

(19)



(11)

**EP 2 050 841 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**11.05.2016 Patentblatt 2016/19**

(51) Int Cl.:  
**C25D 17/00 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **09152660.8**

(22) Anmeldetag: **26.04.2005**

**(54) Alkalisches Galvanikbad mit einer Filtrationsmembran**

Alkaline electroplating bath with a filtration membrane

Bain galvanique alcalin doté d'une membrane de filtration

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.04.2009 Patentblatt 2009/17**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:  
**05009127.1 / 1 717 353**

(73) Patentinhaber: **Atotech Deutschland GmbH**  
**10553 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:  
 • **Arzt, Karlheinz**  
**73312, Geislingen (DE)**  
 • **Geißler, Jens-Eric**  
**14052, Berlin (DE)**

(74) Vertreter: **Beckmann, Claus**  
**Kraus & Weisert**  
**Patentanwälte PartGmbH**  
**Thomas-Wimmer-Ring 15**  
**80539 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 1 365 046 WO-A-01/96631**  
**WO-A-2005/073438 US-A- 3 974 049**

**EP 2 050 841 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

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten, bei dem der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch eine Filtrationsmembran getrennt sind. Mit dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad können Zinklegierungen in gleichbleibend hoher Qualität auf Substraten abgeschieden werden. Das Galvanikbad wird mit Zinklegierungsbädern betrieben, die organische Zusätze wie Glanzmittel und Netzmittel sowie Komplexbildner neben löslichen Zinksalzen und gegebenenfalls weiteren Metallsalzen, ausgewählt aus Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Zinnsalzen, enthalten, wie in Anspruch 1 definiert.
- 10 **[0002]** Um die Abscheidung funktionaler Schichten aus Zinkbädern zu ermöglichen, werden dem Bad organische Glanzbildner und Netzmittel zugesetzt. Des Weiteren enthält das Bad Komplexbildner, um die Abscheidung weiterer Metalle der Zinklegierung zu ermöglichen. Der Komplexbildner dient dazu das Potenzial zu regulieren und die Metalle in Lösung zu halten, so dass die gewünschte Legierungszusammensetzung erreicht wird. Die Verwendung der vorgenannten organischen Bestandteile führt jedoch bei Betrieb der Bäder zu Problemen, wie sie beispielsweise in der WO 00/06807 beschrieben werden. Dort wird insbesondere als nachteilig empfunden, dass diese Bäder nach einigen Stunden Betrieb eine Farbänderung von ursprünglich blau-violett nach braun zeigen. Die braune Farbe rührt von Zersetzungsprodukten her, deren Menge im Laufe des Betriebs des Bades zunimmt. Nach mehreren Wochen bzw. Monaten verstärkt sich diese Färbung. Dies bewirkt erhebliche Störungen der Beschichtung der Werkstücke, wie beispielsweise ungleichmäßige Schichtdicken oder Bläschenbildung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades ist somit unumgänglich. Diese ist aber zeit- und kostenaufwendig (vgl. Seite 2, Zeilen 3 bis 10 der WO 00/06807).
- 15 **[0003]** Mit der Phasentrennung und mit steigendem Gehalt organischer Verunreinigungen treten zunehmende dekorative Probleme bei der Beschichtung auf und führen zu verminderter Produktivität. Zur Verminderung der dekorativen Probleme werden in der Regel erhöhte Dosierungen der organischen Badzusätze vorgenommen, wodurch der Gehalt an Abbauprodukten weiter ansteigt.
- 20 **[0004]** Als Abhilfemaßnahmen sind mehrere Methoden bekannt, die nachstehend beschrieben sind:
- 25 **[0005]** Eine Badverdünnung vermindert die Konzentration der Verunreinigungen proportional dem Verdünnungsgrad. Eine Verdünnung ist einfach durchführbar, hat jedoch den Nachteil, dass die dem Bad entnommene Elektrolytmenge der kostenintensiven Entsorgung zugeführt werden muss. Ein kompletter Neuanfang des Bades kann in diesem Zusammenhang als Spezialfall der Badverdünnung betrachtet werden.
- 30 **[0006]** Eine Aktivkohlebehandlung durch Einrühren von 0,5-2 g/l Aktivkohle ins Bad und anschließende Filtration vermindert die Konzentration an Verunreinigungen durch Adsorption an der Kohle. Nachteil dieser Methode ist, dass sie arbeitsaufwendig ist und nur eine relativ geringe Absenkung bewirkt.
- 35 **[0007]** Alkalische Zn-Bäder enthalten einen um den Faktor 5 bis 10 geringeren Anteil organischer Zusätze als saure Bäder. Entsprechend ist die Verunreinigung durch Abbauprodukte in der Regel weniger kritisch. Im Falle alkalischer Legierungsbäder ist allerdings zur Komplexierung des Legierungszusatzes (Fe, Co, Ni, Sn) die Zugabe erheblicher Mengen organischer Komplexbildner erforderlich. Diese werden an der Anode oxidativ abgebaut und die akkumulierten Zersetzungsprodukte wirken sich negativ auf den Produktionsprozess aus.
- 40 **[0008]** Die EP 1 369 505 A2 offenbart ein Verfahren zum Reinigen eines Zink/Nickel-Elektrolyten in einem galvanischen Prozess, bei dem ein Teil des in dem Prozess verwendeten Prozessbades eingedampft wird, bis eine Phasentrennung in eine untere Phase, mindestens eine mittlere Phase und eine obere Phase erfolgt, und die untere und die obere Phase abgetrennt werden. Dieses Verfahren erfordert mehrere Stufen und ist aufgrund seines Energiebedarfs unter Kostengesichtspunkten nachteilig.
- 45 **[0009]** Die WO 00/06807 und WO 01/96631 beschreiben Galvanikbäder zum Aufbringen von Zink-Nickel-Überzügen. Um die unerwünschte Zersetzung von Zusätzen an der Anode zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Anode von dem alkalischen Elektrolyten durch eine Ionenaustauschermembran zu trennen.
- 50 **[0010]** Die Erfindungen haben jedoch den Nachteil, dass der Einsatz solcher Membranen kostenintensiv und wartungsanfällig ist.
- [0011]** Weiterhin müssen die aus der WO 00/06807 sowie WO 01/96631 bekannten Galvanikbäder mit Anolyten und Katholyten betrieben werden, die stofflich verschieden sind. So wird in der WO 00/06807 als Anolyt Schwefelsäurelösung verwendet, in WO 01/96631 eine basische Lösung, bevorzugt Natriumhydroxid, sodass ein gesonderter Anolytkreislauf erforderlich ist.
- [0012]** Des Weiteren weisen die im Stand der Technik bekannten Bäder den Nachteil auf, dass bei der anodischen Zersetzung der stickstoffhaltigen Komplexbildner Cyanid entsteht und sich in nicht vernachlässigbarer Konzentration anreichert.
- 55 **[0013]** Die WO 2005/073438, die gemäß Artikel 54(3) EPÜ zum Stand der Technik gehört, beschreibt eine Vorrichtung zur elektrolytischen Ablagerung von Zink oder Legierungen von Zink mit mindestens einem anderen unter Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan gewählten Metall auf einem Werkstück, umfassend: (a) ein Becken, das durch einen Separator in ein Kathoden-Abteil und ein Anoden-Abteil unterteilt ist; (b) das Werkstück, eingetaucht in eine wässrige Kathodenflüssigkeit mit alkalischem pH-Wert, die im Kathoden-Abteil enthalten ist und Zinkat-Ionen und gegebenenfalls Ionen des

