



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 040 964 A1** 2007.03.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 040 964.4**

(22) Anmeldetag: **30.08.2005**

(43) Offenlegungstag: **01.03.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C25D 3/22** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Dr. M. Kampschulte GmbH & Co. KG, 40599  
 Düsseldorf, DE**

(74) Vertreter:

**Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte, 40547  
 Düsseldorf**

(72) Erfinder:

**Antrag auf Nichtnennung**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:

**DE 198 40 019 C1**

**DE 195 38 419 C2**

**DE 100 33 433 A1**

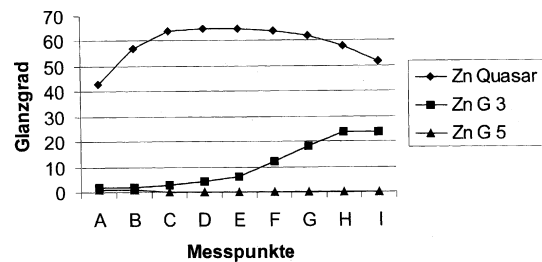
**US 65 85 812 B2**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Matte Zinkbeschichtung und Verfahren zur Abscheidung matter Zinkschichten**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft matte Zinkschichten sowie einen Elektrolyten und ein Verfahren zur Abscheidung dieser Schichten. Die erfindungsgemäßen Zinkschichten weisen eine mittlere Rautiefe RMS zwischen ungefähr 10 nm bis ungefähr 150 nm auf und zeigen ein gleichmäßig mattes Erscheinungsbild. Die erfindungsgemäßen Elektrolyten erlauben mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Abscheidung solcher Zinkschichten unter sauren oder alkalischen Bedingungen.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Patentanmeldung betrifft eine matte Zinkbeschichtung sowie ein Verfahren zur Abscheidung solcher matten Zinkschichten auf Substraten.

### Stand der Technik

**[0002]** Seit langem ist es gebräuchliche Technik, Oberflächen von Substraten mit metallischen Überzügen zu beschichten. Die Substrate können hierbei entweder selbst aus unterschiedlichen Metallen oder aus Kunststoffen hergestellt sein. Die Wahl eines geeigneten metallischen Überzugs erfolgt in Abhängigkeit der gewünschten und zu erreichenden Oberflächeneigenschaften der Substrate. Dieses können dekorative Eigenschaften, wie sie von glänzenden Schichten erreicht werden, oder auch funktionelle Eigenschaften, wie z. B. das Erhöhen der Korrosionsbeständigkeit oder das Erreichen einer bestimmten Leitfähigkeit der Oberfläche, sein.

**[0003]** Eine Art der Oberflächenbeschichtung ist das Abscheiden von Zinkschichten auf Substraten. Hierbei wird in der Regel galvanisch eine Zinkschicht auf dem Substrat abgeschieden, wodurch unter anderem ein verändertes Aussehen und/oder eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit erzielt wird.

**[0004]** Üblicherweise werden bei der Verzinkung auf galvanischem Wege glänzende Zinkschichten abgeschieden. Hierzu werden alkalische Elektrolyte oder auch saure Elektrolyte auf Chloridbasis verwendet.

**[0005]** Zur Verbesserung der Eigenschaften der abgeschiedenen Zinkschichten werden dem Elektrolyt unterschiedlichste Additive zugesetzt. Als Zusätze für saure Elektrolyte werden eine ganze Reihe von Additiven, einzeln oder in Mischung, vorgeschlagen. Bekannt sind beispielsweise Fettalkoholethoxylate, Natriumsalze von Alkylphenoethansulfate,  $\beta$ -Naphtholethoxylate, Ethylhexanoethoxylate, Alkylphenoethoxylate, und Dinatriumsalze sulfierter Alkylphenoethoxylate, Ethylhexylsulfate, Oxoalkoholethoxylate, modifizierte Polyglykolether, Polyethylenglykol, PO-EO-Blockpolymerisate, Natriumsalze von Naphthalinsulfonsäurekondensaten, Aminocarbonsäuren, Benzylidenaceton, Orthochlorbenzaldehyd, sulfopropylierte Alkylaminoalkoxylate, Methylstyrolketone, modifizierte Tenside, Nonylphenoethoxylate oder Alkylethoxylate.

**[0006]** Als Zusätze für alkalische Elektrolyte werden eine Reihe weiterer Additive vorgeschlagen. Bekannt sind beispielsweise quartäre Polyvinylimidazole, nieder- und/oder hochmolekulare Polyethylenimine, Imidazole und Imidazolderivate, 4-Methoxybenzaldehyd, 1-Benzyl-3-natrium-carboxypyridiniumchlorid, polymere quarternäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Mischungen dieser.

**[0007]** All diese Zusätze dienen als glanzvermittelnde Additive, so genannte Glanzbildner.

**[0008]** Neben diesen Verfahren zur Abscheidung glänzender Zinkschichten sind auch Verfahren zur Abscheidung halbgänzender bis matter Schichten bekannt. Einige dieser Verfahren zur Abscheidung halbgänzender bis matter Schichten zielen darauf ab, durch Zugabe besonderer Additive von vornherein solche matten Schichten zu erzeugen, wobei diese dann jedoch in Abhängigkeit der Anwendung und des Grundmaterials unterschiedliche Mattheitsgrade auch auf ein und demselben Werkstück erzeugen, insbesondere je nach Art des verwendeten Grundmaterials. Oftmals ist es jedoch aus technischen oder dekorativen Gründen wünschenswert, gleichmäßig matte Zinkschichten abzuscheiden.

**[0009]** Die Zeitschrift „Plating and Surface Finishing“, Juni 2004, Seite 46–51, offenbart, daß bei der Verwendung von quarternären aliphatischen Polyaminen in Elektrolyten zwar matte, jedoch unregelmäßig-grobkristalline Zinkschichten erhalten werden. Diese haben verbesserte Korrosionseigenschaften, so daß gleichmäßig matte Niederschläge auch aus diesem Grund wünschenswert erscheinen.

**[0010]** Darüber hinaus ist es bekannt, daß mittels der Verfahren zur Abscheidung glänzender Zinkschichten durch Modifikation der Arbeitstemperatur und/oder der Stromstärke matter Niederschläge abgeschieden werden können. Auch diese Niederschläge zeigen sich unregelmäßig und grobkristallin.

**[0011]** Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes werden galvanisch aufgebraachte Zinkschichten üblicherweise nachfolgend mit einer Konversionsschicht überzogen. In Abhängigkeit des gewählten Weges zur Erzielung matter Niederschläge werden diese Schichten hierdurch oftmals wieder bis zur Bildung von Glanzschichten aufgeglänzt. Um diesen Effekt zu verringern, werden oftmals Mattlacke, Lacke mit speziellen Mattierungszusätzen oder speziell eingestellte sogenannte „Top-Coats“ (silikatische oder wachshaltige Überzüge) an-

schließlich aufgebracht.

**[0012]** Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Abscheidung halbgänzender bis matter Zinkschichten liefern entweder unregelmäßige, grobkristalline Zinkschichten oder sind durch nachgeschaltete Verfahren zur Ausbildung von Konversionsschichten oder Lackierungsschritten aufwendig und kostenintensiv.

#### Aufgabenstellung

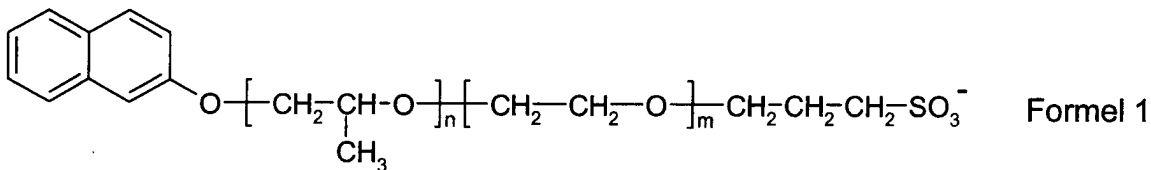
**[0013]** Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, gleichmäßig matte Zinkbeschichtungen sowie ein Verfahren zur Abscheidung matte Zinkschichten zur Verfügung zu stellen, die die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zu überwinden vermögen. Darüber hinaus ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, entsprechend geeignete Elektrolyten zur Abscheidung solcher Zinkschichten bereitzustellen.

**[0014]** Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich der Beschichtung durch eine Zinkbeschichtung, welche durch eine mittlere Rauhtiefe RMS von ungefähr 10 nm bis ungefähr 150 nm gekennzeichnet ist.

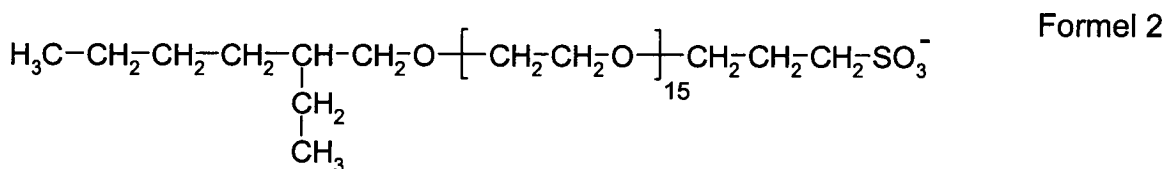
**[0015]** Die erfindungsgemäßen Zinkbeschichtungen können galvanisch aus sauren oder alkalischen, cyanidfreien Elektrolyten abgeschieden werden. Die erzielten Schichten sind im Aussehen unabhängig vom verwendeten Grundmaterial.

