

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6469860号
(P6469860)

(45) 発行日 平成31年2月13日(2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日(2019.1.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 5 D 3/22	(2006.01)	C 2 5 D 3/22	
C 2 5 D 3/56	(2006.01)	C 2 5 D 3/56	Z
C O 7 C 333/18	(2006.01)	C O 7 C 333/18	

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-522862 (P2017-522862)	(73) 特許権者	300081877
(86) (22) 出願日	平成27年10月19日(2015.10.19)		アトテック・ドイチュラント・ゲゼルシヤ
(65) 公表番号	特表2017-538032 (P2017-538032A)		フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ
(43) 公表日	平成29年12月21日(2017.12.21)		ング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/074150		A t o t e c h D e u t s c h l a n d
(87) 国際公開番号	W02016/066467		G m b H
(87) 国際公開日	平成28年5月6日(2016.5.6)		ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス
審査請求日	平成30年1月24日(2018.1.24)		シュトラッセ 20
(31) 優先権主張番号	14190510.9		E r a s m u s s t r a s s e 2 0,
(32) 優先日	平成26年10月27日(2014.10.27)		D - 1 0 5 5 3 B e r l i n , G e r
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		m a n y
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸性亜鉛および亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物ならびに電気めっき法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛イオン源、塩化物イオン源を含み、かつ2から6.5までの範囲のpH値を有する酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物において、
該酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、さらに、式(I)



[式中、

R¹およびR²は、独立して、水素、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、およびtert-ブチルからなる群から選択され、

R³は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンおよびヘキシレンからなる群から選択され、

R⁴は、水素、およびカチオンからなる群から選択される]

によって示される、少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩を含み、

かつポリアルキレングリコール、ならびに亜鉛イオンおよびニッケルイオン以外の合金金属は含まず、

前記酸性亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、さらにニッケルイオン源を含み、

ここで、少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩の濃度は、0.5mg/lから100mg/lまでの範囲であり、かつ

ここで、亜鉛イオンの濃度は、5g/lから100g/lまでの範囲である、

ことを特徴とする、前記酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩の濃度は、1 mg / l から 50 mg / l までの範囲である、請求項 1 に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 3】

前記酸性亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、さらに少なくとも 1 つの芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドを含む、請求項 1 または 2 に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドは、安息香酸、フタル酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1 - ナフタレンカルボン酸、1, 3 - ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、その位置異性体誘導体、前記のものナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、ならびにメチルエステル、エチルエステルおよびプロピルエステルからなる群から選択される、請求項 3 に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドの濃度は、0.1 g / l から 20 g / l までの範囲である、請求項 3 または 4 に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 6】

亜鉛イオンの濃度は、10 g / l から 100 g / l までの範囲である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 7】

塩化物イオンの濃度は、70 g / l から 250 g / l までの範囲である、請求項 1 に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 8】

ニッケルイオンの濃度は、5 g / l から 100 g / l までの範囲である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の酸性亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 9】

さらに、脂肪族アミン、ポリ - (アルキレンイミン)、非芳香族ポリカルボン酸、非芳香族ヒドロキシカルボン酸、および前記のもの混合物から選択されるニッケルイオンの錯化剤を含む、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の酸性亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 10】

前記ニッケルイオンの錯化剤の濃度は、0.1 g / l から 150 g / l までの範囲である、請求項 9 に記載の酸性亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物。

【請求項 11】

亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金を電気めっきするための方法であって、以下の工程
 (i) 金属表面を陰極として有する基材を準備する工程、
 (i i) 前記基材と、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物とを接触させる工程、
 (i i i) 前記基材と少なくとも 1 つの陽極との間に電流を流し、それによって、改善された厚さ均一性を有する亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金層を前記基材上に析出させる工程
 をこの順序で含む、前記方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物の、改善された厚さ均一性を有する亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金層をめっきするための使用。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金を基材上に析出させるための、めっき浴組成物ならびに電気めっき法に関する。

【0002】

発明の背景

亜鉛および亜鉛合金めっきは、金属の基材、例えば鋳鉄基材および鋼基材の耐腐食性を向上させるための標準方法である。最も一般的な亜鉛合金は、亜鉛 - ニッケル合金である。前述の目的のために使用されるめっき浴組成物は、一般的に、酸性とアルカリ性の（シアン化物および非シアン化物）めっき浴組成物に分けられる。