von Zink verschiedenen Metalls umfasst; und (c) eine wässrige Anodenflüssigkeit mit alkalischem pH-Wert, die im Anoden-Abteil enthalten ist und eine Anode aus der in der Anodenflüssigkeit unlöslichem Metall umgibt; wobei der Separator aus einem offenporigen Material besteht und den drei folgenden Tests genügt: (1) die Porendurchmesser weisen eine Abmessung zwischen 10 nm und 50 µm auf; (2) in ein Becken, das eine wässrige Lösung von 120g/l NaOH enthält, wird der zu testende Separator so eingetaucht, dass er in dem Becken zwei Abteile abgrenzt; dann wird in eines von diesen 20 ml/l einer violett gefärbten Lösung von 8 Gew.-% Nickel gegeben, welche, bezogen auf das Gewicht, umfasst: (i) 36,2% Nickelsulfat-Hexahydrat, (ii) 15% Tetraethylenpentamin, (iii) den Rest zu 100% Wasser; einen Tag später ist die Lösung in dem Abteil, dem keine gefärbte Lösung zugesetzt wurde, nicht violett gefärbt; und (3) er ergibt eine Überspannung von weniger als 5 Volt.

**[0014]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein alkalisches Galvanikbad bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere soll die Lebensdauer des Bades erhöht, die anodische Zersetzung organischer Bestandteile des Bades minimiert und bei seiner Verwendung eine Schichtdicke von gleichbleibend hoher Qualität auf dem beschichteten Substrat erhalten werden.