**[0016]** Hinsichtlich des Elektrolyten wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch einen Elektrolyten zur Abscheidung einer seidenmatten Zinkbeschichtung auf einem Substrat gelöst, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß der Elektrolyt neben einer Quelle für Zink-Ionen mindestens ein als Mattierungsmittel wirkendes Additiv enthält.

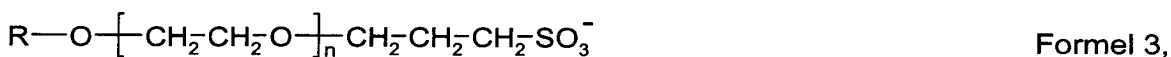
**[0017]** Erfindungsgemäß kann der Elektrolyt als Mattierungsmittel polyalkoxylierte Naphthole der allgemeinen Formel 1



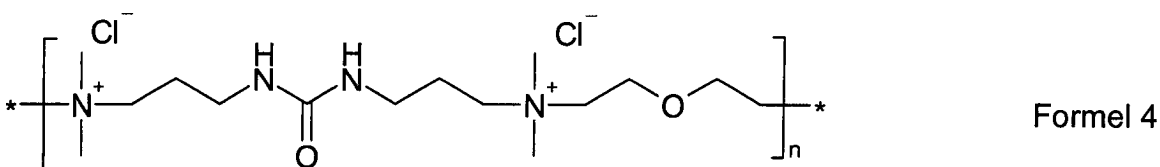
sulfopropylierte Alkoxilate der allgemeinen Formel 2



Ethersulfonate der allgemeinen Formel 3



oder quarternäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel 4



enthalten.

**[0018]** Die Mattierungsmittel der allgemeinen Formeln 1 bis 3 haben sich insbesondere für saure Elektrolyten als geeignet erwiesen, wohingegen Mattierungsmittel der allgemeinen Formel 4 insbesondere in alkalischen Elektrolyten erfindungsgemäß eingesetzt werden können.

**[0019]** Der Elektrolyt enthält das Mattierungsmittel in einer Konzentration von ungefähr 0,01 g/l bis ungefähr 10 g/l, bevorzugt zwischen ungefähr 0,1 g/l und ungefähr 1,0 g/l.

**[0020]** Neben den Mattierungsmitteln kann der Elektrolyt weitere Additive enthalten. Solche Additive können Tenside, organische Säuren, anorganische Säuren, Einebner, Alkalisierungsmittel oder Komplexbildner sein.

**[0021]** Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe der Erfindung durch ein Verfahren zur Abscheidung von seidenmatten Zinkschichten aus Substraten gelöst, welches durch die Verfahrensschritte

- Vorbehandeln der zu beschichtenden Oberfläche
- Kontaktieren der zu beschichtenden Oberfläche mit einem eine Quelle für Zink-Ionen und mindestens ein als Mattierungsmittel wirkendes Additiv enthaltenden Elektrolyten

gekennzeichnet ist.

**[0022]** Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die vorbehandelte, zu beschichtende Oberfläche mit dem Elektrolyten bei einer Temperatur zwischen ungefähr 10° Celsius und ungefähr 60° Celsius, bevorzugt zwischen ungefähr 15° Celsius und ungefähr 40° Celsius kontaktiert. Die Kontaktzeit beträgt zwischen ungefähr 5 Minuten und ungefähr 120 Minuten, bevorzugt zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 60 Minuten.

**[0023]** Während der Kontaktierung wird eine elektrische Spannung angelegt.

**[0024]** Erfindungsgemäß wird hierbei eine Stromdichte zwischen ca. 0,5 A/dm<sup>2</sup> und ungefähr 6 A/dm<sup>2</sup>, bevorzugt ungefähr 1 A/dm<sup>2</sup> und ungefähr 4 A/dm<sup>2</sup> eingestellt.

**[0025]** Die hierbei verwendete Spannung kann als Gleichspannung, Pulsspannung oder Puls-Revers-Spannung angelegt sein.

**[0026]** Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß es durch Zugabe der erfindungsgemäßen Mattierungsmittel, welche allgemein durch die Formeln 1 bis 4 wiedergegeben sind, möglich ist, gleichmäßig strukturierte Niederschläge definierter Mikrorauhigkeit zu erzeugen, ohne daß diese durch nachfolgende Behandlungen wie chemische Konversion oder Lackierung wesentlich aufglänzen.

**[0027]** Beim Einsatz alkalischer Elektrolyten haben sich insbesondere polymere quarternäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel 4 als geeignet erwiesen, Oberflächen mit einer bislang völlig zink-untypischen Oberflächencharakteristik zu erzielen, welche ein gleichmäßig mattes Aussehen auch nach anschließender Konversionsbehandlung aufweisen, auch wenn diese Substanzen ohne weitere Additive verwendet werden.

**[0028]** Beispiele für geeignete quarternäre Ammoniumverbindungen sind Mirapol A-15, Mirapol WT (Hersteller: Rhone-Poulenc), Polyquarternium-, Polyquarternium-6, quarternäre polymere ethoxylierte Cocoalkyl-bis-(hydroxyethyl)methyl-Verbindungen oder Polyquarternium-11.

**[0029]** [Fig. 1](#) zeigt die Glanzkurve für ein aus dem Stand der Technik bekanntes Glanzzink sowie einer erfindungsgemäß aus einem sauren Zinkelektrolyten abgeschiedenen Schicht und einer erfindungsgemäß aus einem alkalischen Zinkelektrolyten abgeschiedene Schicht.

**[0030]** [Fig. 2](#) zeigt die Schichtverteilung für die aus dem Stand der Technik bekannte Glanzschicht und die erfindungsgemäß abgeschiedenen Schichten.

**[0031]** [Fig. 2A](#) zeigt die Schichtverteilung für eine aus dem Stand der Technik bekannte Glanzschicht und einer erfindungsgemäß aus einem alkalischen Zinkelektroden gewonnen Schicht.

**[0032]** [Fig. 3](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus dem Stand der Technik bekannten Glanzzinkschicht.

**[0033]** [Fig. 4](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Zinkschicht.

**[0034]** [Fig. 5](#) zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Zinkschicht.

- [0035] [Fig. 6](#) zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer aus dem Stand der Technik bekannten Glanzzinkschicht.
- [0036] [Fig. 7](#) zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Zinkschicht.
- [0037] [Fig. 8](#) zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Zinkschicht.
- [0038] [Fig. 9](#) zeigt eine Gegenüberstellung der Rauigkeitsprofile einer aus dem Stand der Technik bekannten Glanzzinkschicht, einer aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Zinkschicht und einer aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Zinkschicht.
- [0039] [Fig. 10](#) zeigt die Aufnahme eines erfindungsgemäß mattverzinkten Werkstücks und eines gemäß dem Stand der Technik glanzverzinkten Werkstücks.
- [0040] [Fig. 11](#) zeigt erfindungsgemäß mattverzinkte Werkstücke nach unterschiedlichen weiteren Oberflächenbehandlungen.
- [0041] Die Schichten wurden auf Blechen angefertigt, wie sie üblicherweise in sogenannten „Hullzellen“ zum Einsatz kommen. Die Meßpunkte sind von links nach rechts nach abfallender Stromdichte geordnet, links ist der Bereich der höchsten, rechts der niedrigsten Stromdichte.
- [0042] [Fig. 1](#) zeigt die Glanzkurven dreier unterschiedlicher Zinkschichten, welche durch eine Reflexionsmessung mit einem Reflektometer (Dr. Lange) ermittelt wurden. Bei den drei Schichten handelt es sich um eine aus dem Stand der Technik bekannte Glanzzinkschicht (Quasar 3000), wie sie auch im nachfolgenden in Vergleichsbeispiel A1 beschrieben ist, sowie um jeweils eine aus einem sauren (ZnG 3) und einen alkalischen (ZnG 5) Elektrolyten abgeschiedene erfindungsgemäße Zinkschicht. Es läßt sich deutlich erkennen, daß die aus dem Stand der Technik bekannte Glanzzinkschicht einen deutlich höheren Glanzgrad gegenüber den erfindungsgemäßen Mattzinkschichten aufweist.
- [0043] [Fig. 2](#) zeigt die Schichtverteilung für die bereits zu [Fig. 1](#) beschriebene Glanzzinkschicht sowie die beiden erfindungsgemäßen Mattzinkschichten. Hierbei läßt sich erkennen, daß die Schichtverteilung der sauer abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht hervorragend mit der Schichtverteilung der aus dem Stand der Technik bekannten sauer abgeschiedenen Glanzzinkschicht korrespondiert. Die alkalisch abgeschiedene erfindungsgemäße Mattzinkschicht zeigt eine fast lineare Schichtverteilung.
- [0044] [Fig. 2A](#) zeigt den Vergleich der Schichtverteilung, einmal gewonnen aus einem üblichen alkalisch-cyanfreien Glanzzinkelektroden, zum anderen der alkalisch abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht, jeweils nach einem vorher stattgefundenen Stromdurchgang von 1 A/l Elektrolyt. In gleicher Zeit wurde bei gleicher angewendeten Strommenge auf den Prüfkörper eine etwa doppelt so dicke Zinkschicht abgeschieden.
- [0045] In [Fig. 3](#) wird die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus dem Stand der Technik bekannten Glanzzinkschicht bei 400-facher, 800-facher und 2000-facher Vergrößerung wiedergegeben. Es ist klar zu erkennen, daß die gemäß dem Stand der Technik erzeugte Glanzzinkschicht eine vollkommen ebene Oberfläche aufweist.
- [0046] [Fig. 4](#) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht bei 400-, 800-facher und 2000-facher Vergrößerung. Bereits bei 400-facher Vergrößerung ist die deutliche Strukturierung der erfindungsgemäßen Mattzinkschichten zu erkennen. Die Aufnahmen zeigen eine gleichmäßig rauhe sandpapierartige Oberfläche.
- [0047] [Fig. 5](#) zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht bei 400-facher, 800-facher und 2000-facher Vergrößerung. Auch hier läßt sich bereits bei 400-facher Vergrößerung deutlich die Oberflächenstrukturierung der erzeugten Schicht erkennen. Bei 2000-facher Vergrößerung läßt sich erkennen, daß die Oberfläche eine gleichmäßig rauhe, gewebartige Struktur aufweist.
- [0048] [Fig. 6](#) zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer gemäß dem Stand der Technik abgeschie-

