(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 867 528 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.09.1998 Patentblatt 1998/40

(21) Anmeldenummer: **97105203.0**

(22) Anmeldetag: **27.03.1997**

(51) Int. Cl.[6]: **C25D 3/46**, C25D 3/48, C25D 3/52, C25D 3/00, C25D 5/06, C25D 5/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(71) Anmelder:
ALLGEMEINE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT AG
75175 Pforzheim (DE)

(72) Erfinder: **Faheem, Mamdoh Amin**
75239 Eisingen (DE)

(74) Vertreter: **Hirsch, Hans-Ludwig**
Degussa AG,
Patentabteilung,
Postfach 13 45
63403 Hanau (DE)

(54) Gelförmiger Edelmetalleelektrolyt

(57) Die Erfindung betrifft gelförmige Edelmetallelektrolyte zur galvanischen Abscheid von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken. Diese enthalten in wässriger Lösung ein cyanidfreies Edelmetallsalz und als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder der Polyethylenglycole.

EP 0 867 528 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen gelförmigen Edelmetallelektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken.

Eines der gängisten Verfahren zur Erzeugung flächiger Edelmetallüberzüge auf metallischen Werkstükken ist die galvanische Abscheidung. Hierbei wird aus einem Elektrolytbad, das im wesentlichen eine wässrige Lösung eines Edelmetallssalzes darstellt, mit Hilfe von Gleichstrom das Edelmetall auf der Werkstückoberfläche abgeschieden. Spezialformen der galvanischen Edelmetallabscheidung sind das Tampongalvanisieren und das Stiftgalvanisieren. Mit diesen Verfahren können Flächenelemente des Werkstückes selektiv lokal galvanisiert werden. Hierbei wird das mit der Kathode einer Gleichspannungsquelle verbundene Werkstück mit einer griffelartig gestalteten Anode, deren Spitze einen saugfähigen Tampon oder Stiftkopf aufweist, der mit Elektrolyt getränkt ist, manuell bearbeitet, wobei die bearbeitete Fläche galvanisiert wird. Diese Techniken, entsprechende Arbeitsgeräte und erforderliches Zubehör sind an sich bekannt und werden in Industrie und Atelier eingesetzt. Beispiele für die Anwendung sind das Aufbringen von dekorativen Mustern auf Metallwaren wie Schmuck, Brillengestellen oder Besteckteilen, weiterhin die Erzeugung funktioneller Edelmetallschichten, etwa an Kontakten von elektrischen Bauteilen oder bei Reparaturarbeiten an Leiterplatten.

Die beim Tampon- bzw. Stiftgalvanisieren eingesetzten handelsüblichen Edelmetall-Elektrolytbäder weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. Als wässrige Lösungen von im wesentlichen Edelmetallsalzen besitzen diese naturgemäß eine dünnflüssige Konsistenz. Dies bringt Bearbeitungsprobleme mit sich, etwa durch unkontrolliertes Verlaufen der Elektrolytlösung auf der Werkstückoberfläche oder Herabtropfen von dem Objekt. Bedingt durch die dünnflüssige Konsistenz entsteht auf der Werkstoffoberfläche bei dem Bestreichen mit dem elektrolytgetränkten Tampon oder Stift auch nur ein sehr dünner Flüssigkeitsfilm, aus dem das Edelmetall abgeschieden wird. Dementsprechend ist die pro Flächenelement und Zeiteinheit abgeschiedene Edelmetallmenge sehr gering. Typisch sind Abscheidegeschwindigkeiten von 0,01 bis 1 µm/min, insbesondere etwa 0,1 µm/min. Die Erzeugung ausreichend dicker Schichten bedarf daher einer längeren wiederholten Bearbeitung des jeweiligen Flächenelementes. Weiterhin sind Haftfestigkeit und Schichthärte der so erzeugten Edelmetallüberzüge oft noch ungenügend. Schließlich enthalten die handelsüblichen Edelmetall-Elektrolytlösungen in den meisten Fällen Cyanide. Bei der manuellen Bearbeitung sind daher besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich um den Kontakt mit diesen hochgiftigen Substanzen und das Einatmen von entsprechenden Dämpfen zu vermeiden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, die an sich bekannten Edelmetall-Elektrolytbäder im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit beim Tampon- bzw. Stiftgalvanisieren zu verbessern bzw. Elektrolyte zu entwickeln, die die vorgeschriebenen Nachteile nicht mehr aufweisen.

