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

(11) EP 0 915 183 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

(51) Int Cl.[7]: **C23C 18/31**, E03C 1/02

(21) Anmeldenummer: **98118085.4**

(22) Anmeldetag: **24.09.1998**

(54) **Verzinnung von Kupferrohren**

Tinning of copper tubes

Etamage de tubes en cuivre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FI FR GB GR IT NL PT SE

(30) Priorität: **07.11.1997 DE 19749382**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.1999 Patentblatt 1999/19

(73) Patentinhaber: **KM Europa Metal AG**
49074 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:
- **Kurpjoweit, Martin, Dr.**
  12207 Berlin (DE)
- **Fuchs, Harald, Dr.**
  48149 Münster (DE)
- **Reiter, Ulrich, Dr.**
  49080 Osnabrück (DE)
- **McCaskie, John, Dr**
  14055 Berlin (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 503 389
EP-A- 0 848 084
DE-A- 4 404 194

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 242 (C-0721), 23. Mai 1990 & JP 02 061073 A (C UYEMURA & CO LTD), 1. März 1990**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 617 (C-1129), 15. November 1993 & JP 05 186878 A (ISHIHARA CHEM CO LTD), 27. Juli 1993**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 029 (C-562), 23. Januar 1989 & JP 63 230883 A (SHINKO ELECTRIC IND CO LTD), 27. September 1988**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 915 183 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verzinnung von Rohren, Rohrabschnitten, Fittings und Armaturen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung durch chemische Abscheidung einer Zinnschicht aus einem Zinnbad unter Anwendung üblicher Verfahrensmaßnahmen, wie Spülen, Beizen und Trocknen, unter Verwendung eines Zinnbads, das Methansulfonsäure und/oder Methansulfonsäuresalz enthält, gemäß den Merkmkalen im Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

[0002] Rohre, Rohrabschnitte, Fittings und Armaturen sowie ähnliche Einrichtungen, die in Kalt- und Heißwasser-Servicesystemen Anwendung finden, werden in weitem Ausmaß aus Kupfer und Kupferlegierungen hergestellt. Die Gründe hierfür sind die gute Korrosionsbeständigkeit von Kupfer und Kupferlegierungen sowie die leichte Verarbeitbarkeit dieser metallischen Werkstoffe zu Rohren und dergleichen. Die Verwendung von Rohren aus Kupfer und Kupferlegierungen für Trinkwasserleitungen ist aber mit dem Nachteil verbunden, dass die Auflösung von Kupfer zu gesundheitlichen Gefährdungen führen kann. Daher unterliegt die Verwendung von Kupferrohren einer Einsatzbeschränkung (DIN 50930, T5), wenn das Wasser einen pH-Wert <6,5 oder einen Gehalt an freier Kohlensäure >44 mg/l aufweist.

[0003] Aus der Publikation "Performance of Tin-Coated Cover Tube for Cold and Hot Water Service System" in Submitting Paper for 13th International Corrosion Conference at Melbourne, Australia, Nov. 25-29, 1996, ist es bereits bekannt, die Innenwände der betreffenden Teile, beispielsweise die Rohrinnenwände, durch chemische Abscheidung mit einer dünnen Zinnschicht, beispielsweise mit einer Dicke von 0,5 bis 2,0 µm, zu beschichten. Wie aus der vorstehend genannten Publikation hervorgeht, kann hierdurch ein wirksamer Korrosionsschutz und insbesondere ein Schutz vor einer zu starken Auflösung von Kupfer in dem Trinkwasser erzielt werden. Nach der oben genannten Publikation soll diese ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit von mit Zinn beschichteten Kupferrohrteilen auf die Bildung eines stabilen Zinnoxidfilms zurückzuführen sein.

[0004] Trotz der hierdurch erzielten Vorteile treten bei der herkömmlichen Beschichtung der Innenwände von Rohrteilen aus Kupfer und Kupferlegierungen mit Zinn noch Probleme auf. Das hierzu verwendete Bad zur Abscheidung des Zinns enthält einen Komplexbildner, wie beispielsweise Thioharnstoff, der das Kupfer so stark komplexiert, dass dessen Potential im System niedriger liegt als dasjenige des Zinns. Das damit edlere Zinn scheidet sich auf dem Kupfer ab; Kupfer löst sich im Gegenzug auf. Die Abscheidung erfolgt hauptsächlich, so lange noch freies Kupfer vorliegt.

[0005] Im weiteren Verlauf der Reaktion vergrößert sich die Schichtdicke nur geringfügig.

[0006] Prinzipielle Schwierigkeiten bei der Beschichtung sind neben den hieraus resultierenden langen Expositionszeiten geringe Schichtdicken, die nur dann gegen die Auflösung des Kupfers durch wässrige Medien schützen, wenn sie vollständig homogen und geschlossen sind.

[0007] Im Umfang der JP 63 230 883 A sowie der EP 0 503 389 A2 sind Verfahren zur Galvanisierung von elektrischen Leiterplatten bekannt. Hierbei spielt die Problematik des Einflusses von Kupferionen auf Trinkwasser keine Rolle.

[0008] Der Erfindung liegt - ausgehend vom Stand der Technik - die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Verzinnung von Rohren und dergleichen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bereit zu stellen, bei welchem die Kupferlässigkeit der mit einer Zinnschicht beschichteten inneren Oberflächen dieser Teile merklich reduziert werden kann.