denen Glanzzinkschicht. Die ermittelte mittlere Rauhtiefe RMS der Glanzzinkschicht liegt in einem Bereich von 9,5 bis 10 nm.

**[0049]** [Fig. 7](#) zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht. Es läßt sich deutlich die Strukturierung der Oberfläche erkennen. Die mittlere Rauhtiefe RMS der sauer abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht liegt in einem Bereich zwischen 70 und 90 nm.

**[0050]** [Fig. 8](#) zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht. Auch hier läßt sich deutlich die Oberflächenstrukturierung der erfindungsgemäßen Zinkschicht erkennen. Die mittlere Rauhtiefe RMS der alkalisch abgeschiedenen erfindungsgemäßen Schicht liegt in einem Bereich zwischen 80 und 136 nm.

**[0051]** [Fig. 9](#) zeigt die Gegenüberstellung der Rauheitsprofile einer aus dem Stand der Technik bekannten Glanzzinkschicht, einer aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht und einer aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedenen erfindungsgemäßen Mattzinkschicht (Quasar, G3, G5). Die Unterschiede in den Rauheitsprofilen der erfindungsgemäßen Mattzinkschichten gegenüber den aus dem Stand bekannten Glanzzinkschichten zeigen deutlich die gleichmäßige starke Oberflächenstrukturierung der erfindungsgemäß abgeschiedenen Schichten.

**[0052]** [Fig. 10](#) zeigt eine Aufnahme eines erfindungsgemäß mattverzinkten Werkstücks und eines gemäß dem Stand der Technik glanzverzinkten Werkstücks. Im oberen Bereich der Aufnahme, zu Oberst liegend, ist das erfindungsgemäß mattverzinkte Werkstück zu erkennen, darunter befindet sich das glanzverzinkte Werkstück. Die unterschiedlichen optischen Eindrücke der Werkstücke sind deutlich zu erkennen.

**[0053]** [Fig. 11](#) zeigt zwei vergleichende Abbildungen von erfindungsgemäß mattverzinkten Werkstücken und dem sich ergebenden optischen Eindruck der Werkstücke nach anschließender Lackierung, Ausbildung einer Konversionsschicht oder Ausbildung einer Konversionsschicht und darauffolgende Lackierung. In der linken Abbildung repräsentieren die von links gesehen ersten drei Werkstücke erfindungsgemäß aus einem sauren Elektrolyten abgeschiedene matte Zinkschichten. Die letzten drei Werkstücke der linken Aufnahme repräsentieren erfindungsgemäß aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschiedene Zinkschichten. Die rechte Abbildung in [Fig. 11](#) zeigt von links nach rechts ein in einem erfindungsgemäßen sauren Mattzink-elektrolyten beschichtetes Werkstück nach anschließender Lackierung, ein in einem erfindungsgemäß alkalischen Mattzink-elektrolyten beschichtetes Werkstück nach anschließender Ausbildung einer Konversionsschicht, ein erfindungsgemäß in einem sauren Elektrolyten beschichtetes Werkstück nach anschließender Ausbildung einer Konversionsschicht und darauffolgender Lackierung, ein erfindungsgemäß in einem alkalischen Mattzink-elektrolyten beschichtetes Werkstück nach anschließender Lackierung, ein erfindungsgemäß in einem sauren Mattzink-elektrolyten beschichtetes Werkstück nach anschließender Ausbildung einer Konversionsschicht und ein erfindungsgemäß in einem alkalischen Mattzink-elektrolyten beschichtetes Werkstück nach anschließender Ausbildung einer Konversionsschicht und darauffolgender Lackierung. Es läßt sich erkennen, daß auch die nachfolgenden Oberflächenbehandlungen nicht zu einem starken Aufglänzen der Beschichtungen, respektive der Oberflächen führen.

#### Ausführungsbeispiel

**[0054]** Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei sich jedoch die Erfindung in keinster Weise auf die Ausführungsbeispiele beschränken läßt.

#### Vergleichsbeispiele:

A1) Einem Grundelektrolyten der Zusammensetzung nach (A) wurden handelsübliche Zusätze ("Quasar 3000", Fa. Dr. M. Kampschulte GmbH & Co.KG, Düsseldorf) nach Gebrauchsanweisung zugegeben. Es wurden gleichmäßig – glänzende Überzüge erzielt.

Diese werden im nachfolgenden "Quasar" genannt.

A2a) Anschließend wurde die Arbeitstemperatur auf 50° Celsius erhöht. Die erzielte Schicht war grau-matt, ungleichmäßig und wolkig über den Prüfkörper verteilt.

A1b) Dem Grundelektrolyten der Zusammensetzung nach (A) wurde nur die Ansatzlösung des beschriebenen Verfahrens nach A1) unter sonst gleichen Anwendungsbedingungen zugegeben.

Die erzielte Schicht war ungleichmäßig grau-matt mit amorphen Bestandteilen.

## Ausführungsbeispiele:

A3) Einem Grundelektrolyten der oben beschriebenen Zusammensetzung wurde ein Ethylhexylsulfat in Mengen zwischen 0,01 und 10 g/l zugegeben (Lutensit TC-EHS, Hersteller: BASF, Ludwigshafen). Die erzielten Schichten waren matt-halbgläzend.

A4) Dem Elektrolyten nach A3) wurde zusätzlich ein sulfopropyliertes Alkoxylat (Ralufon NAPE 14-90, Hersteller: Raschig AG, Ludwigshafen) in Mengen zwischen 0,01 und 10 g/l zugegeben. Die erzielten Schichten waren matt-halbgläzend.

A5) Dem Elektrolyten nach A4) wurde zusätzlich ein Ethersulfonat (Ralufon F5-13, Hersteller: Raschig AG, Ludwigshafen) in Mengen zwischen 0,01 und 10 g/l zugegeben. Die erzielten Schichten waren gleichmäßig matt-halbgläzend.

A6) Dem Elektrolyten nach A5) wurde zusätzlich ein Naphthalinsulfonsäure-Kondensat (Tamol NN 8906, Hersteller: BASF, Ludwigshafen) in Mengen von 0,01–10 g/l zugegeben.

Die erzielten Schichten waren gleichmäßig – seidenmatt über den angewendeten Stromdichtebereich.

Eine Messung der bei gleicher Expositionszeit und angewandter Strommenge erzielten Schichtdicke zeigte keine signifikanten Unterschiede in den erreichten Schichtstärken bei gleichen Meßpunkten.

Die Prüfkörper nach A1) und A6) wurden einer REM- und einer RFM-Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich, daß der Prüfkörper nach A1) keine Mikrorauhigkeit aufwies, der Prüfkörper nach A6) aber erhebliche, gleichmäßig über den Prüfkörper verteilte Mikrorauhigkeiten mit entsprechend gleichmäßiger Lichtbrechung.

## Beispiele für die Verzinkung in alkalischen Elektrolyten:

## Vergleichsbeispiel:

B1) Einem Grundelektrolyten der Zusammensetzung nach (B) wurden handelsübliche Zusätze ("Surtec 704", Fa. Surtec GmbH, Trebur) nach Gebrauchsanleitung zugegeben. Es wurden glänzende Überzüge erzielt.

B2) Anschließend wurde die Arbeitstemperatur auf 50° C erhöht. Die erzielte Schicht war grau-matt, ungleichmäßig und wolkig über den Prüfkörper verteilt.

Bei der anschließenden Konversion glänzten die Schichten wieder auf.

B3) Einem Grundelektrolyten nach (B) wurden handelsübliche Zusätze für ein Mattzinkbad (Zincaslot MT 10, Fa. Dr. Ing. Max Schlötter GmbH, Geislingen/Steige) nach Gebrauchsanleitung zugegeben. Es wurden ungleichmäßige, halbglänzende Niederschläge erzielt.

Bei der Anwendung des Elektrolyten nach B3) auf geometrisch gleiche Teile einmal aus Zinkdruckguß, einmal aus Stahl, war nach der galvanischen Behandlung unverändert zu erkennen, welche Teile aus welchem Grundmaterial bestanden.