In Fachkreisen ist ein gelförmiger Goldelektrolyt bekannt geworden, der grundsätzlich auch zur Anwendung in der Tampon- bzw. Stiftgalvanisierung geeignet ist. Bei diesem wird die gelförmige Konsistenz, die Vorteile bei der Dosierung bzw. Plazierung auf dem Werkstück mit sich bringt, durch einen Gehalt an pyrogener Kieselsäure erzeugt. Nachteilig an diesem Produkt ist, daß es das Gold in Form von Kaliumgoldcyanid enthält, also nicht cyanidfrei ist. Es hat sich gezeigt, daß ein Ersatz von Cyanid durch nichtcyanidische Goldsalze in diesem System sofort zur Zersetzung durch Ausscheidung von elementarem Gold führt. Weiterhin nachteilig ist die partikuläre Natur der als Verdickungsmittel zugesetzten pyrogenen Kieselsäure. Hierdurch wird die Dosierbarkeit des Gels, etwa durch eine dünne Kanüle, begrenzt. Bei der streichenden bzw. wischenden Verarbeitung kann der "Schmiergeleffekt" der Kieselsäurepartikel zur Beschädigung der aufgalvanisierten Goldschicht führen. Weiterhin ist die Langzeitstabilität dieses Edelmetallgels nicht ausreichend, da sich zu einem die Partikel absetzen und zum anderen Zersetzung durch Goldabscheidung auftritt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß sich gelförmige Edelmetall-Elekrolyse erhalten lassen, wenn man zu einer cyanidfreien Edelmetall-Elektrolytlösung als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder Polyethylenglycole gibt. Es hat sich gezeigt, daß derartige gelförmige Edelmetallelektrolyte stabil und insbesondere langzeit-lagerstabil sind, sich auf Grund ihrer verarbeitungsgerechten viskosen Konsistenz insbesondere in der Tampon- bzw. Stiftgalvanisierung vorzüglich verarbeiten und sich mit ihnen bei überraschend hoher Abscheidegeschwindigkeit hervorragende Edelmetallschichten erzeugen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein gelförmiger Edelmetallelektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken, enthaltend in wässriger Lösung ein Salz eines Edelmetalles und einen Gelbildner, der dadurch gekennzeichnet ist, daß dieser ein cyanidfreies Edelmetallsalz und als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder der Polyethylenglycole enthält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines gelförmigen Edelmetallelektrolyts bei dem man zur einer cyanidfreien Lösung eines Edelmetallsalzes als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder der Polyethylenglycole gibt.

Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus die Verwendung derartiger gelförmiger Edelmetallelektrolyte zur lokal begrenzten galvanischen Abscheidung

von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken, insbesondere bei der Tampon- bzw. Stiftgalvanisierung.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein Verfahren zur Erzeugung von flächigen Edelmetallüberzügen auf metallischen Werkstücken durch lokal begrenzte galvanische Abscheidung, bei dem man einen gelförmigen Edelmetallelektrolyten selektiv auf die Oberfläche eines mit der Kathode einer Gleichspannungsquelle verbundenen Werkstückes aufbringt und durch Inkontaktbringen mit einer Anode lokal galvanisiert.

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyte enthalten in wässriger Lösung ein nichtcyanidisches Edelmtallsalz und auch sonst keine cyanidischen Zusätze. Aus diesem Grunde sind sie gerade bei manueller Verarbeitung, wie es für die Tampon- und Stiftgalvanisierung typisch ist, gefahrlos zu handhaben. Unter Edelmetallen sind insbesondere die Elemente Gold und Silber sowie die Platingruppenmetalle zu verstehen. Von wesentlicher Bedeutung für die galvanische Erzeugung von Edelmetallschichten, insbesondere für dekorative Zwecke, sind Gold, Silber, Platin, Palladium und Rhodium. Aus der breiten Palette nichtcyanidischer Edelmetallsalze seien die folgenden beispielhaft genannt:

Ammoniumgoldsulfit, Silbernitrat, Hexachloroplatin(IV)-Säure, Tetraaminpalladium(II)-chlorid und Rhodium(II)-sulfat. Geeignete Rezepturen für Edelmetallelektrolyte und ihre Herstellung sind an sich bekannt. Neben dem jeweiligen Edelmetallsalz können diese auch weitere, die Abscheidung und die Schichteigenschaften wie etwa Glanz und Härte steuernde Zusätze sowie legierungsbildende Edel- oder Unedelmetallsalze enthalten. Für den erfindungsgemäßen Zweck werden vorzugsweise handelsübliche cyanidfreie Edelmetallelektrolytlösungen eingesetzt. Zweckmäßigerweise weisen die erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyte einen Edelmetallgehalt von 10 bis 200 g/l und insbesondere 20 bis 100 g/l auf.

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyte enthalten als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder der Polyethylenglycole. Polymerprodukte aus diesen Substanzklassen weisen sich dadurch aus, daß sie mit Wasser bzw. mit wässrigen Medien homogene stabile kolloidale Lösungen bzw. Hydrogele bilden, wobei mit einem geringen Mengeneinsatz praktisch das gesamte Viskositätsspektrum abgedeckt werden kann.

Aus der Substanzklasse der Polysaccharide haben sich Polysaccharidgummi wie insbesonder Xanthangummi, Zellulosederivate wie insbesondere Ethoxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, sowie modifizierte Stärke bewährt.

Aus der Substanzklasse der Polyacrylsäurederivate eignen sich als Gelbildner vorzugsweise vernetzte Polyacrylsäure und Polyacrylamid.

Aus der Klasse der Polyethylenglycole werden erfindungsgemäß vorzugsweise solche mit Molmassen zwischen 1000 und 10.000 eingesetzt.

Eine breite Palette derartiger Gelbildner ist dem Fachmann bekannt und im Handel verfügbar und kann nach Herstellerangaben eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyte können diese Gelbildner in einem Anteil von 1 bis 100 g/l, vorzugsweise 10 bis 50 g/l, enthalten. Für den Einsatz beim Tampon- bzw. Stiftgalvanisieren ist es zweckmäßig, wenn das erfindungsgemäße Edelmetallgel eine Viskosität von 1500 bis 4000 mPa • s, vorzugsweise 2000 bis 3000 mPa • s, aufweist. Bei derartigen Viskositätswerten läßt sich das Gel gut dosieren, etwa tropfenweise aus einer Spritze oder durch eine Kanüle, und es bleibt ohne zu verlaufen und abzutropfen an der Stelle der Werkstückoberfläche, wo es plaziert worden ist.

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyte können ganz einfach in der Weise hergestellt werden indem man zu einer cyanidfreien Lösung eines Edelmetallsalzes, beispielsweise einem entsprechenden handelsüblichen Edelmetallbad, einen der vorgenannten Gelbildner gibt und bis zur Einstellung einer viskosen, gelförmigen Konsistenz homogenisiert.

Es hat sich gezeigt das die erfindungsgemäßen Edelmetallgele stabil und insbesondere langzeit-lagerstabil sind. So läßt sich etwa nach zwei Jahren Lagerung weder eine Phasenseparierung noch eine Zersetzung durch Abscheidung von elementaren Edelmetall feststellen. Letzterer Befund ist besonders überraschend, da einerseits Edelmetallsalze katalytisch aktiv sind und andererseits der häufig stärker saure Charakter der eingesetzten Edelmetallelektrolytlösungen eine Zersetzung der organischen Polymere erwarten ließ. Bei Polysaccharid-Gelbildnern mußte insbesondere damit gerechnet werden, daß deren Abbauprodukte reduktiv auf Edelmetallsalze wirken.

Aufgrund ihres Gehaltes an organischen Gelbildnern ist es zweckmäßig, den erfindungsgemäßen Edelmetallgelen zusätzlich einen biozid wirkenden Konservierungsstoff zuzugeben. Hierdurch wird verhindert, daß insbesondere bei längerer Lagerung oder bei nicht weiterverbrauchtem Anbruch eine Zersetzung des organischen Gelbildners durch biologische Keime wie Bakterien oder Pilze eintritt. Aus der breiten Palette dem Fachmann zur Verfügung stehender Biozide haben sich vornehmlich jene der Klasse der PHB-Ester bewährt. Vorzugsweise kommt p-Hydroxy-benzoesäure-n-propylester zum Einsatz. Die Haltbarkeit des Edelmetallgels kann hierdurch auf mindestens 3 Jahre gesteigert werden.