**[0015]** Gegenstand der Erfindung ist ein alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten mit einer Kathode und einer Anode, umfassend ein Zinklegierungsbad, wobei der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch eine Filtrationsmembran getrennt sind, wobei die Größe der Poren der Filtrationsmembran im Bereich von 0,001 bis 1,0 µm liegt und wobei das Zinklegierungsbad die folgenden Komponenten umfasst: 80-250 g/l NaOH bzw. KOH; 5-20 g/l Zink in Form des löslichen Zinksalzes; 0,02-10 g/l des Legierungsmetalls Ni, Fe, Co, Sn in Form der löslichen Metallsalze; 2-200 g/l Komplexbildner ausgewählt aus Polyalkenylaminen, Alkanolaminen, Polyhydroxycarboxylaten; 0,1-5 g/l aromatischer bzw. heteroaromatischer Glanzbildner.

**[0016]** Bei dem erfindungsgemäßen Bad werden an sich bekannte Filtrationsmembranen eingesetzt. Die Größe der Poren dieser Filtrationsmembranen liegt in Abhängigkeit von der Art der Membran (Nano- bzw. Ultrafiltrationsmembran) in einem Bereich von 0,001 bis 1,0 µm. Vorzugsweise werden bei dem alkalischen Galvanikbad Filtrationsmembranen mit einer Porengröße im Bereich von 0,05 bis 0,5 µm eingesetzt. Besonders bevorzugt liegt die Porengröße in einem Bereich von 0,1 bis 0,3 µm.

**[0017]** Die in dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad enthaltenen Filtrationsmembran kann aus verschiedenen organischen oder anorganischen, alkalibeständigen Materialien bestehen. Diese Materialien sind beispielsweise Keramik, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polysulfone und Polypropylen.

**[0018]** Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Filtrationsmembranen aus Polypropylen.

**[0019]** Im Allgemeinen ist die Filtrationsmembran in dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad als Flachmembran ausgestaltet. Das erfindungsgemäße alkalische Galvanikbad kann jedoch auch mit anderen Membranformen realisiert werden, wobei beispielsweise Schläuche, Kapillaren und Hohlfasern zu nennen sind.

**[0020]** In dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad werden übliche Zinklegierungsbäder eingesetzt. Diese sind wie folgt zusammengesetzt:

- 80-250 g/l NaOH bzw. KOH
- 5-20 g/l Zink in Form des löslichen Zinksalzes
- 0,02-10 g/l des Legierungsmetalls Ni, Fe, Co, Sn in Form der löslichen Metallsalze
- 2-200 g/l Komplexbildner ausgewählt aus Polyalkenylaminen, Alkanolaminen, Polyhydroxycarboxylaten
- 0,1-5 g/l aromatischer bzw. heteroaromatischer Glanzbildner

**[0021]** Solche Bäder sind beispielsweise in US 5,417,840, US 4,421,611, US 4,877,496 oder US 6,652,728 beschrieben.

**[0022]** Das erfindungsgemäße alkalische Galvanikbad weist den Vorteil auf, dass in ihm auch Bäder zur Abscheidung von Zinklegierungen verwendet werden können, die zur Verwendung in dem aus der WO 00/06807 und WO 01/96631 bekannten alkalischen Zink-Nickelbad mit einer Ionenaustauschermembran nicht geeignet sind. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise das von der Anmelderin vertriebene Bad "Protedur Ni-75" zu nennen, das sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad auszeichnet.

**[0023]** Mit einer üblicherweise verwendeten Ionenaustauschermembran und einem Anolyten aus 100g/l Schwefelsäurelösung ließen sich aus einem Neuansatz des Bads Protedur Ni-75 keine funktionellen Schichten abscheiden. Ein bereits 50 Ah/l betriebener Ansatz ließ sich nach weiteren 10 Ah/l nicht mehr betreiben. Der Prozess benötigt offensichtlich eine gewisse Menge anodisch produzierter Abbauprodukte, die durch den Einsatz von Ionenaustauschermembranen verhindert werden.

**[0024]** Bei Versuchen mit Filtrationsmembran wurde festgestellt, dass ab einer Porengröße von 0,2 µm auch bei

## EP 2 050 841 B1

diesem Badtypen noch genügend Abbauprodukte gebildet werden, um einen problemlosen Betrieb zu ermöglichen. Dabei war der Wirkungsgrad noch höher als ohne Filtrationsmembran und der Verbrauch der organischen Zusätze deutlich geringer. Vergleiche hierzu Tabelle 1.