B4) Anschließend wurde die Arbeitstemperatur des Versuches unter B3) auf 50°C erhöht. Die erzielte Schicht war grau-matt, ungleichmäßig und wolkig über den Prüfkörper verteilt.

Bei der anschließenden Konversion glänzten die Schichten wieder auf.

## Ausführungsbeispiele:

B5) Einem Grundelektrolyten nach (B) wurde eine quarternäre Ammoniumverbindung (Servon XB 58, Hersteller elementis Specialities B.V., Delden (NL)), in Mengen von 0,01–10 ml/l, zugegeben. Es wurden gleichmäßig seidenmatt Niederschläge erzeugt. Beim anschließenden Aufbringen einer Konversion glänzten diese nur noch geringfügig auf.

B6) Einem Grundelektrolyten nach (B) wurde ein kationisches Polymer (Polyquaternium-7, CAS Nr. 26590-05-6) zugegeben.

Es wurden gleichmäßig seidenmatt Niederschläge erzeugt.

Beim anschließenden Aufbringen einer Konversion blieben diese Schichten gleichmäßig seidenmatt.

B7) Einem Grundelektrolyten nach (B) wurde ein kationisches Polymer (Polyquaternium-6, Cas-Nr. 26062-79-3) zugegeben.

Es wurden gleichmäßig seidenmatt Niederschläge erzeugt.

Beim anschließenden Aufbringen einer Konversion blieben diese Schichten gleichmäßig seidenmatt.

B6) Einem Grundelektrolyten nach (B) wurde ein kationisches Polymer (Mirapol A-15, Hersteller: Rhodia HPCI; Aubervilliers, (F)) ohne Zugabe weiterer Additive zugegeben.

Es wurden gleichmäßig seidenmatt Niederschläge erzeugt. Diese werden nachfolgend "G5" genannt.

Beim anschließenden Aufbringen einer Konversion blieben diese Schichten gleichmäßig seidenmatt.

Der Prüfkörper nach B6) wurde einer REM- und einer RFM-Untersuchung unterzogen. Es zeigt sich eine

Oberflächenstruktur, welche keiner bislang bekannten Oberflächenstruktur galvanisch abgeschiedener Zinkschichten entspricht.

Eine Messung der bei gleicher Expositionszeit und angewandter Strommenge erzielten Schichtdicke zeigte keine signifikanten Unterschiede in den erreichten Schichtstärken bei gleichen Meßpunkten.

Die Prüfkörper nach A1) (Glanzzink, "Quasar") sowie nach A6) (mattes Zink, "G3") sowie nach B6) (mattes Zink, "G5") wurden einer Profilanalyse unterzogen. Es zeigte sich, daß die matten Zinkschichten eine charakteristische Mikrorauhigkeit aufweisen, die sie von glänzenden Schichten signifikant unterscheidet.

Es wurden gleiche Teile aus unterschiedlichen Grundmaterialien, Stahl oder Zinkdruckguß, einer Behandlung nach B6) unterzogen. Diese Teile wurden anschließend in einer handelsüblichen dreiwertigen Passivierung einer Konversion unterzogen, sowie teilweise einer Lackierung in einem handelsüblichen Lack auf Polymerbasis ohne Zugabe weiterer Mattierungsmittel unterzogen.

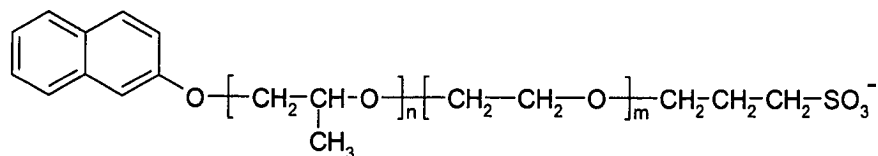
Es waren keine Unterschiede erkennbar, aus denen hervorging

- unterschiedliches Grundmaterial;
- ob nachträglich lackiert oder nicht,
- ob in einem sauren oder einem alkalischen Elektrolyten mattverzinkt.

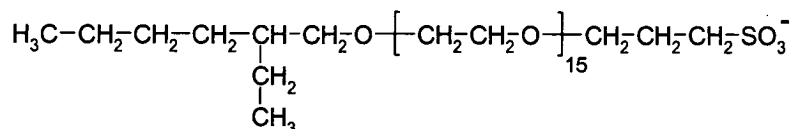
### Patentansprüche

1. Zinkbeschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung eine mittlere Rauhtiefe RMS von ca. 10 nm bis ca. 150 nm aufweist.
2. Zinkbeschichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung galvanisch abgeschieden wurde.
3. Zinkbeschichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einem sauren Elektrolyten abgeschieden wurde.
4. Zinkbeschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschieden wurde.
5. Zinkbeschichtung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einem cyanidfreien Elektrolyten abgeschieden wurde.
6. Elektrolyt zur Abscheidung einer seidenmatten Zinkbeschichtung auf einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt neben einer Quelle für Zink-Ionen mindestens ein als Mattierungsmittel wirkendes Additiv enthält.
7. Elektrolyt gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als Mattierungsmittel eine Verbindung der Gruppe bestehend aus den nachfolgend dargestellten allgemeinen Formeln 1, 2, 3 und 4 oder Mischungen dieser enthält, wobei diese den allgemeinen Formeln

Formel 1

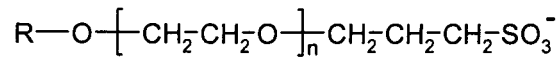


Formel 2

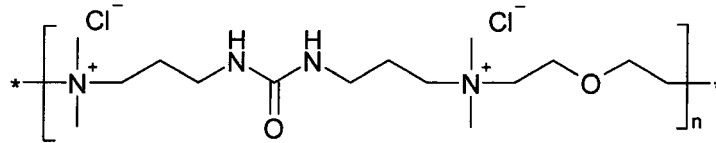




## Formel 3



## Formel 4



entsprechen.

8. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt das Matierungsmittel in einer Konzentration von ungefähr 0,01 g/l bis ungefähr 10 g/l enthält.

9. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt weitere Additive enthält.

10. Elektrolyt gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als weitere Additive wenigstens eine Substanz der Gruppe bestehend aus Tenside, organische Säuren, anorganische Säuren, Einemner, Alkalisierungsmittel oder Komplexbildner enthält.

11. Verfahren zur Abscheidung von seidenmatten Zinkschichten aus Substraten, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:

- Vorbehandeln der zu beschichtenden Oberfläche,
- Kontaktieren der zu beschichtenden Oberfläche mit einem Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtende Oberfläche mit dem Elektrolyten bei einer Temperatur zwischen ungefähr 10° Celsius und ungefähr 60° Celsius kontaktiert wird.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtende Oberfläche mit dem Elektrolyten für eine Zeit zwischen ungefähr 5 Minuten und ungefähr 120 Minuten kontaktiert wird.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß während der Kontaktierung des Substrats mit den Elektrolyten eine Spannung angelegt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß während der Kontaktierung der Oberfläche mit dem Elektrolyten eine Stromdichte zwischen ungefähr 0,5 A/dm<sup>2</sup> und ungefähr 6,0 A/dm<sup>2</sup> eingestellt wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Einstellung der Stromdichte anzulegende Spannung als Gleichspannung, Pulsspannung oder Puls-Revers-Spannung angelegt wird.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