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyte lassen sich besonders vorteilhaft bei der lokal begrenzten galvanischen Abscheidung von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken verwenden. Die Verwendung erfolgt vorzugsweise bei der Tampon- bzw. Stiftgalvanisierung, wie sie insbesondere

bei der dekorativen Vergoldung, Versilberung, Platinierung oder Rhodinierung gebräuchlich ist.

Das Verfahren zur Erzeugung flächiger Edelmetallüberzüge auf metallischen Werkstücken durch lokal begrenzte galvanische Abscheidung, insbesondere nach dem Tampon- bzw. Stiftverfahren, erfolgt in der Weise, daß man den erfindungsgemäßen gelförmigen Edelmetallelektrolyten selektiv auf die Oberfläche eines mit der Kathode einer Gleichspannungsquelle verbundenen Werkstückes aufbringt und durch Inkontaktbringen mit einer Anode lokal galvanisiert. Hierfür geeignete Galvanisierungsvorrichtungen sind bekannt und handelsüblich. Diese bestehen im Prinzip aus einem regelbaren Gleichrichter, der eine Gleichspannung von etwa 4 bis 25 Volt liefern kann. Das zu galvanisierende Objekt wird, beispielsweise über eine Klemme, mit der Kathode (Minus-Pol) des Gleichrichters verbunden. Als Anode dient ein mit dem Plus-Pol verbundenes griffelförmiges Werkzeug, dessen Spitze einen saugfähigen Tampon oder Stiftkopf, in die eine Platinelektrode mündet, aufweist. Diese Spitze wird mit dem Edelmetallelektrolyt getränkt beziehungsweise benetzt und dann mit dem Werkstück an den zu galvanisierenden Flächenelementen durch streichende oder wischende Bewegung in Kontakt gebracht. Meist wird mit einer Spannung von 8 bis 10 Volt galvanisiert.

Überraschend hat sich gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Edelmetallgelen erheblich höhere Abscheidungsgeschwindigkeiten zu erzielen sind als mit gängigen Edelmetallelektrolytlösungen. So lassen sich ohne weiteres Abscheidungsraten von bis etwa 22 µm/min (bezogen auf 1 cm^2 mit Gel bedeckter Fläche) erreichen.

Darüberhinaus hat sich überraschend gezeigt, daß die mit den erfindungsgemäßen Edelmetallgelen erhaltenen Schichten eine um durchschnittlich 100 HV (Vikkershärte) höhere Schichthärte aufweisen als solche die mit konventionellen Edelmetallelektrolyten zu erhalten sind.

Besonders günstige Schichteigenschaften lassen sich erzielen, wenn die Galvanisierung aus den erfindungsgemäßen Edelmetallgelen mit Hilfe einer gepulsten Gleichspannungsquelle erfolgt. Eine ensprechende Galvanisierungsvorrichtung weist neben dem die Gleichspannung liefernden Gleichrichter noch einen Pulsgenerator auf, der Gleichspannungspulse regelbarer Frequenz auf die Elektroden abgibt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

Beispiel 1

Ein handelsübliches neutrales, cyanidfreies Goldbad auf Basis von Ammoniumgoldsulfit(AURUNA® 591, Degussa AG) wird auf einen Goldgehalt von 20 g/l eingestellt. In 1 l dieser Lösung werden innerhalb 30 min 25 g pulverförmige Carboxymethylcellulose-Natriumsalz und 5 g p-Hydroxybenzoesäure-n-propylester (Konservierungsmittel) portionsweise eingerührt. Die Lösung erhält eine gelförmige Konsistenz mit einer Viskosität von 2500-3000 mPa • s. Das Gel wird in Dosierkartuschen zu 10 ml Inhalt abgefüllt und ist, auch nach Anbruch, mindestens 2 Jahre unverändert haltbar.