10

【0003】

酸性亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物を使用するめっき法は、アルカリ性めっき浴組成物に勝るいくつかの利点を示しており、例えばより高い電流効率、めっきのより高い輝度、めっき速度、およびめっきされた基材のより低い水素脆化である（Modern Electroplating, M. Schlesinger, M. Paunovic, 4th Edition, John Wiley & Sons, 2000, 431 ページ）。

【0004】

酸性めっき浴組成物を使用する亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっき法の、アルカリ性めっき浴組成物に劣る欠点は、均一電着性（マクロスローイングパワー）の低下である。それゆえ、亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金のめっきの厚さは、局所電流密度への比較的高い依存性を示している。めっきの厚さは（同じく耐腐食性も）、局所電流密度が比較的低い基材領域では比較的小さく、局所電流密度が比較的高い基材領域では比較的大きい。酸性亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっき法の劣った均一電着性は、特に、複雑な形状を有する基材、例えばブレーキ・キャリパーをめっきする場合、ならびにノまたはラックめっき法およびバレルめっき法を使用する場合に問題である。

20

【0005】

米国特許出願公開第2003/0085130号明細書（US2003/0085130A1）は、亜鉛 - ニッケル電解液および亜鉛 - ニッケル合金を析出させるための方法を開示しており、ここで、使用に適した電流密度範囲は、芳香族カルボン酸または脂肪族カルボン酸またはそれらの誘導体を添加することによって拡大する。

30

【0006】

米国特許第6,143,160号明細書（US6,143,160A）は、酸性塩化物系亜鉛電気めっき浴のマクロスローイングパワーを改善するための方法を開示している。この効果を得るために、オルト位置にカルボキシル基を含む芳香族炭化水素の形態の添加物が使用される。好ましくは、添加物は、電子吸引基、例えばハロゲン化物、スルホン酸、トリフルオロメチル、シアノおよびアミノ基も含む。

【0007】

欧州特許出願公開第0545089号明細書（EP0545089A2）は、ポリ - （N - ビニル - 2 - ピロリドン）および少なくとも1つの硫黄含有化合物の混合物を含む酸性亜鉛または亜鉛合金めっき浴のための添加組成物を開示しており、これは、低い電流密度で、輝度と延性の高い亜鉛および亜鉛合金層の析出を可能にする。

40

【0008】

発明の課題

本発明の課題は、特に、複雑な形状を有する基材にめっきする場合、ならびにノまたはラックめっき法およびバレルめっき法の適用において、低い局所電流密度で、改善されためっき挙動、およびそれゆえ、改善されためっきの厚さ均一性を有する、酸性めっき浴組成物、ならびに前述の酸性めっき浴組成物を使用する電気めっき法を提供することである

50

。

【0009】

発明の概要

本課題は、亜鉛イオン源、塩化物イオン源を含み、かつ2から6.5までの範囲のpH値を有する酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物において、酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物が、さらに少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩を含むことを特徴とする、酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物によって解決される。

【0010】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール、ならびに亜鉛およびニッケル以外の合金金属を含まない。

10

【0011】

酸性亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、さらに、亜鉛-ニッケル合金を析出させる場合、ニッケルイオン源を含む。

【0012】

酸性亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物の、少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩の濃度は、0.5mg/lから100mg/lまでの範囲である。

【0013】

酸性亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物の亜鉛イオンの濃度は、5g/lから100g/lまでの範囲である。

20

【0014】

本課題は、さらに、前述の酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物を使用して、亜鉛または亜鉛合金を基材上に析出させるための電気めっき法によって解決される。

【0015】

亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっきは、本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物の改善された均一電着性および被覆力によって、厚さ均一性および基材被覆率に関して、低い局所電流密度で改善されためっき挙動を有する。

【0016】

発明の詳細な説明

本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、亜鉛イオン源、塩化物イオン源を含み、それに加えて、酸性亜鉛-ニッケル合金めっき浴の場合、ニッケルイオン源を含む。

30

【0017】

前述の酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、好ましくは、水性組成物である。

【0018】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物のpH値は、2から6.5までの範囲であり、好ましくは3から6までの範囲であり、好ましくは4から6までの範囲である。