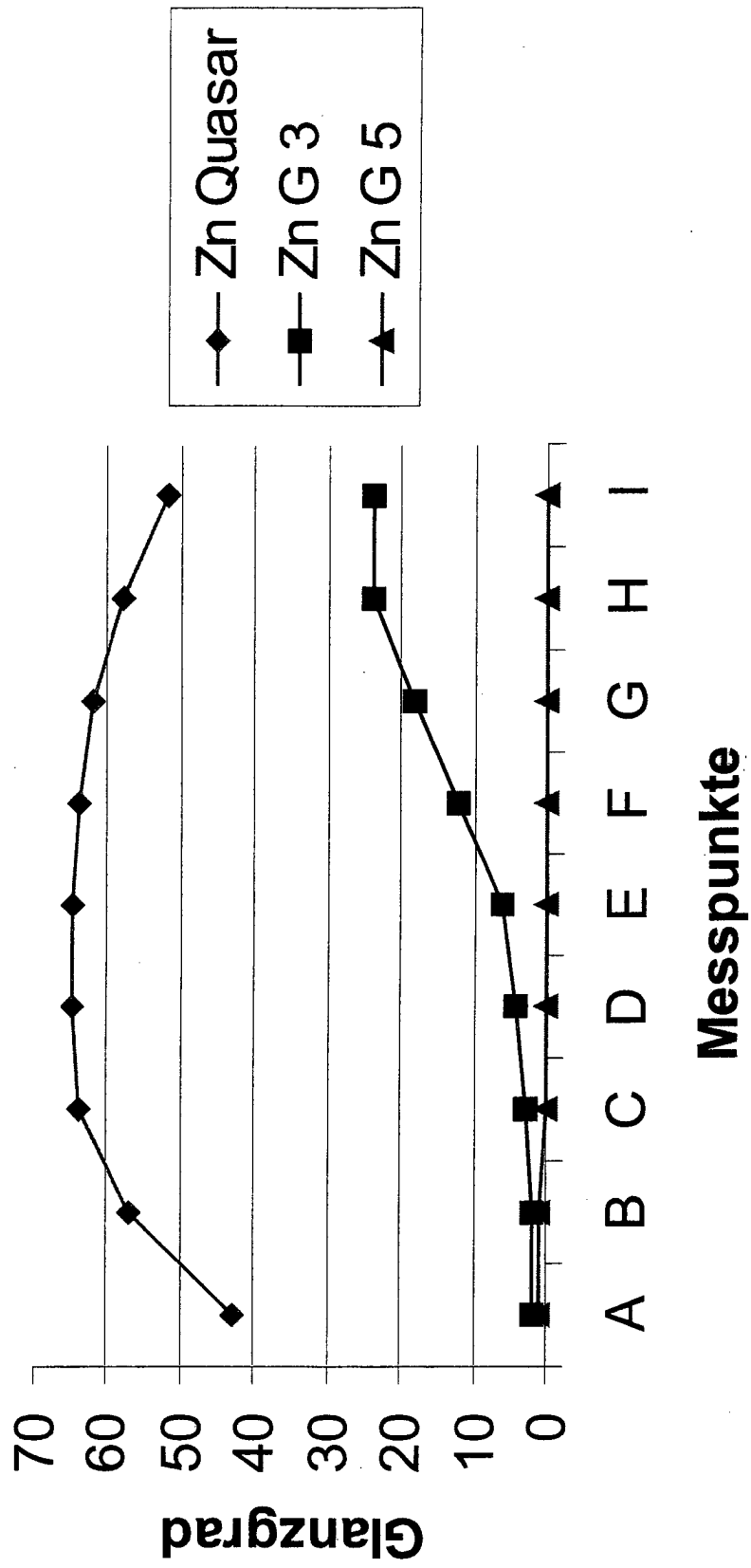


Fig. 2

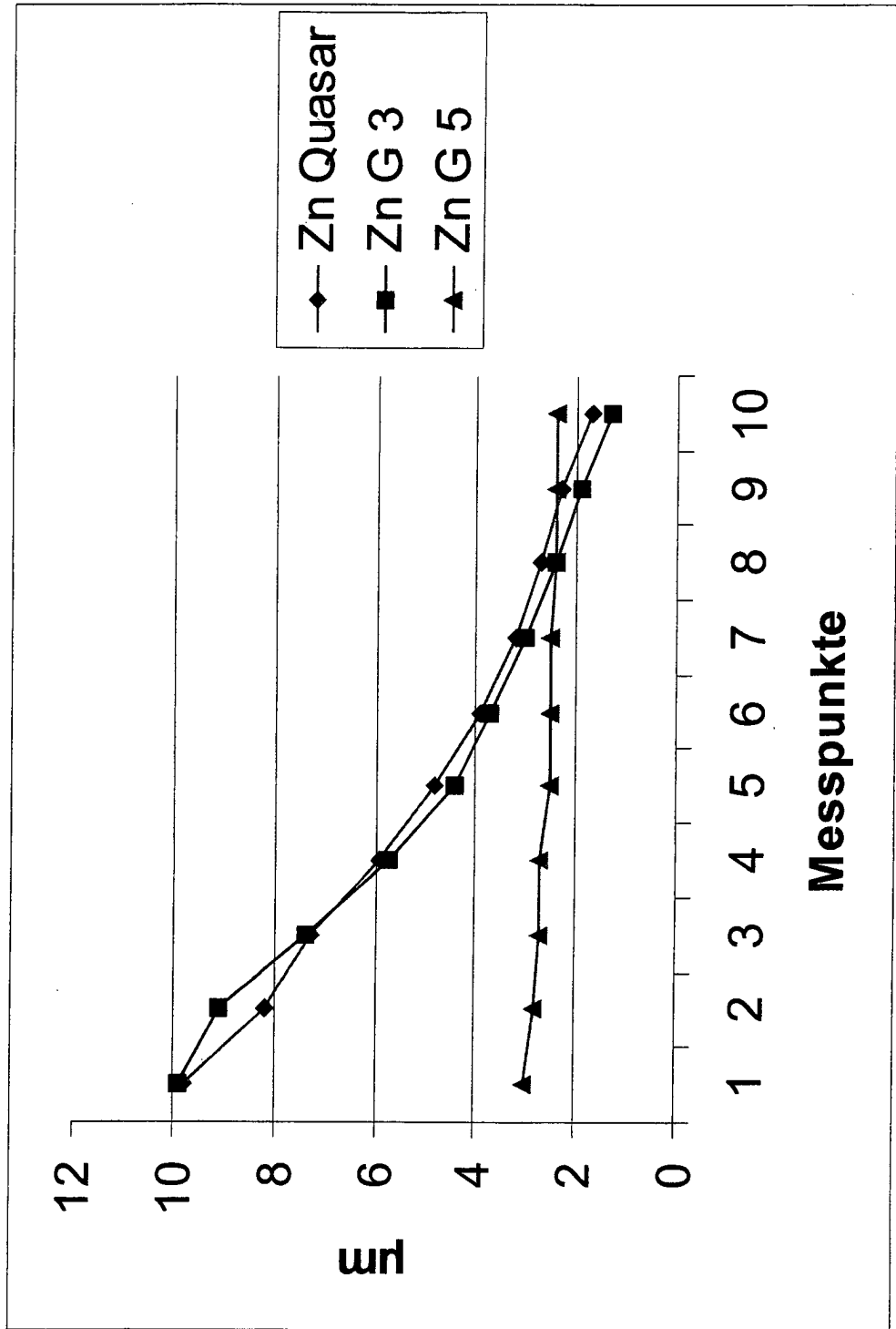
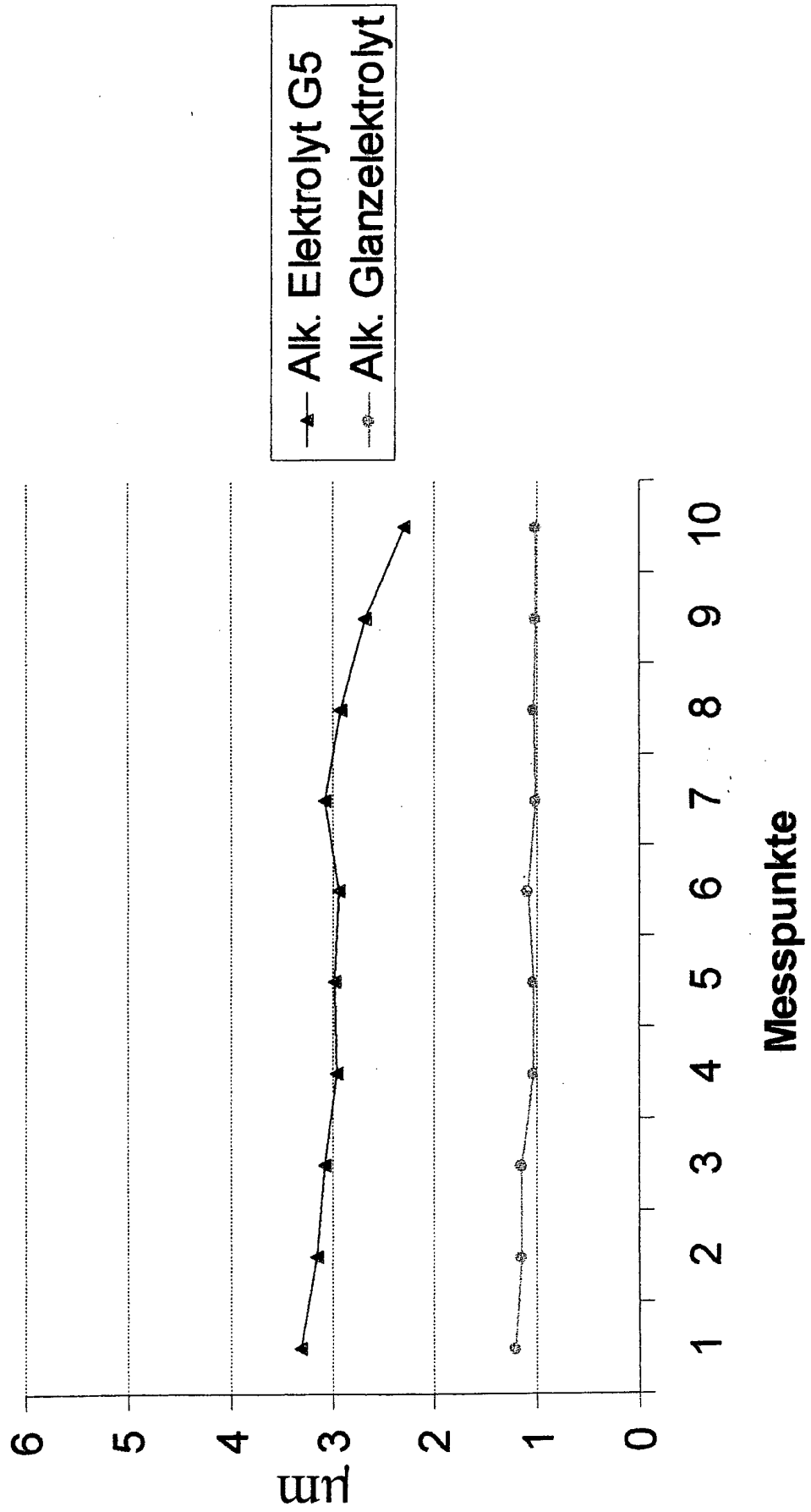
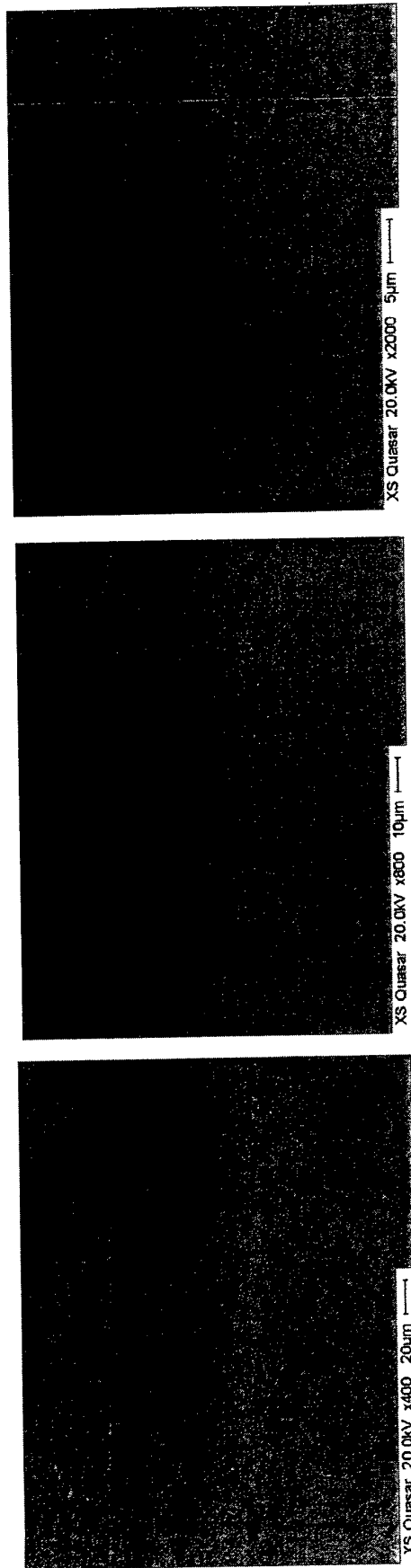


