



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 236 814 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.09.2002 Patentblatt 2002/36

(51) Int Cl.7: **C25D 3/62, C25D 3/48**

(21) Anmeldenummer: **01108448.0**

(22) Anmeldetag: **04.04.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Rübel, Susanne**
76307 Auerbach (DE)
• **Stümke, Manfred**
75173 Pforzheim (DE)

(30) Priorität: **28.02.2001 DE 10110743**

(74) Vertreter: **Patentanwälte Ruff, Wilhelm,
Beier, Dauster & Partner**
Postfach 10 40 36
70035 Stuttgart (DE)

(71) Anmelder: **Wieland Dental + Technik GmbH & Co.
KG**
75179 Pforzheim (DE)

(54) **Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold und Goldlegierungen sowie dessen Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Bad für die galvanische Abscheidung von Gold und Goldlegierungen sowie dessen Verwendung zur Herstellung dentaler Formteile. Bei diesem Bad liegt das Gold in Form eines Goldsulfidkomplexes vor. Das erfindungsgemäße Bad bzw. die erfindungsgemäße Verwendung zeichnet sich dadurch aus, daß neben ggf. vorhandenen Legierungsmetallen und üblichen Additiven für derartige Goldsulfidbäder mindestens eine Bismutverbindung vorhanden ist. Bei dieser Bismutverbindung handelt es sich vorzugsweise um eine Komplexverbindung, insbesondere mit

den Komplexbildnern NTA, HEDTA, DTPA oder EDTA.

Die Erfindung ist mit einer ganzen Reihe von Vorteilen verbunden. Hervorzuheben ist insbesondere, daß der Bismutzusatz dem Bad bereits bei seiner Herstellung zugegeben werden kann. Dies führt dazu, daß dem Anwender ein über längere Zeit funktionsfähiges Bad zur Verfügung gestellt wird, dem vor dem Galvanisieren nicht zwingend weitere Zusätze zugegeben werden müssen.

EP 1 236 814 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft in erster Linie ein Bad für die galvanische Abscheidung von Gold und Goldlegierungen sowie dessen Verwendung. Bei diesem Bad liegt das Gold in Form eines Goldsulfidkomplexes vor.

[0002] Es ist bereits sehr lange bekannt, Gold oder Goldlegierungen aus vorzugsweise wässrigen Lösungen, die das Gold bzw. die entsprechenden Legierungsmetalle enthalten, galvanisch abzuscheiden. Nachdem zunächst vorwiegend cyanidische Goldbäder eingesetzt wurden, erlangten in neuerer Zeit Bäder auf Basis von Goldsulfidkomplexen eine immer größere Bedeutung. Dies war vor allem darauf zurückzuführen, daß die Goldsulfid-Bäder ungiftig sind, verglichen mit den cyanidischen Goldbädern, bei denen bekanntlich Cyanwasserstoff freigesetzt wird. Diese Ungiftigkeit und die gute Qualität der abgeschiedenen Schichten hat dazu geführt, daß die Goldsulfid-Bäder trotz ihrer höheren Herstellungskosten und trotz der Probleme mit der Stabilität der Bäder, insbesondere auf dem Gebiet der Dentaltechnik immer häufiger eingesetzt werden. Darüber hinaus sind Bäder auf Basis von Goldsulfid-Komplexen vergleichsweise einfach handhabbar, was für Benutzer ohne ausgeprägtes chemisch-technisches Fachwissen wie Zahntechniker, Zahnärzte und deren Personal eine wichtige Rolle spielt.

[0003] Gerade im Bereich der Dentaltechnik werden an galvanisch abgeschiedene Niederschläge besondere Anforderungen gestellt. Zusätzlich variieren diese Anforderungen noch je nach Art des hergestellten Dentalgerüsts oder prothetischen Formteils. So ist ein homogener Schichtaufbau, d. h. eine homogene Gefügestruktur, eine möglichst einheitliche Schichtdicke sowie eine reproduzierbare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht Voraussetzung, um auf das Formteil anschließend eine Keramikoder Kunststoffverblendung aufbringen zu können. Dies gilt insbesondere für Keramikverblendungen, wo das Formteil nach Aufbringen der Keramikmasse bei höheren Temperaturen gebrannt werden muß. In diesen Fällen muß auch das metallische Grundgerüst die notwendige Brennstabilität besitzen. Auch bezüglich weiterer Eigenschaften, wie Verschleißfestigkeit, Porosität, Korrosionsbeständigkeit u. a. müssen Mindestanforderungen erfüllt sein. Außerdem müssen die abgeschiedenen Schichten gerade im Dentalbereich besonderen ästhetischen Ansprüchen genügen, beispielsweise hinsichtlich der Farbe, des Glanzes oder der Oberflächenbeschaffenheit. Schließlich können an die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten bestimmte weitere Anforderungen gestellt werden, beispielsweise im Hinblick auf die Biokompatibilität. Eine Biokompatibilität der Materialien kann gerade im Dentalbereich besonders wichtig sein, da beispielsweise für Allergiepatienten Gold- oder Goldlegierungsschichten mit möglichst hoher Reinheit gefordert werden.

