composition according to Claim 1, **characterised in that** the mono- or dihydroxybenzene compound, preferably the hydroquinone, or the salts or mixtures thereof, is present in quantities of 5-30 g/l, preferably 10-20 g/l, preferably 15 g/l.

3. The composition according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the 5-sulfosalicylic acid is present in quantities of 2-40 g/l, preferably 5-25 g/l, preferably 10 g/l.
4. The composition according to any one of the preceding claims, **characterised in that** it has a pH of 3 to 7.
5. A method for electrolytic nickel plating on a substrate, **characterised in that** it comprises:
 - providing the substrate;
 - contacting the substrate with a composition for electrolytic nickel plating according to any one of Claims 1 to 4; and
 - applying an electrical current to the composition for electrolytic nickel plating and the substrate.

Revendications

1. Composition destinée au nickelage électrolytique, laquelle composition comprend une ou plusieurs sources d'ions nickel sous la forme de sulfate de nickel, de chlorure de nickel et/ou de sulfamate de nickel, un composé mono- ou di-hydroxybenzène ou des sels ou mélanges de celui-ci comme agents complexants dans une quantité supérieure à 5 g/l et de l'acide 5-sulfosalicylique comme source supplémentaire de sulfoxylation et de carboxylation, la composition contenant comme composé mono- ou di-hydroxybenzène de l'acide 4-phénolsulfonique ou de l'hydroquinone, de la pyrocatechine ou du résorcinol.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le composé mono- ou di-hydroxybenzénique, de préférence de l'hydroquinone, ou des sels ou mélanges de celui-ci, est présent dans des quantités comprises entre 5 et 30 g/l, de préférence entre 10 et 20 g/l, de préférence de 15 g/l.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'acide 5-sulfosalicylique est présent dans des quantités comprises entre 2 et 40 g/l, de préférence entre 5 et 25 g/l, de préférence de 10 g/l.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle a un pH** compris entre 3 à 7.
5. Procédé de nickelage électrolytique sur un substrat, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes:
 - fournir le substrat;
 - mettre le substrat en contact avec une composition de nickelage électrolytique selon l'une des revendications 1 à 4; et
 - appliquer un courant électrique à la composition de nickelage électrolytique et au substrat.

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

- GB 244167 A [0004]
- DE 865695 B [0005]
- EP 3431634 A1 [0006]