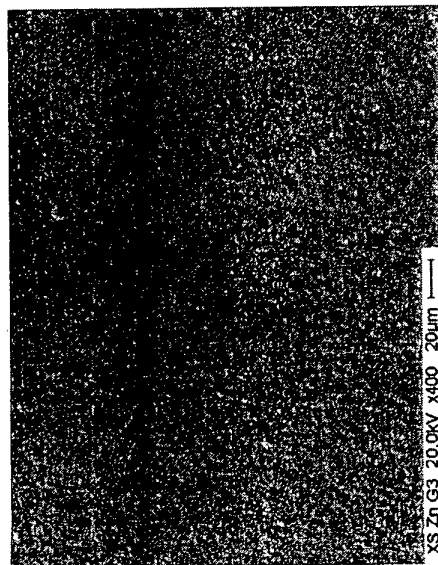
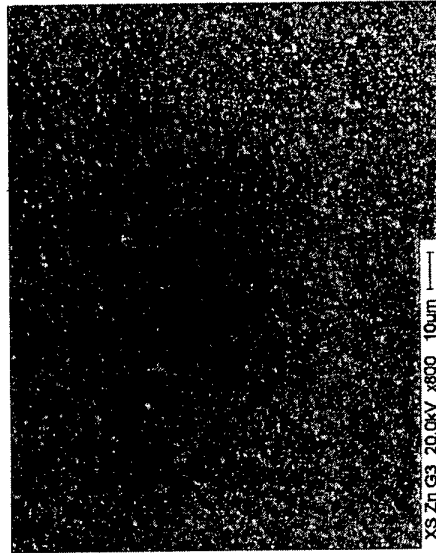
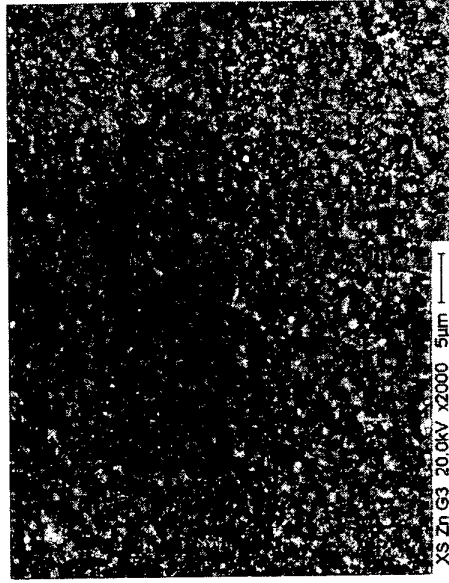
Fig. 2A



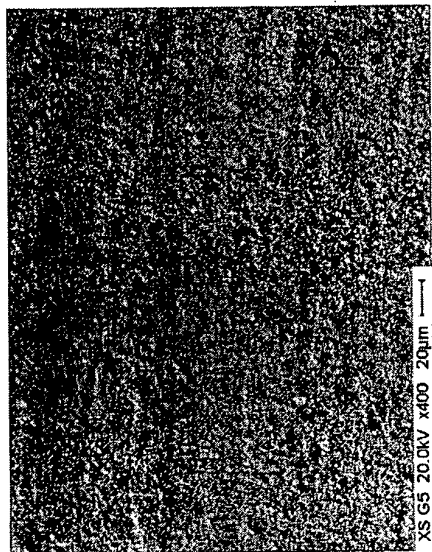
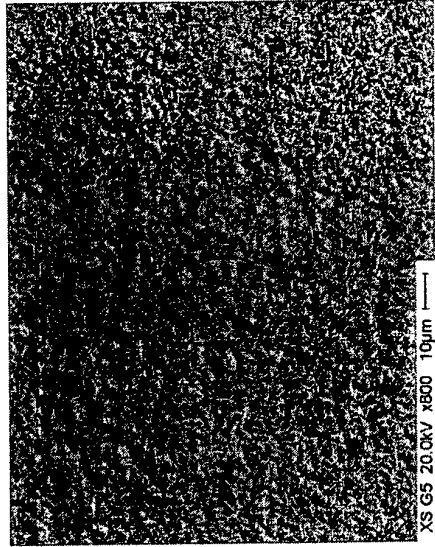
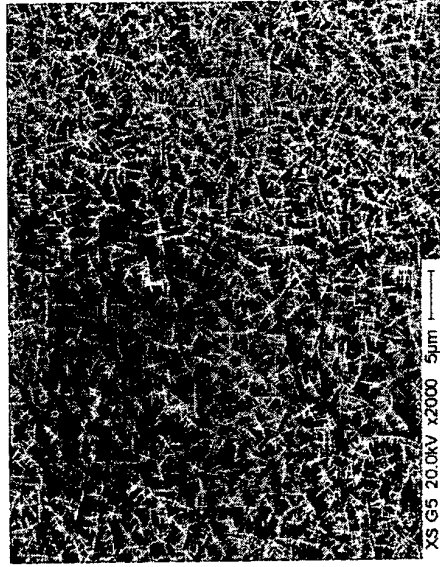
**Fig. 3**