[0004] Unabhängig von ihrem Einsatzgebiet und unabhängig davon, in welcher Form das Gold im Bad vorliegt, enthalten Gold- und Goldlegierungsbäder bestimmte Zusätze, um die an die galvanischen Niederschläge gestellten Anforderungen mindestens teilweise zu erfüllen. Solche Zusätze werden auch als Feinkornzusätze oder Glanzzusätze bezeichnet. Es kann sich dabei um organische Zusätze, wie Polyamine, Polyimine und deren Mischungen oder um Halbmetallverbindungen, beispielsweise von Arsen, Antimon oder Thallium handeln. Alle genannten Zusätze können dabei mehr oder weniger stark in die abgeschiedene Goldschicht eingebaut werden. Bei den organischen Zusätzen ist dies im Dentalbereich deshalb problematisch, da die Schichteigenschaften (z. B. Duktilität und Brennstabilität) durch diesen Einbau negativ beeinflußt werden können. Der Einbau der Halbmetalle ist im Dentalbereich insbesondere bei Arsen und Thallium problematisch, da dann eine geforderte Biokompatibilität durch den Einsatz dieser giftigen Substanzen nicht mehr gewährleistet ist. Dies führt dazu, daß nach Kenntnis der Anmelderin derzeit auf dem Dentalgebiet ausschließlich Antimon als Zusatz eine Bedeutung erlangt hat. In physiologischer Hinsicht ist jedoch auch ein Ersatz der verwendeten Antimonverbindungen nicht unerwünscht. Beim Verblenden prothetischer Formteile mit Dentalkeramik haben sich jedoch aus Gründen der Brennstabilität außer Antimonverbindungen keine anderen Metallverbindungen als geeignet erwiesen.

[0005] An den bisher bekannten Zusätzen für Gold- und Goldlegierungsbäder, insbesondere für Bäder auf Basis von Goldsulfidkomplexen ist problematisch, daß diese Zusätze in der Regel direkt vor der Verwendung der entsprechenden Bäder zudosiert werden müssen. Dies liegt daran, daß die in diesen Zusätzen enthaltenen Verbindungen in den entsprechenden Bädern nicht stabil sind, sondern sich mit der Zeit unter Verlust ihrer Wirksamkeit zersetzen. Dies kann beispielsweise am pH-Wert der entsprechenden Bäder liegen oder daran, daß die Zusätze mit anderen im Bad enthaltenen Bestandteilen reagieren.

[0006] Im Falle des Zusatzes von Antimonverbindungen zu Bädern auf Basis von Goldsulfidkomplexen wird das Antimon meist als Sb(III) eingesetzt, beispielsweise als Kalium-Antimon-Tartrat. Letzteres reagiert im Bad zu gallertartigem Antimonoxidhydratgel, das wahrscheinlich die Wirkungsweise dieses Zusatzes ausmacht. Das Antimonoxidhydratgel ist seinerseits unter den üblichen Badbedingungen nicht stabil und reagiert zu kristallinem Antimonoxid, das die erwünschte Wirkung nicht mehr entfaltet. Dies ist der Grund dafür, daß der Zusatz dem Bad erst vor der Verwendung zugegeben werden kann und daß der Zusatz nach einiger Zeit seine Wirkung verliert. Damit ist eine Produktion eines über längere Zeit funktionsfähigen Gold- oder Goldlegierungsbades mit allen notwendigen Komponenten nicht möglich.