Ein durch gründliches Entfetten, Aktivieren der Oberfläche in 5 %-iger H_2SO_4-Lösung und Spülen in deionisiertem Wasser vorbereiteter Münzrohling wird über eine Klemme mit der Kathode eines handelsüblichen Tampongalvanisiergerätes (z.B. Degussa Gleichrichter TG 511) verbunden. Auf den Münzrohling wird ein Tropfen des Gold-Gels dosiert und mit dem mit der Anode verbundenen Tamponstift auf einer Fläche von 1 cm^2 aufgetragen. Die Galvanisierung erfolgt mit einer Abscheidegeschwindigkeit von 2 µm/min bei einer mit einer Frequenz von 150 Hz gepulsten Gleichspannung von 4,3 V. Die erhaltene Goldschicht hat eine Härte von 180 HV.

Beispiel 2

In 1 l eines handelsüblichen cyanidfreien Silberbades auf Basis von Silbernitrat (ARGUNA® Tamponsilber 280, Degussa AG) mit einem Silbergehalt von 100 g/l werden innerhalb 30 min 25 g pulverförmige Carboxymethylcellulose-Natriumsalz und 5 g p-Hydroxybenzoesäure-n-propylester portionsweise eingerührt. Die Lösung erhält eine gelförmige Konsistenz mit einer Viskosität von 2500-3000 mPa • s. Das Gel wird in Dosierkartuschen zu 10 ml Inhalt abgefüllt und ist, auch nach Anbruch mindestens 2 Jahre unverändert haltbar. Vorbereitung und Galvanisierung eines Münzrohlings erfolgen analog zu Beispiel 1. Die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 8-10 µm/min bei einer mit einer Frequenz von 150 Hz gepulsten Gleichspannung von 4,3 V. Die erhaltene Silberschicht hat eine Härte von 175 HV.

Beispiel 3

In 1 l eines handelsüblichen, H_2SO_4-sauren (pH 1-2) Platinbades (PLATINBAD J, Degussa AG) mit einem Platingehalt von 24 g/l werden innerhalb 30 min 25 g pulverförmige Hydroxyethylcellulose und 5 g p-Hydroxybenzoesäure-n-propylester portionsweise eingerührt. Die Lösung erhält eine gelförmige Konsistenz mit einer Viskosität von 2500-3000 mPa • s. Das Gel wird in Dosierkartuschen zu 10 ml Inhalt abgefüllt und ist, auch nach Anbruch mindestens 2 Jahre unverändert haltbar. Vorbereitung und Galvanisierung eines Münzrohlings erfolgen analog zu Beispiel 1. Die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 2,2 µm/min bei einer mit einer Frequenz von 150 Hz gepulsten Gleichspannung von 9-10 V. Die erhaltene Platinschicht hat eine Härte von 600 HV.

Beispiel 4

In 1 l eines handelsüblichen basischen (pH 9) Palladiumbades mit einem Palladiumgehalt von 100 g/l

werden innerhalb 30 min 25 g pulverförmige Carboxymethylcellulose-Natriumsalz und 5 g p-Hydroxybenzoesäure-n-propylester portionsweise eingerührt. Die Lösung erhält eine gelförmige Konsistenz mit einer Viskosität von 2500-3000 mPa • s. Das Gel wird in Dosierkartuschen zu 10 ml Inhalt abgefüllt und ist, auch nach Anbruch mindestens 2 Jahre unverändert haltbar. Vorbereitung und Galvanisierung eines Münzrohlings erfolgen analog zu Beispiel 1. Die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 8-10 µm/min bei einer mit einer Frequenz von 150 Hz gepulsten Gleichspannung von 4,3 V. Die erhaltene Palladiumschicht hat eine Härte von 175 HV.

Beispiel 5

In 1 l eines handelsüblichen, stark sauren (pH<1) Rhodiumbades (Rhodium 270, Degussa AG) mit einem Rhodimgehalt von 20 g/l werden innerhalb 30 min 25 g pulverförmige Xanthangummi und 5 g p-Hydroxybenzoesäure-n-propylester portionsweise eingerührt. Die Lösung erhält eine gelförmige Konsistenz mit einer Viskosität von 2500-3000 mPa • s. Das Gel wird in Dosierkartuschen zu 10 ml Inhalt abgefüllt und ist, auch nach Anbruch mindestens 2 Jahre unverändert haltbar. Vorbereitung und Galvanisierung eines Münzrohlings erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 2 µm/min bei einer mit einer Frequenz von 150 Hz gepulsten Gleichspannung von 9-10 V. Die erhaltene Rhodiumschicht hat eine Härte von 900 HV.