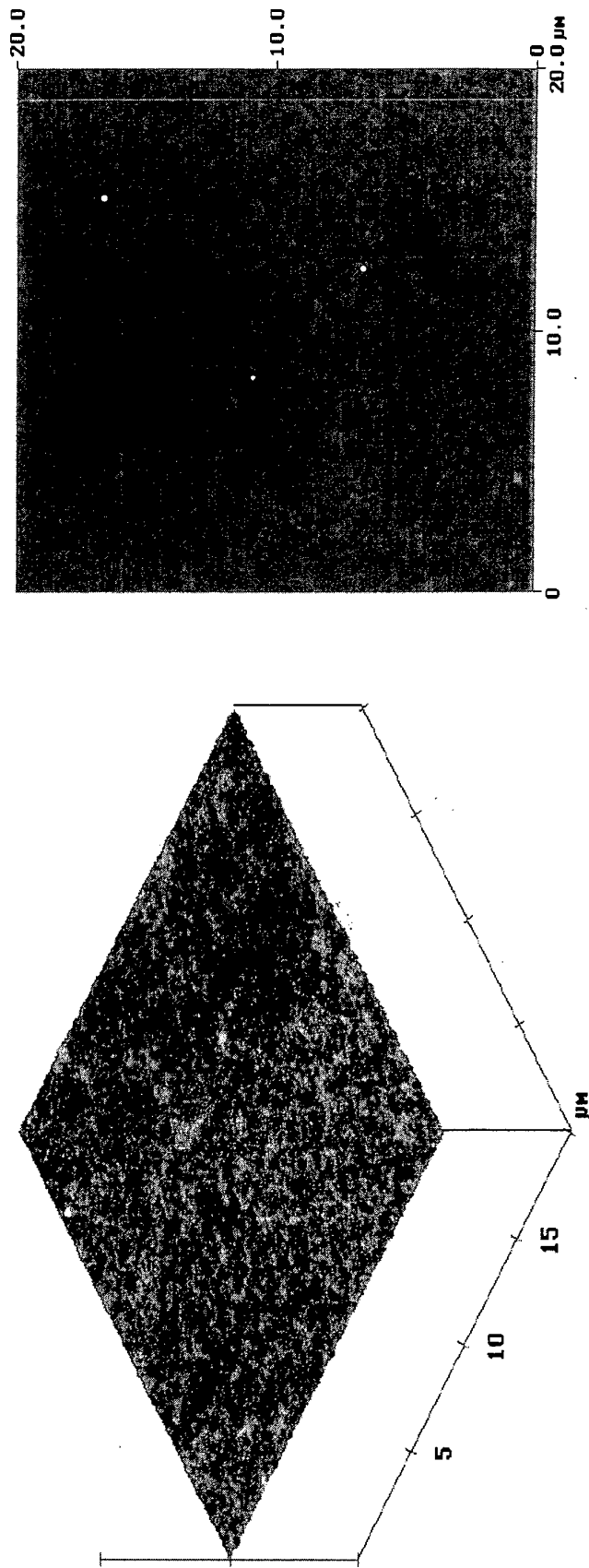
**Fig. 4**



**Fig. 5**

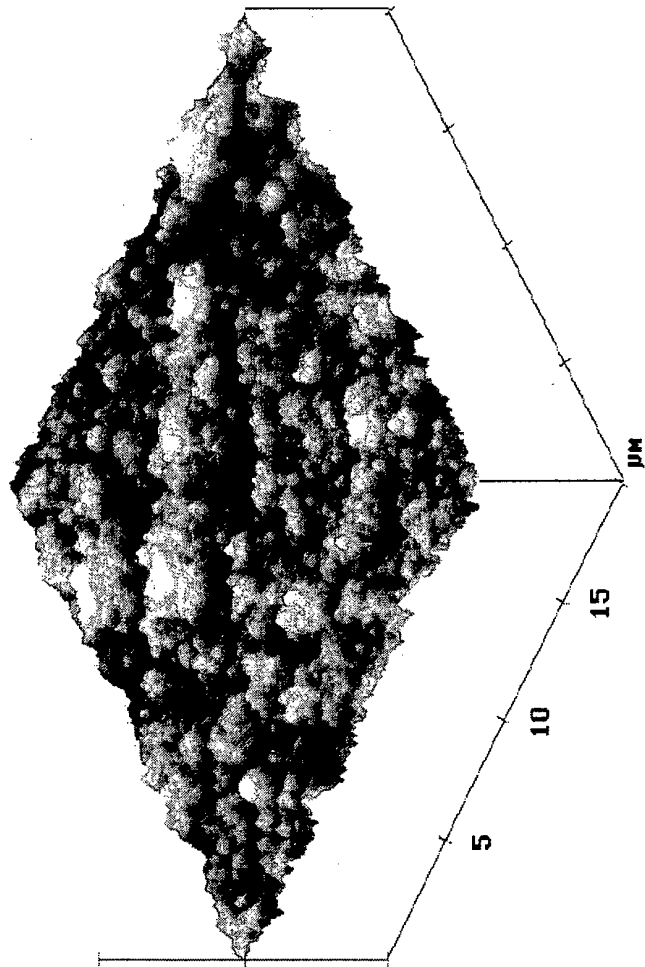
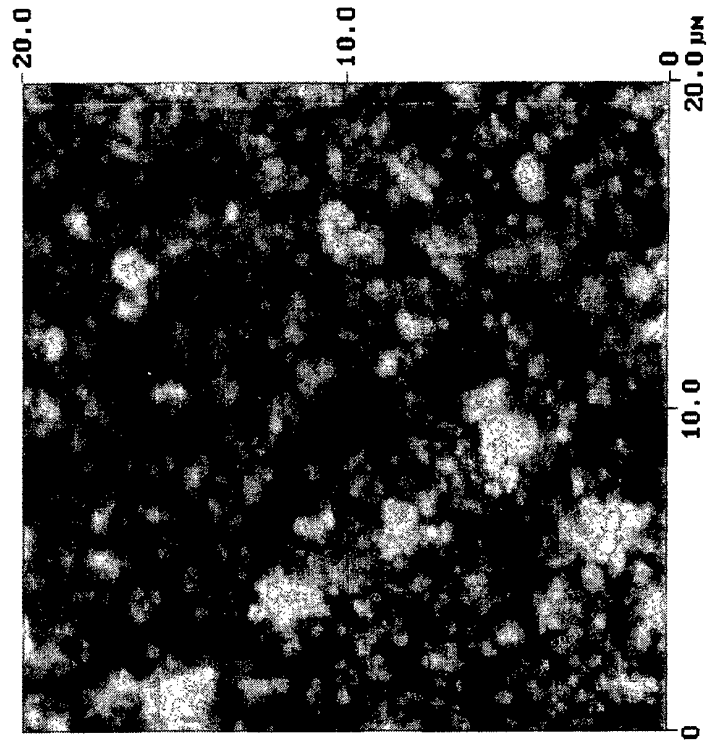