5

**Tabelle 1:**

<b>Protedur Ni-75</b>	<b>ohne Filtrationsmembran</b>	<b>mit Filtrationsmembran</b>
Wirkungsgrad:	64%	73%
Verbrauch Ergänzungslösung	4,5 l/10.000 Ah	2,8 l/10.000 Ah
Verbrauch Glanzzusatz	3,0 l/10.000 Ah	1,7 l/10.000 Ah
Verbrauch Tiefenstreuer	1,1 l/10.000 Ah	0,8 l/10.000 Ah

10

15

**[0025]** In dem erfindungsgemäßen alkalischen Galvanikbad können die bisher eingesetzten Anoden weiter verwendet werden. Dies sind zumeist Nickelanoden. Der Einsatz dieser Anoden ist kostengünstiger gegenüber dem aus der WO 00/06807 bekannten Galvanikbad, bei dem zusätzlich spezielle platierte Titananoden verwendet werden müssen.

**[0026]** Die Erfindung wird durch die als Anlage beigefügten Figuren näher erläutert:

20

Figur 1 zeigt schematisch das erfindungsgemäße Galvanikbad. Hierin bedeutet (1) das Bad, (2) die Anoden und (3) die Kathode bzw. das zu beschichtende Werkstück. Weiter dargestellt sind der die Anode umgebende Anolyt (4) und der die Kathode umgebende Katholyt (5). Anolyt und Katholyt sind durch eine Filtrationsmembran (6) voneinander getrennt. Die Filtrationsmembran ermöglicht den Betrieb des Bades, begrenzt aber gleichzeitig die Zersetzung der in dem Katholyten befindlichen organischen Bestandteile, insbesondere des Komplexbildners, durch Wanderung an die Anode bzw. in den Anodenraum. Die Komplexbildner können nur vermindert an der Anode reagieren, d.h. sie werden begrenzt zu Carbonaten, Oxalaten, Nitrilen bzw. Cyaniden umgesetzt. Daher beobachtet man bei Betrieb des erfindungsgemäßen Galvanikbades auch keine Phasentrennung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades ist mithin nicht erforderlich.

25

30

**[0027]** Bei dem erfindungsgemäßen Bad ist der Anodenraum vorzugsweise kleiner ausgestaltet als der Kathodenraum, da dort die wesentlichen Prozesse ablaufen.

**[0028]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

### **Beispiele**

35

**[0029]** Zunächst wurde ein Bad der zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen, mit untenstehender Zusammensetzung mit einem Durchsatz von 5 Ah/l betrieben, sodass sich der zunächst höhere Verbrauch nach Beginn des Betriebs des Bades stabilisierte. Hierdurch werden unerwünschte Abscheidungsprozesse vermieden. Dieses Bad wird im Folgenden als "Neuansatz" bezeichnet.

40

**[0030]** Es besteht aus folgenden Komponenten:

Zink 10,4 g/l (als lösliches ZnO)

Nickel 1,2 g/l (als Nickelsulfat)

45

NaOH 120 g/l

Quadrol 35 g/l

50

Pyridinium-N-propan-3-sulfonsäure 1,25 g/l

Polyethylenimin 5 g/l

55

**[0031]** Des Weiteren wurde ein Bad des gleichen Typs verwendet, das bereits länger betrieben worden war, d.h. einen Durchsatz von > 1000 Ah/l aufwies. Dieses Bad wird im Folgenden als "Altansatz" bezeichnet.

**[0032]** Beide Bäder wurden jeweils mit und ohne Filtrationsmembran in 5-1-Tanks betrieben. Als Filtrationsmembran wurde die von Abwa-Tec erhältlich Polymer-Membran P150F, die eine Porengröße von 0,12 µm aufweist, verwendet. Die Membran wurde in das Bad zwischen Anode und Kathode eingebracht, wobei Anolyt und Katholyt stofflich identisch

## EP 2 050 841 B1

waren, d.h. es wurde kein spezieller Anolyt zugegeben. Anschließend wurden Eisenbleche (7 x 10 cm), die üblicherweise für Hullzellen-Tests verwendet werden, als zu beschichtende Werkstücke eingesetzt und bei einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> beschichtet. Die Bäder wurden in Seriellschaltung betrieben. Die Bewegung der Eisenbleche erfolgte mechanisch, mit einer Geschwindigkeit von 1,4 m/min.

5 **[0033]** Anschließend wurden die Bäder analysiert und regelmäßig ergänzt. Die Nachdosierung der Bäder erfolgte gemäß den Ergebnissen von Hullzellen-Tests jeweils nach ca. 5 Ah/l. Eine bei Produktionsbädern übliche Verschleppung von 12 l Bad/10.000 Ah wurde ebenfalls berücksichtigt und die Badbestandteile entsprechend ergänzt.

**[0034]** Die Tabelle 2 zeigt die Hullzellen-Schichtdicke bei einem Neuansatz und Altansatz in Abhängigkeit des Durchsatzes mit und ohne Filtrationsmembran. Die Schichtdickenmessungen erfolgten nach Einstellung der Bäder.