40

【0019】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールを含まない。

【0020】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、亜鉛およびニッケル以外の合金元素を含まない。

【0021】

好適な亜鉛イオン源は、 ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $ZnCO_3$ 、 $Zn(SO_3NH_2)_2$ 、酢酸亜鉛、メタンサルホン酸亜鉛、および前述のものの混合物を

50

含む。亜鉛イオンの濃度は、5 g / l から 100 g / l までの範囲、好ましくは 10 g / l から 100 g / l までの範囲、より好ましくは 10 g / l から 50 g / l までの範囲である。

【0022】

好適な任意のニッケルイオン源は、 NiCl_2 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 、酢酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケル、および前述のものの混合物を含む。任意のニッケルイオンの濃度は、5 g / l から 100 g / l までの範囲、好ましくは 7.5 g / l から 80 g / l までの範囲、より好ましくは 10 g / l から 40 g / l までの範囲である。

【0023】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、さらに塩化物イオン源を含む（「塩化物浴」）。

【0024】

ZnCl_2 が亜鉛イオン源の場合の塩化物イオンの濃度は、十分に高くない。それゆえ、さらなる塩化物イオンを、酸性亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物に添加する必要がある。

【0025】

好適な塩化物イオン源は、塩酸塩、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、および前述のものの混合物を含む。酸性めっき浴組成物中の塩化物イオンの総濃度は、70 g / l から 250 g / l までの範囲、好ましくは 100 g / l から 200 g / l までの範囲である。

【0026】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、好ましくはアンモニアを含まない。

【0027】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、さらに、ニッケルイオンが前述のめっき浴組成物中に存在している場合、ニッケルイオンの錯化剤を含む。前述の錯化剤は、好ましくは脂肪族アミン、ポリ - (アルキレンイミン)、非芳香族ポリカルボン酸、非芳香族ヒドロキシカルボン酸、および前述のものの混合物から選択される。

【0028】

ニッケルイオン源および錯化剤は、好ましくはめっき浴組成物それ自体に添加される。

【0029】

本発明の1つの実施形態では、ニッケルイオン源は、めっき浴組成物への添加の前に、水中でニッケルイオンの錯化剤と混合される。したがって、ニッケル錯体化合物 / 塩は、ニッケルイオン源としてめっき浴組成物に添加される。

【0030】

好適な脂肪族アミンは、1, 2 - アルキレンイミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどを含む。

【0031】

好適なポリ - (アルキレンイミン) は、例えば L u g a l v a n (登録商標) G - 15、L u g a l v a n (登録商標) G - 20 および L u g a l v a n (登録商標) G - 35 であり、すべて B A S F S E 社より入手可能である。

【0032】

好適な非芳香族ポリカルボン酸および非芳香族ヒドロキシカルボン酸は、好ましくは、亜鉛イオンおよび / またはニッケルイオンとキレート錯体を形成しうる化合物、例えばクエン酸、酒石酸、グルコン酸、 - ヒドロキシブチル酸など、ならびにそれらの塩、例えば対応するナトリウム塩、カリウム塩および / またはアンモニウム塩を含む。

【0033】

10

20

30

40

50

少なくとも1つのニッケルイオンの錯化剤の濃度は、好ましくは0.1g/lから150g/lまでの範囲、より好ましくは1g/lから50g/lまでの範囲である。

【0034】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、さらに、式(I)
 $(R^1R^2)N-C(S)S-R^3-SO_3R^4$ (I)

[式中、

R^1 および R^2 は、独立して、水素、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、およびtert-ブチルからなる群から選択され、

R^3 は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンおよびヘキシレンからなる群から選択され、

R^4 は、水素、およびカチオンからなる群から選択される]

によって示される、少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩を含む。

【0035】

好ましくは、 R^1 および R^2 は、同じであり、水素、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、およびtert-ブチルからなる群から選択され、

R^3 は、エチレン、プロピレン、およびブチレンからなる群から選択され、

R^4 は、水素、ナトリウムイオン、カリウムイオンおよびアンモニウムイオンからなる群から選択される。

【0036】

少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩の濃度は、0.5mg/lから100mg/lまでの範囲、好ましくは1mg/lから50mg/lまでの範囲である。