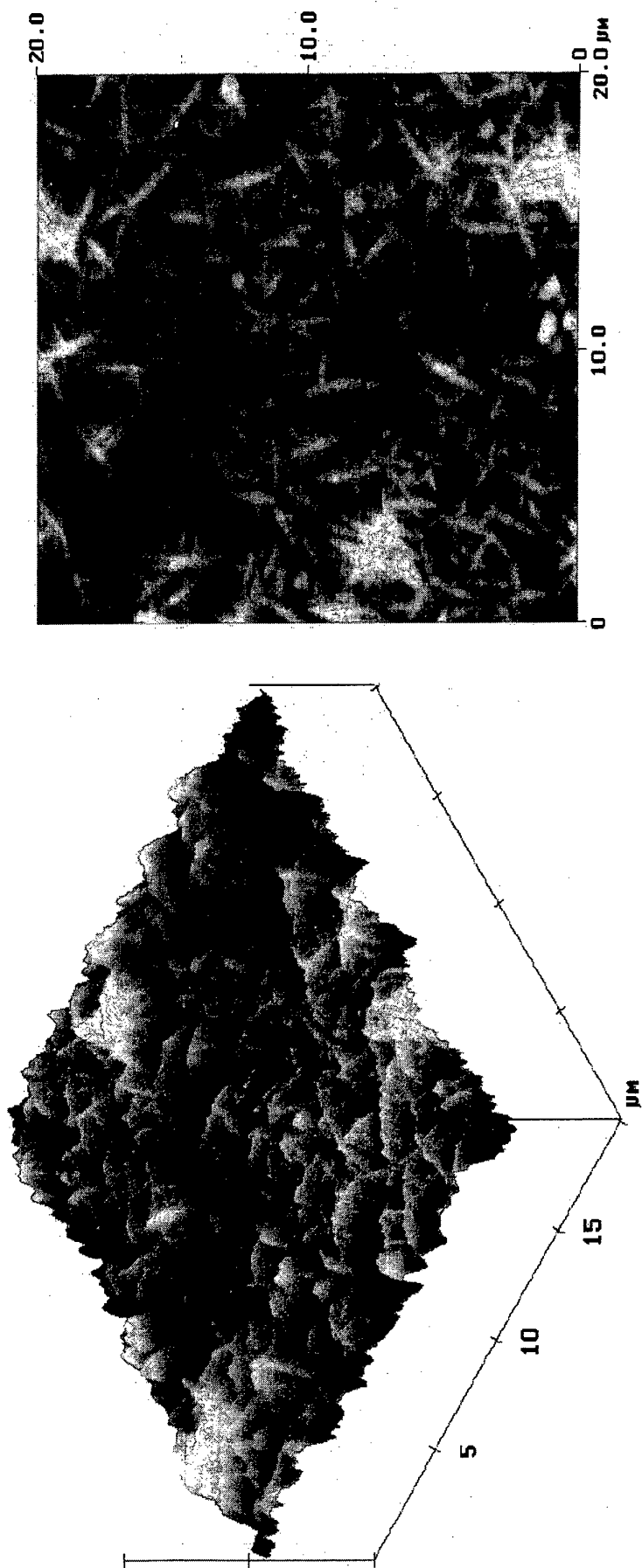
**Fig. 6**





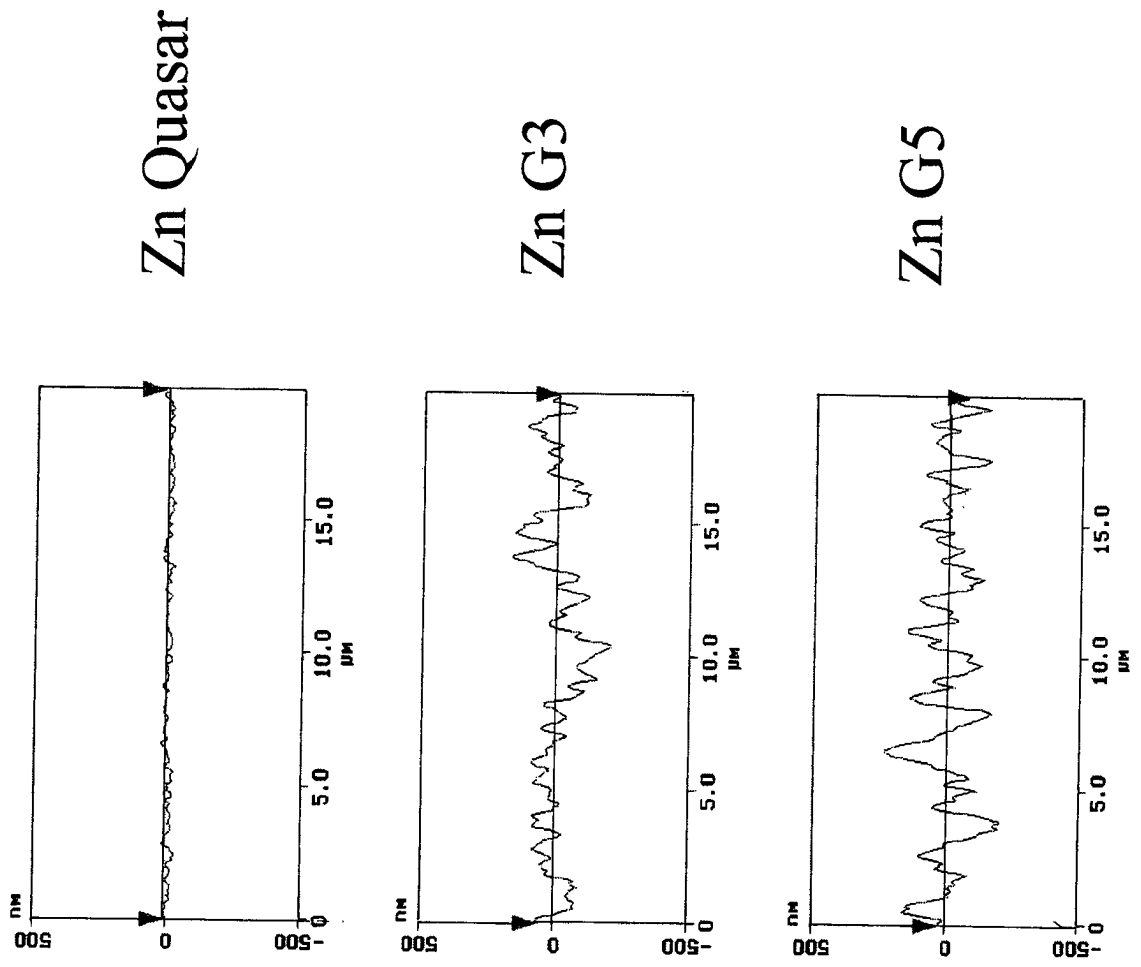
**Fig. 7**

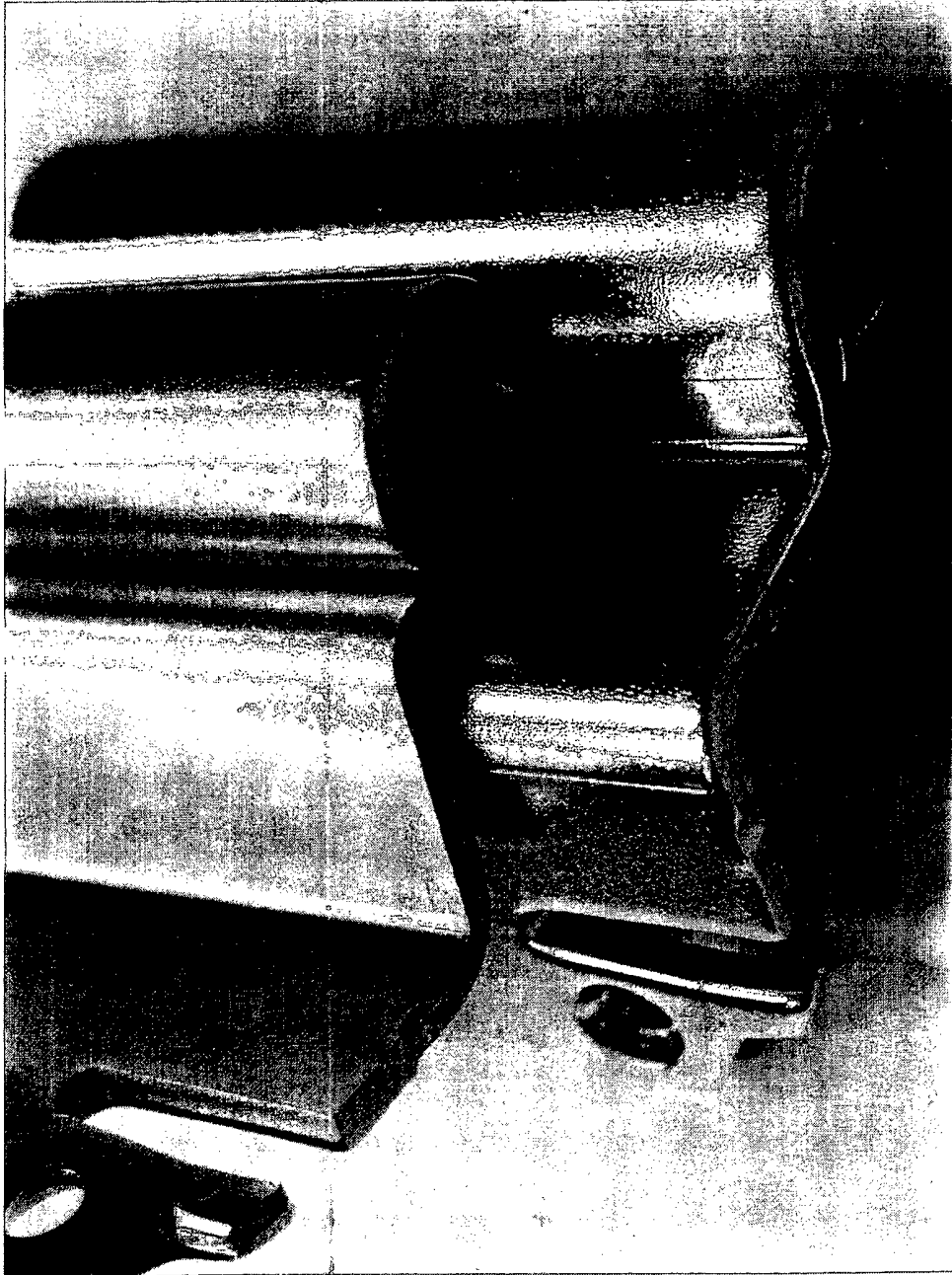




**Fig. 8**

**Fig. 9**





**Fig. 10**

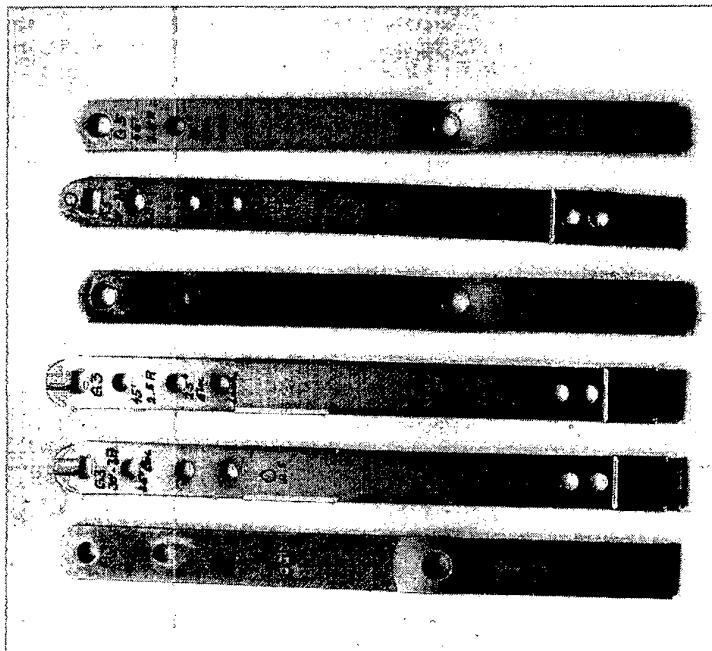
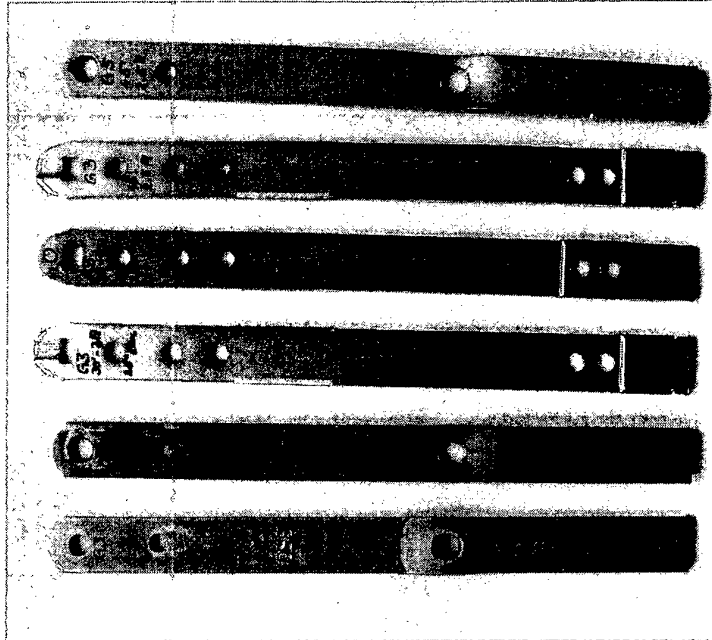


Fig. 11