10 **[0035]** Es wurde sowohl an Punkten hoher als auch niedriger Stromdichte gemessen. Die Punkte liegen auf den Hullzellenblechen 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom linken bzw. rechten seitlichen Rand. Hierbei ist links die hohe Stromdichte (Punkt A) und rechts die niedrige Stromdichte (Punkt B).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

Hullzellen: 1Ax10min	Neuansatz ohne Filtrationsmembran		Neuansatz mit Filtrationsmembran		Altansatz ohne Filtrationsmembran		Altansatz mit Filtrationsmembran	
	Punkt A	Punkt B	Punkt A	Punkt B	Punkt A	Punkt B	Punkt A	Punkt B
0-Probe	3,00	1,00	3,00	1,00	2,00	0,80	2,00	0,80
5 Ah/l	2,65	1,10	3,20	1,25	2,10	0,95	2,20	0,95
10 Ah/l	2,55	1,05	3,25	1,20	2,30	0,90	2,40	0,95
15 Ah/l	2,50	1,00	3,20	1,15	2,40	0,90	2,60	0,95
20 Ah/l	2,60	0,95	3,30	1,20	2,30	0,85	2,60	0,95
25 Ah/l	2,65	0,90	3,45	1,10	2,25	0,80	2,55	0,90
30 Ah/l	2,55	1,00	3,40	1,20	2,25	0,85	2,65	0,95
35 Ah/l	2,50	1,05	3,35	1,20	2,30	0,90	2,75	1,00
40 Ah/l	2,30	0,95	3,50	1,15	2,20	0,85	2,85	1,05
45 Ah/l	2,20	0,90	3,65	1,10	2,00	0,80	2,95	1,00
Durchschnitt: Zunahme	2,50	0,99	3,37 35%	1,17 19%	2,23	0,87	2,62 17%	0,97 12%

## EP 2 050 841 B1

**[0036]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Schichtdicke beim Neuansatz ohne Filtrationsmembran abnimmt, während sie beim Altansatz mit Filtrationsmembran stetig zunimmt.

**[0037]** So liegt bei Verwendung einer Filtrationsmembran die durchschnittliche Schichtdicke bei einem Neuansatz im hohen Stromdichtebereich um ca. 35% und im niedrigen Stromdichtebereich um ca. 19% höher als hätte man keine Filtrationsmembran verwendet. Beim Altansatz liegt sie um durchschnittlich 17% bzw. 12% höher als ohne Filtrationsmembran.

**[0038]** Erstaunlicherweise stellt sich bei einem Altansatz, in den nach einem Durchsatz von > 1000 Ah/l eine Filtrationsmembran eingebracht wurde nach kurzer Zeit eine mit einem Neuansatz vergleichbare Stromausbeute ein.

**[0039]** Die Tabelle 3 zeigt den Durchschnittsverbrauch (l/10.000 Ah) des in dem Bad befindlichen Elektrolyten für erfindungsgemäße Galvanikbäder mit Filtrationsmembran und solche Bäder, die diese Membran nicht aufweisen. Durch den Einsatz der Filtrationsmembrane wurde der Organikverbrauch je nach Zusatz zwischen 12 und 29% verringert.

**Tabelle 3:**

<u>Reflectalloy ZNA:</u>	<u>Komplexbildner</u>	<u>Glanzzusatz</u>
<b>Ohne Filtrationsmembran</b>	4,1	2,8
<b>Mit Filtrationsmembran</b>	3,6	2,0
<b>Differenz:</b>	<b>-12%</b>	<b>-29%</b>

Komplexbildner: Quadrol, Polyethylenimin

Glanzzusatz: Pyridin-N-propan-3-sulfonsäure

**[0040]** Die Zusammensetzung der vorgenannten Bäder wurden nach den oben beschriebenen Tests analysiert. Von besonderem Interesse war dabei ihr Cyanid-Gehalt. Dieser war bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder mit einer Filtrationsmembran viel geringer als bei Bädern ohne Membran. Ausweislich der nachstehenden Tabelle 4 wies ein Bad ohne die Membran einen Cyanid-Gehalt von 680 mg/l (Neuansatz) bzw. 790 mg/l (Bad mit > 1000 Ah/l), während die entsprechenden, mit einer Membran versehenen Bäder einen Cyanid-Gehalt von 96 mg/l bzw. 190 mg/l aufwiesen.

**[0041]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Cyanid-Gehalt eines Altansatzes, d.h. eines Bades mit > 1000 Ah/l verringert werden kann, wenn dieses mit einer Filtrationsmembran versehen und betrieben wird. Bei einem solchen Bad wurde beispielsweise der Cyanid-Gehalt von 670 mg/l auf 190 mg/l verringert.