【0037】

本発明による酸性めっき浴組成物中の少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩の技術的効果は、亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金層を基材上に析出させる際の、前述の酸性めっき浴組成物の改善された均一電着性である。その結果、めっきされる基材の低い局所電流密度領域および高い局所電流密度領域における厚さを比べると、析出された層の厚さ分布はより均一である。

【0038】

本発明による酸性めっき浴組成物は、好ましくは、さらに少なくとも1つの酸性界面活性剤、例えばスルホン化合物、例えばスルホン化ベンゼン、スルホン化ナフタリン、および前述のものの混合物を含む。前述の界面活性剤の濃度は、0.1g/lから30g/lまでの範囲、好ましくは0.5g/lから10g/lまでの範囲である。そのような界面活性剤は、めっきそれ自体に悪影響を与えることなく、めっきされる基材のぬれ挙動を改善する。

【0039】

酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、任意にさらに、析出された亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金の外観を改善する添加剤を含み、前述の添加剤は、置換されたプロパルギル化合物から選択されるものである。この添加物は、析出された亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっきの光沢を改善する。好適な置換されたプロパルギル化合物は、プロパルギルアルコールアルコキシレート、例えばプロパルギルアルコールプロポキシレート、プロパルギルアルコールエトキシレート、2-ブチン-1,4-ジオールプロポキシレート、アミン基を有するプロパルギル化合物、例えばN,N-ジエチル-2-プロピル-1-アミン、およびスルホアルキルエーテル基を含むプロパルギル化合物、例えばプロパルギル-(3-スルホプロピル)-エーテル、および前述のものの混合物を含む。そのような添加剤は、例えばGolpanol(登録商標)およびRaluplate(登録商標)の商標名で市販されている。

【0040】

10

20

30

40

50

前述の任意の添加剤の濃度は、 0.05 ml/l から 10 ml/l までの範囲、好ましくは 0.2 ml/l から 4 ml/l までの範囲である。

【0041】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、好ましくはさらに、芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドを含む。好ましくは、「芳香族」は、炭素 - 芳香族を意味する。芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドは、1個、2個、または3個のカルボキシレート残基を含んでよい。

【0042】

前述の芳香族カルボン酸の好適な塩は、例えばナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩である。前述の芳香族カルボン酸の好適なエステルは、例えばメチルエステル、エチルエステルおよびプロピルエステルである。

10

【0043】

好適な芳香族カルボン酸またはその塩は、安息香酸、フタル酸、1,3,5 - ベンゼントリカルボン酸、1 - ナフタレンカルボン酸、1,3 - ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、前述のものの位置異性体誘導体 (regioisomeric derivatives)、ならびに前述のもののナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、ならびにメチルエステル、エチルエステルおよびプロピルエステルから選択される。

【0044】

芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドの濃度は、好ましくは 0.1 g/l から 20 g/l までの範囲、より好ましくは 0.5 g/l から 10 g/l までの範囲である。

20

【0045】

芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドの技術的効果は、めっき浴組成物の改善された被覆力である。それゆえ、本発明によるめっき浴組成物からの亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっきは、きわめて低い局所電流密度を有する基材の領域、例えばスリムチューブの内側部分において実行可能である。したがって、亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金のめっきは、きわめて低い局所電流密度を有する基材のそのような領域において実行可能である。

【0046】

本発明による酸性亜鉛および亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、最も好ましくは、式 (I) による少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩、および芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドを含む。

30

【0047】

式 (I) による少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩、および芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドの組合せの技術的相乗効果は、基材のきわめて低い局所電流密度領域におけるめっき挙動の改善である。基材のそのように低い局所電流密度領域における亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金の厚さは、同一の基材の高い局所電流密度領域に関して増加する。その結果、本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物を、式 (I) による少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩、および芳香族カルボン酸、その塩、エステルまたはアミドの存在下に使用する場合、基材のめっきされた表面全体にわたって、析出された亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金層のより均一な厚さ分布が得られる。

40

【0048】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物は、任意にさらに、所望の pH 値範囲およびイオン強度が、前述のめっき浴組成物のその他の成分、例えば酸性亜鉛イオン源、例えば ZnCl_2 によって達成されない場合、少なくとも1つの酸を含む。