[0009] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

[0010] Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zinnbad ist - abgesehen von dem Zusatz von Methansulfonsäure oder einem Salz - ein übliches Zinnbad, das bei der chemischen bzw. stromlosen Abscheidung von Zinnschichten verwendet wird, bisher aber ausschließlich in der Leiterplattenfertigung. Es enthält:

(1) eine Zinnquelle, insbesondere ein Zinn(II)-Salz, wie beispielsweise Zinnchlorid, Zinnsulfat, Zinntetrafluorborat, Zinnmethansulfonat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Bad als Zinnquelle Zinnmethansulfonat (Patentanspruch 2).

Der Anteil an Zinn(II) in dem Bad beträgt 1 bis 50 g/l, vorzugsweise 25 g/l. Der Anteil an Säure liegt zwischen 10 und 200 g/l.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zinnbad enthält weiterhin:

(2) einen Komplexbildner, bevorzugt Thioharnstoff, in einer Menge von 20 bis 200 g/l,

(3) ein Reduktionsmittel, wie beispielsweise ein wasserlösliches Hypophosphit, in einer Menge von 5 bis 200 g/l.

[0011] Der pH-Wert des Zinnbads beträgt 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 1.

[0012] Die Durchführung der chemischen Abscheidung der Zinnschicht erfolgt auf die übliche Weise, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 80°C.

[0013] Dem Anstieg des Kupfergehaltes im Bad durch die Zinnabscheidung bei gleichzeitiger Auflösung von Kupfer wird nicht, wie bisher üblich, durch eine Erhöhung der Konzentration an Komplexbildnern begegnet, sondern in bevorzugter Weise (Patentanspruch 3) durch die Entfernung von Kupfer mittels einer geeigne-

ten Einrichtung zur Membranelektrolyse. Hierbei scheidet sich kathodisch Kupfer ab, während sich anodisch Zinn auflöst.

[0014] Wichtig bei allen vorbeschriebenen Verfahrensvarianten ist jedoch der Sachverhalt, dass die Verfahrensschritte Abscheiden und/oder Trocknen unter Inertgasatmosphäre, insbesondere einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.

[0015] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1:

[0016]

Methansulfonsäure	50 g/l
Zinnmethansulfonat	20 g/l
Thioharnstoff	125 g/l
Natriumhypophosphit	25 g/l
Netzmittel	5 g/l
Temperatur	70°C

Beispiel 2:

[0017]

Methansulfonsäure	100 g/l
Zinnmethansulfonat	40 g/l
Thioharnstoff	150 g/l
Natriumhypophosphit	50 g/l
Netzmittel	5 g/l
Temperatur	80°C

Beispiel 3:

[0018]

Fluorborsäure	100 g/l
Zinnfluorborat	30 g/l
Thioharnstoff	100 g/l
Natriumhypophosphit	50 g/l
Netzmittel	5 g/l
Temperatur	70°C

[0019] Durch den Zusatz von Methansulfonsäuresalz werden gegenüber der Verwendung von methansulfonsäuresalzfreien Bädern folgende Vorteile erhalten:

(1) Die Abscheidungen zeigen bei geringerer Schichtdicke schon deutlich bessere Korrosionswerte gegenüber aggressiven Medien.

(2) Die erhaltenen Schichten sind geschlossen und verhindern dadurch beispielsweise die Migration von Kupfer in Trinkwasser.

(3) Es erfolgt keine Oxidation, d.h. Vorschädigung der Endschicht bei Trocknung unter inertgas.

(4) Die Konstanz der Schichteigenschaften ist aufgrund der Badzusammensetzung und der verwendeten Regeneriermaßnahmen deutlich erhöht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verzinnung von Rohren, Rohrabschnitten, Fittings und Armaturen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung durch chemische Abscheidung einer Zinnschicht aus einem eine Zinnquelle und übliche Bestandteile enthaltenden Zinnbad unter Anwendung üblicher Verfahrensmaßnahmen, wie Spülen, Beizen und Trocknen, unter Verwendung eines Zinnbades, das Methansulfonsäure und/oder ein Methansulfonsäuresalz enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verfahrensschritte Abscheiden und/oder Trocknen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man ein Zinnbad verwendet, das Zinnmethansulfonat als Zinnquelle enthält.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verzinnungslösung mittels eines Membranelektrolyseverfahrens aufbereitet wird, indem Kupfer der Lösung entzogen und Zinn zugeführt wird.

Claims

1. Method of tinning pipes, pipe sections, fittings and valves made of copper or a copper alloy by chemical deposition of a layer of tin from a tin bath containing a source of tin and conventional ingredients using conventional process measures, such as rinsing, pickling and drying, using a tin bath containing methane sulphonic acid and/or a salt of methane sulphonic acid,
characterised in that the deposition and/or drying process steps are carried out in an inert gas atmosphere.

2. Method according to patent claim 1, **characterised in that** use is made of a tin bath containing tin methane sulphonate as the source of tin.

3. Method according to patent claim 1 or 2,
characterised in that the tinning solution is prepared by means of a membrane electrolysis process in which copper is extracted from the solution and tin is added.

Revendications

1. Procédé d'étamage de tubes, de sections de tubes, de raccords et d'accessoires de tuyauterie en cuivre ou en un alliage de cuivre, par dépôt chimique d'une couche d'étain, à partir d'un bain d'étain contenant une source d'étain et des composants usuels, en utilisant des procédés classiques tels que le rinçage, le décapage et le séchage, en employant un bain d'étain qui contient de l'acide méthanesulfonique et/ou un sel d'acide méthanesulfonique,
caractérisé en ce que
les étapes "dépôt" et/ou "séchage" du procédé sont effectuées sous atmosphère de gaz inerte.

2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
comme source d'étain, on utilise un bain d'étain qui contient du méthane sulfonate d'étain.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que
la solution d'étamage est préparée par un procédé d'électrolyse à membrane, qui extrait du cuivre de la solution et qui de l'étain apporte à la solution.