**Tabelle 4:**

<u>Cyanid Gesamt:</u>	<u>Startwert</u>	<u>nach 50Ah/l mit Filtrationsmembran</u>	<u>nach 50Ah/l ohne Filtrationsmembran</u>
<b>Neuansatz (nach 5 Ah/l)</b>	<b>33 mg/l</b>	<b>96 mg/l</b>	<b>680 mg/l</b>
<b>Altansatz (&gt; 10.000 Ah/l)</b>	<b>670 mg/l</b>	<b>190 mg/l</b>	<b>790 mg/l</b>

**[0042]** Bei der Durchführung der vorbeschriebenen Tests wurde auch die Farbe der Bäder beurteilt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Farbe eines frisch angesetzten Bades ohne Membran von anfangs violett-orange in braun innerhalb von 15 Ah/l änderte, wobei sie bei Verwendung einer Filtrationsmembran über die gesamte Zeit hin violett bzw. violett-orange blieb. Der Altansatz blieb ohne Verwendung einer Membran braun und die Farbe schlug nach orangebraun nach 15 Ah/l bei Verwendung einer Filtrationsmembran um. Violett ist auch die Farbe frisch angesetzter Bäder, die dann nach orange (nach einigen Ah/l) und bei hohem Durchsatz in braun umschlägt.

**[0043]** Schließlich wurde die Spannung zwischen Anode und Kathode gemessen. Sie betrug etwa 3 V und lag bei beiden Ansätzen nur etwa 50-100 mV höher bei Verwendung einer Filtrationsmembran. Verwendet man anstelle der Filtrationsmembran eine Ionenaustauschermembran, wie sie in der WO 00/06807 beschrieben ist, so liegt die Spannung um mindestens 500 mV höher. Dies zeigt wiederum den Vorteil der Verwendung einer Filtrationsmembran anstelle einer Ionenaustauschermembran.

**[0044]** Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von Filtrationsmembranen gegenüber der Verwendung von Ionenaustauschermembranen zahlreiche Vorteile bietet. So ist das damit durchgeführte Beschichtungsverfahren kostengünstiger, da keine platinieren Anoden verwendet werden müssen, Katholyt und Anolyt die gleiche Zusammensetzung aufweisen können und somit auch kein Kreislauf für den Anolyten erforderlich ist.

**[0045]** Im Vergleich zu dem Betrieb eines Galvanikbads ohne Membran ist die Stromausbeute höher und der Verbrauch geringer. Schließlich können Zersetzungsprodukte und insbesondere Cyanide verringert bzw. deren Konzentration herabgesetzt und die Qualität der aus dem Bad abgeschiedenen Schichten verbessert werden.

5 Bezugszeichenliste:

**[0046]**

10 (1) Alkalisches Galvanikbad

(2) Anode

(3) Kathode

15 (4) Anolyt

(5) Katholyt

20 (6) Filtrationsmembran

**Patentansprüche**

25 **1.** Alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten mit einer Anode und einer Kathode umfassend ein Zinklegierungsbad, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch eine Filtrationsmembran getrennt sind, wobei die Größe der Poren der Filtrationsmembran im Bereich von 0,001 bis 1,0  $\mu\text{m}$  liegt und wobei das Zinklegierungsbad die folgenden Komponenten umfasst:

- 30
- 80-250 g/l NaOH bzw. KOH
  - 5-20 g/l Zink in Form des löslichen Zinksalzes
  - 0,02-10 g/l des Legierungsmetalls Ni, Fe, Co, Sn in Form der löslichen Metallsalze
  - 2-200 g/l Komplexbildner ausgewählt aus Polyalkenylaminen, Alkanolaminen, Polyhydroxycarboxylaten
  - 0,1-5 g/l aromatischer bzw. heteroaromatischer Glanzbildner.

35 **2.** Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Größe der Poren der Filtrationsmembran im Bereich von 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$  liegt.

40 **3.** Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Filtrationsmembran aus einem Material ausgewählt aus Keramik, PTFE, Polysulfonen oder Polypropylen besteht.

**4.** Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Filtrationsmembran als Flachmembran ausgestaltet ist.

45 **5.** Alkalisches Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der im Anodenraum befindliche Anolyt die gleiche Zusammensetzung wie der im Kathodenraum befindliche Katholyt aufweist.