【0049】

任意の酸は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、アルキルスルホン鎖およびアリアルスルホン

50

酸、前述のものの混合物、および所望のめっき浴のpH値範囲を得るのに好適なその他の酸を含む群から選択される。

【0050】

本発明による酸性めっき浴組成物は、任意にさらに、前述のめっき浴組成物の操作の間、所望のpH値範囲を維持するために、緩衝添加剤、例えば酢酸、酢酸の混合物、および対応する塩、ホウ酸などを含む。

【0051】

亜鉛イオンおよび任意にニッケルイオン、塩化物イオン源、少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩を含み、かつ2から6.5までの範囲のpH値を有し、ポリアルキレングリコール、ならびに亜鉛イオンおよびニッケルイオン以外の合金金属を含まない酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、改善された厚さ均一性を有する亜鉛および亜鉛-ニッケル合金層をめっきするために使用されてよい。

【0052】

亜鉛または亜鉛合金を基材上に析出させるための本発明による電気めっき法は、以下の工程

(i) 金属表面を陰極として有する基材を準備する工程、

(ii) 前述の基材と、酸性亜鉛または亜鉛-ニッケルめっき浴組成物とを接触させる工程、ここで、亜鉛イオン、任意にニッケルイオンおよび塩化物イオン源を含み、かつ2から6.5までの範囲のpH値を有する酸性亜鉛または亜鉛-ニッケルめっき浴組成物において、

この酸性亜鉛または亜鉛-ニッケルめっき浴組成物が、さらに少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸もしくはその塩を含み、かつポリアルキレングリコール、ならびに亜鉛イオンおよびニッケルイオン以外の合金金属を含まないことを特徴とする、

(iii) 前述の基材と少なくとも1つの陽極との間に電流を流し、それによって、改善された厚さ均一性を有する亜鉛または亜鉛-ニッケル合金層を前述の基材上に析出させる工程

をこの順序で含む。

【0053】

好適な陽極材料は、例えば、亜鉛、ニッケル、ならびに亜鉛およびニッケルを含む混合された陽極である。

【0054】

めっき浴は、好ましくは、20 から50 までの範囲の温度に保持される。

【0055】

本発明による酸性亜鉛または亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物は、あらゆる種類の工業的な亜鉛および亜鉛-ニッケル合金めっき方法、例えばラックめっき法、パレルめっき法、および金属ストリップおよびワイヤの高速めっき法で使用されてよい。

【0056】

基材(陰極)および少なくとも1つの陽極に流される電流密度範囲は、めっき方法に依存する:例えば0.3 A/dm²から5 A/dm²までの範囲の電流密度は、好ましくはラックめっき法およびパレルめっき法に適用される。

【0057】

改善された均一電着性の技術的効果は、より好ましくは、複雑な形状を有する基材をめっきするために、ならびに/またはラックめっき法およびパレル法において使用される。複雑な形状を有する一般的な基材は、ブレーキ・キャリアー、ホルダー、クランプおよびチューブを含む。

【0058】

ここで、本発明による方法によってめっきされる基材に関する「複雑な形状」という表現は、電気めっきの間に、表面上で異なる局所電流密度の値を生成する形状であると定義される。その一方、例えば実質的に平坦な、板状の形状、例えば金属ストリップは、複雑な形状を有する基材とはみなされない。

10

20

30

40

50

【0059】

実施例

以下の制限されない実施例によって、本発明を詳述する。

【0060】

基本手順：

めっき試験をハルセルで実施し、電気めっきの間の、基材（「ハルセル板」）上での広範囲な局所電流密度をシミュレーションした。基材の材料は、鋼であり、寸法は、100 mm × 75 mmであった。

【0061】

改善された均一電着性の所望の技術的効果は、Helmut Fischer GmbH社製のFischerscope X-Ray XDL-B装置を使用する蛍光X線測定によって、析出された亜鉛および亜鉛-ニッケル合金層の厚さ測定により決定した。厚さは、ハルセル板の高い局所電流密度（HCD）領域、および低い局所電流密度（LCD）領域にて読み取った。ここで、HCD領域は、ハルセル板の左縁から2.5 cmの領域と指定し、LCDは、ハルセル板の右縁から2.5 cmの領域と指定した。1アンペア板のLCD領域およびHCD領域は、それぞれ0.5 A/dm²から0.6 A/dm²まで、および3 A/dm²から3.5 A/dm²までの局所電流密度に相当する。ハルセル板のLCDおよびHCDのそれぞれの領域で、厚さ測定をそれぞれ5回行い、その後、平均値を求めた。