Patentansprüche

1. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken, enthaltend in wässriger Lösung ein Salz eines Edelmetalles und einen Gelbildner,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser ein cyanidfreies Edelmetallsalz und als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder der Polyethylenglycole enthält.

2. Gelförmiger Edelmetallelekrolyt nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser ein cyanidfreies Salz der Elemente Gold, Silber, Platin, Palladium oder Rhodium enthält.

3. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser als Gelbildner Polysaccharid-Gummi, Cellulosederivate oder modifizierte Stärke enthält.

4. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach Anspruch 3,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser als Gelbildner Xanthangummi,Eoxymethylzellulose oder Hydroxyethylzellulose enthält.

5. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser als Gelbildner vernetzte Polyacrylsäure oder Polyacrylamid enthält.

6. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser als Gelbilder Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1000 und 10.000 enthält.

7. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser den Gelbildner in einem Anteil von 1 bis 100 g/l, vorzugsweise 10 bis 50 g/l, enthält.

8. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach den Ansprüchen 1 bis 7,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß diese eine Viskosität von 1500 bis 4000 mPa • s, vorzugsweise 2000 bis 3000 mPa • s, aufweisen.

9. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß dieser einen Edelmetallgehalt von 10 bis 200 g/l, vorzugsweise 20 bis 100 g/l, aufweist.

10. Gelförmiger Edelmetallelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
    dadurch gekennzeichnet,
    daß dieser zusätzlich einen biozid wirkenden Konservierungstoff enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines gelförmigen Edelmetallelektrolyts gemäß den Ansprüchen 1 bis 10,
    dadurch gekennzeichnet,
    daß man zu einer cyanidfreien Lösung eines Edelmetallsalzes als Gelbildner ein hydrophiles organisches Polymer aus den Klassen der Polysaccharide, der Polyacrylsäurederivate oder der Polyethylenglycole gibt und bis zur Einstellung einer viskosen, gelförmigen Konsistenz homogenisiert.

12. Verwendung der gelförmigen Edelmetallelektrolyte gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, zur lokal begrenzten galvanischen Abscheidung von Edelmetallschichten auf metallischen Werkstücken.

13. Verwendung nach Anspruch 12 bei der Tampon- bzw. Stiftgalvanisierung.

14. Verfahren zur Erzeugung von flächigen Edelmetallüberzügen auf metallischen Werkstücken durch lokal begrenzte galvanische Abscheidung,
dadurch gekennzeichnet,
daß man einen gelförmigen Edelmetallelektrolyten gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 selektiv auf die Oberfläche eines mit der Kathode einer Gleichspannungsquelle verbundenen Werkstückes aufbringt und durch Inkontaktbringen mit einer Anode lokal galvanisiert.

15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gleichspannung gepulst ist.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 5203

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 91 05085 A (COURTAULDS COATINGS HOLDINGS) 18.April 1991 * das ganze Dokument * ---	1-5,7,11	C25D3/46 C25D3/48 C25D3/52 C25D3/00
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 87-226038 XP002039750 & JP 62 151 592 A (HITACHI CABLE LTD) , 6.Juli 1987 * Zusammenfassung * ---	15	C25D5/06 C25D5/18
A	FR 1 585 169 A (WESTERN ELECTRIC COMPANY) 9.Januar 1970 ---		
A	J. ELECTROCHEM. SOC, Bd. 118, Nr. 4, 1971, Seite 681-683 XP002039749 CHEH: "Gold plating on copper substrates from gel electrolytes" ---	12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	GB 406 767 A (ADEY) 8.März 1934 * Seite 3, Zeile 40-67 * ---	13-15	C25D
A	US 4 997 529 A (TOTSUKA NOBUO ET AL) 5.März 1991 * Spalte 4, Zeile 32-55 * ---	8	
A	US 4 465 564 A (FLETCHER AUGUSTUS ET AL) 14.August 1984 * Spalte 4, Zeile 12-19 * -----	15	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	4.September 1997	Van Leeuwen, R

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)