50 **6.** Verwendung einer Filtrationsmembran zur Trennung eines alkalischen Galvanikbads mit einer Anode und einer Kathode in einem Anoden- und Kathodenraum zur Erhöhung der Lebensdauer des Bads, zur Vermeidung der anodischen Zersetzung organischer Bestandteile des Bads und zum Erhalt von Schichten mit gleichbleibend hoher Qualität, wobei die Größe der Poren der Filtrationsmembran im Bereich von 0,001 bis 1,0  $\mu\text{m}$  liegt und wobei das Galvanikbad die folgenden Komponenten umfasst:

- 55
- 80-250 g/l NaOH bzw. KOH
  - 5-20 g/l Zink in Form des löslichen Zinksalzes
  - 0,02-10 g/l des Legierungsmetalls Ni, Fe, Co, Sn in Form der löslichen Metallsalze
  - 2-200 g/l Komplexbildner ausgewählt aus Polyalkenylaminen, Alkanolaminen, Polyhydroxycarboxylaten
  - 0,1-5 g/l aromatischer bzw. heteroaromatischer Glanzbildner.



7. Verfahren zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Substrat als Kathode in ein alkalisches Galvanikbad nach den Ansprüchen 1 bis 5 einbringt und das Substrat galvanisch mit der Zinklegierung beschichtet.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Beschichtung bei einer Temperatur von 10 bis 60°C, bevorzugt 20° bis 30°C durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Bad bei einer Stromdichte von 0,25 bis 10 A/dm<sup>2</sup>, bevorzugt 1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> betreibt.

10  
**Claims**

- 15 1. An alkaline electroplating bath for depositing zinc alloys on substrates having an anode and a cathode comprising a zinc alloy bath, **characterized in that** the anode region and the cathode region are separated from each other by a filtration membrane, the size of the filtration membrane pores is in the range of 0.001 to 1.0 μm, and said zinc alloy bath comprising the following components:

- 20 - 80-250 g/l NaOH or KOH  
 - 5-20 g/l zinc in form of the soluble zinc salt  
 - 0.02-10 g/l of alloy metal Ni, Fe, Co, Sn in form of soluble metal salts  
 - 2-200 g/l complexing agent selected from polyalkenylamines, alkanolamines, polyhydroxycarboxylates,  
 - 0.1-5 g/l aromatic or heteroaromatic brightening agent.

- 25 2. The alkaline electroplating bath of claim 1, **characterized in that** the size of the filtration membrane pores is in the range of 0.1 to 0.3 μm.

- 30 3. The alkaline electroplating bath of claim 1, **characterized in that** the filtration membrane consists of a material, selected from ceramics, PTFE, polysulfones or polypropylene.

- 35 4. The alkaline electroplating bath of claim 1, **characterized in that** the filtration membrane is formed as a flat membrane.

5. The alkaline electroplating bath of claim 1, **characterized in that** the anolyte being in the anode region has the same composition as the catholyte being in the cathode region.

- 40 6. Use of a filtration membrane for separating an alkaline electroplating bath having an anode and a cathode in an anode region and cathode region to increase the lifetime of the bath, for preventing anodic decomposition of organic ingredients of the bath and to obtain layers of constant high quality, the size of the filtration membrane pores are in the range 0.001 to 1.0 μm, and said electroplating bath comprising the following components:

- 45 - 80-250 g/l NaOH or KOH  
 - 5-20 g/l zinc in form of the soluble zinc salt  
 - 0.02-10 g/l of alloy metal Ni, Fe, Co, Sn in form of soluble metal salts  
 - 2-200 g/l complexing agent selected from polyalkenylamines, alkanolamines, polyhydroxycarboxylates  
 - 0.1-5 g/l aromatic or heteroaromatic brightening agent.

- 50 7. A method of depositing zinc alloys on substrates, **characterized in that** the substrate is placed as a cathode in an alkaline electroplating bath according to claims 1 to 5, and the substrate is galvanically plated with the zinc alloy.

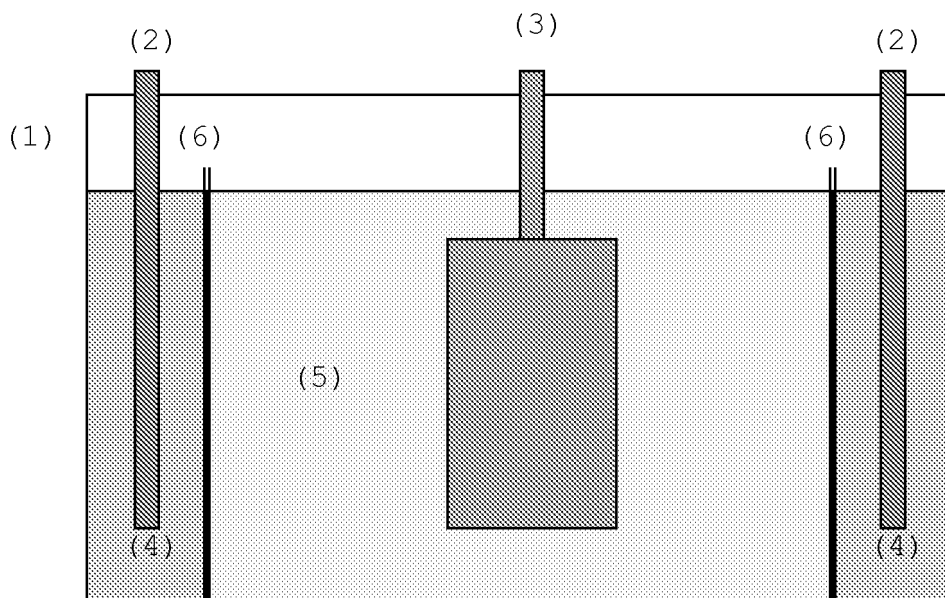
8. The method of claim 7, **characterized in that** the plating is performed at a temperature of 10° to 60°C, preferably 20° to 30°C.