【0062】

試験しためっき浴組成物の均一電着性を、測定したHCD/LCDの厚さの比から決定し、少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩の効果を、それぞれ少なくとも1つのジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩を含む、および含まない酸性亜鉛めっき浴組成物および酸性亜鉛-ニッケル合金めっき浴組成物を使用して準備した板のHCD/LCD比の比較によって決定した。

【0063】

例1（比較）

53 g/lのZnCl₂、176 g/lのKClおよび0.4 g/lの安息香酸ナトリウムを含み、ジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩を含まない酸性亜鉛めっき浴組成物の均一電着性を試験した。

【0064】

ハル板のHCD領域で得られた亜鉛層の厚さは、15.7 μmであり、LCD領域における厚さは、2.6 μmであり、結果として生じたHCD領域：LCD領域の厚さ比の値は、6であった。

【0065】

例2（本発明による）

53 g/lのZnCl₂および176 g/lのKClを含み、さらに6 mg/lのジチオカルバミルアルキルスルホン酸の塩（式中、R¹およびR²=エチル、R³=プロピレン、R⁴=Na⁺）および0.4 g/lの安息香酸ナトリウムを含む酸性亜鉛めっき浴組成物の均一電着性を試験した。

【0066】

ハル板のHCD領域で得られた亜鉛層の厚さは、12.2 μmであり、LCD領域における厚さは、4 μmであり、結果として生じたHCD領域：LCD領域の厚さ比の値は、3であった。

【0067】

したがって、例1で使用しためっき浴マトリックスの均一電着性は、ジチオカルバミルアルキルスルホン酸の塩（式中、R¹およびR²=エチル、R³=プロピレン、R⁴=Na⁺）の存在下に改善される。

【0068】

例3（比較）

40 g / l の $ZnCl_2$ 、100 g / l の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、0.6 g / l のニッケルイオンの錯化剤である脂肪族アミン、200 g / l の KCl 、および0.4 g / l の安息香酸ナトリウムを含み、ジチオカルバミルアルキルスルホン酸またはその塩を含まない酸性亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物の均一電着性を試験した。

【0069】

ハル板のHCD領域で得られた亜鉛 - ニッケル合金層の厚さは、11 μm であり、LCD領域における厚さは、2.7 μm であり、結果として生じたHCD領域：LCD領域の厚さ比の値は、4であった。

【0070】

例4 (本発明による)

6 mg / l のジチオカルバミルアルキルスルホン酸の塩(式中、 R^1 および R^2 = エチル、 R^3 = プロピレン、 R^4 = Na^+)、および1.5 g / l の安息香酸ナトリウムに変更した、例3で使用した酸性亜鉛 - ニッケル合金めっき浴組成物の均一電着性を試験した。

【0071】

ハル板のHCD領域で得られた亜鉛 - ニッケル合金層の厚さは、10.3 μm であり、LCD領域における厚さは、3.5 μm であり、結果として生じたHCD領域：LCD領域の厚さ比の値は、2.9であった。

【0072】

したがって、例3で使用しためっき浴マトリックスの均一電着性は、ジチオカルバミルアルキルスルホン酸の塩(式中、 R^1 および R^2 = エチル、 R^3 = プロピレン、 R^4 = Na^+)の存在下に改善される。

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100098501
弁理士 森田 拓
- (74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 ミハル カチュマレク
ドイツ連邦共和国 トレブーア アストハイマー シュトラーセ 9
- (72)発明者 アンティエ リヒター
ドイツ連邦共和国 マインツ アン デン ザントカウテン 10
- (72)発明者 ルーカス ベドルニク
ドイツ連邦共和国 トレブーア - アストハイム アム ホルツブリュッカーヴェーク 7
- (72)発明者 エリク ズィービュアゲ
ドイツ連邦共和国 マインツ クアト - シューマッハー - シュトラーセ 1

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第1489201 (EP, A2)
特開平8 - 260182 (JP, A)
特公昭32 - 006610 (JP, B1)
特開平02 - 057695 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 3/00
C07C333/00