- 55 9. The method of claim 7, **characterized in that** the bath is operated at a current density of 0.25 to 10 A/dm<sup>2</sup>, preferably 1 to 3 A/dm<sup>2</sup>.

**Revendications**

- 5 1. Bain galvanique alcalin servant à appliquer des alliages de zinc sur des substrats avec une anode et une cathode, comprenant un bain d'alliage de zinc, **caractérisé en ce que** le compartiment anodique et le compartiment cathodique sont séparés l'un de l'autre par une membrane de filtration, sachant que la dimension des pores de la membrane de filtration se situe dans la plage allant de 0,001 à 1,0  $\mu\text{m}$  et sachant que le bain d'alliage de zinc comprend les composants suivants :
- 10 - 80 - 250 g/l de NaOH ou de KOH ;  
 - 5 - 20 g/l de zinc sous la forme du sel de zinc soluble ;  
 - 0,02 - 10 g/l du métal d'alliage Ni, Fe, Co, Sn sous la forme des sels métalliques solubles ;  
 - 2 - 200 g/l d'agents complexants choisis parmi des amines polyalcényliques, des alcanolamines, des polyhydroxycarboxylates ;  
 - 0,1 - 5 g/l d'agents lustrants aromatiques ou hétéroaromatiques.
- 15 2. Bain galvanique alcalin selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la dimension des pores de la membrane de filtration se situe dans la plage allant de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$ .
- 20 3. Bain galvanique alcalin selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la membrane de filtration est constituée d'un matériau choisi parmi la céramique, le PTFE, les polysulfones ou le polypropylène.
- 25 4. Bain galvanique alcalin selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la membrane de filtration est configurée sous la forme d'une membrane plate.
- 30 5. Bain galvanique alcalin selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'anolyte se trouvant dans le compartiment anodique présente la même composition que le catholyte se trouvant dans le compartiment cathodique.
- 35 6. Utilisation d'une membrane de filtration servant à séparer un bain galvanique alcalin avec une anode et une cathode dans un espace anodique et cathodique afin d'augmenter la durée de vie du bain, afin d'éviter la dégradation anodique des constituants organiques du bain et afin d'obtenir des couches présentant une qualité élevée constante, sachant que la dimension des pores de la membrane de filtration se situe dans la plage allant de 0,001 à 1,0  $\mu\text{m}$  et sachant que le bain galvanique comprend les composants suivants :
- 40 - 80 - 250 g/l de NaOH ou de KOH ;  
 - 5 - 20 g/l de zinc sous la forme du sel de zinc soluble ;  
 - 0,02 - 10 g/l du métal d'alliage Ni, Fe, Co, Sn sous la forme des sels métalliques solubles ;  
 - 2 - 200 g/l d'agents complexants choisis parmi des amines polyalcényliques, des alcanolamines, des polyhydroxycarboxylates ;  
 - 0,1 - 5 g/l d'agents lustrants aromatiques ou hétéroaromatiques.
- 45 7. Procédé servant à appliquer des alliages de zinc sur des substrats, **caractérisé en ce que** l'on introduit le substrat en tant que cathode dans un bain galvanique alcalin selon les revendications 1 à 5, et **en ce que** l'on revêt le substrat par voie galvanique de l'alliage de zinc.
- 50 8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'on exécute le revêtement à une température allant de 10 °C à 60 °C, de préférence de 20 °C à 30 °C.
- 55 9. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'on fait fonctionner le bain à une densité de courant allant de 0,25 à 10 A/dm<sup>2</sup>, de manière préférée de 1 à 3 A/dm<sup>2</sup>.

Fig. 1



**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**

- WO 0006807 A [0002] [0009] [0011] [0022] [0025] [0043]
- EP 1369505 A2 [0008]
- WO 0196631 A [0009] [0011] [0022]
- WO 2005073438 A [0013]
- US 5417840 A [0021]
- US 4421611 A [0021]
- US 4877496 A [0021]
- US 6652728 B [0021]