[0007] Darüber hinaus ist problematisch, daß die Zusätze nicht nur nachträglich zudosiert werden müssen, sondern auch, daß die richtige Dosierung, d. h. die notwendige Menge an Zusatz, von den übrigen Bad- und Verfahrensparametern abhängig ist. Als Einflußfaktoren sind hier beispielsweise die Anteile der übrigen Bestandteile im Bad, die

Konzentration der elektroaktiven Ionen, die Geometrie des Abscheidebehältnisses (Zellgeometrie), die Temperatur und die Stromdichte zu nennen. Diese Probleme versucht man in den meisten Fällen dadurch zu lösen, daß der Anwender aufgrund seiner mangelnden chemisch-technischen Fachkenntnis, nach einer sogenannten Dosierungstabelle des Herstellers des Bades vorgeht und die Menge an Zusatz nach der Anzahl der zu galvanisierenden Objekte bemißt. Da die zu galvanisierenden Objekte in Form und Größe und die gewünschte Schichtdicke des Niederschlages stark variieren und dementsprechend auch die abzuscheidende Menge an Metall, ist eine solche Dosierung pro Objekt mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet. Dies kann zu stark unterschiedlichen Qualitäten der galvanischen Niederschläge führen, so daß sich sogar Objekte, die gleichzeitig in einem Arbeitsgang beschichtet werden, bei der Zusammensetzung des Niederschlages unterscheiden können. Dies kann die Abscheidung für den Anwender schwer handhabbar machen.

[0008] In der EP-B1-0 126 921 ist ein wässriges Bad für die galvanische Abscheidung von Gold-Kupfer-Bismut-Legierungen beschrieben, daß das Gold in Form eines Goldcyanidkomplexes enthält. Dabei werden ternäre Legierungen mit hohen Bismutgehalten abgeschieden. Das dort beschriebene Bad eignet sich besonders zur Abscheidung von rosé- bis violett-farbenen Überzügen auf dekorativen Gegenständen, wie beispielsweise Schmuck, Uhren und Brillen. Die technische Bedeutung soll dabei darin liegen, daß das Bismut in die Legierungen mit außerordentlich hohen Gehalten bis zu 30 Gew.-% und höher eingebaut werden kann. Dies soll neue Anwendungsbereiche, wie z. B. die Veredelung elektronischer Bauteile, wie Steckverbindungen, erschließen, da die entsprechenden Niederschläge besonders hart sind und eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie Abriebbeständigkeit aufweisen. Für den Dentalbereich sind die in der EP-B1-0 126 921 genannten Bäder unter anderem sowohl aufgrund ihrer hohen Giftigkeit als auch aufgrund der Tatsache, daß das Bismut mit hohen Gehalten in die Legierung eingebaut werden soll, nicht geeignet.

[0009] Die DE-C2-2 723 910 (entspricht FR-A-2353656) beansprucht eine Vielzahl von Zusatzgemischen für Bäder zur elektrolytischen Abscheidung von Gold oder Goldlegierungen. Diese Zusatzgemische sollen eine Verbesserung der Eigenschaften der abgeschiedenen Niederschläge bewirken. Zwingende Bestandteile dieser Zusatzgemische sind mindestens eine organische wasserlösliche Nitroverbindung mit bestimmter allgemeiner Formel und mindestens eine wasserlösliche Metallverbindung eines Elements der Gruppe Arsen, Antimon, Bismut, Thallium und Selen. Zusatzgemische, die neben der Nitroverbindung eine wasserlösliche Bismutverbindung enthalten, sind auch hier auf die Verwendung bei cyanidischen Bädern beschränkt. Bei Bädern auf Basis eines Goldsulfidkomplexes wird von dieser Druckschrift die Verwendung eines Zusatzes aus Nitrosäure und Antimon-Kalium-Doppeltartrat vorgeschlagen. Die Verwendung der in der DE-C2-2 723 910 erwähnten Zusatzgemische und der daraus hergestellten Goldbäder beschränkt sich auf den technischen Einsatz für die Plattierung von elektronischen Bauteilen für die Halbleitertechnik.

[0010] Weiter ist aus der US-A-5,277,790 ein Zusatz für ein Bad auf Basis eines Goldsulfidkomplexes bekannt, der ebenfalls zwingend sowohl ein organisches Polyamin oder eine Mischung von Polyaminen als auch eine aromatische organische Nitroverbindung enthält. Die DE-A1-3 400 670 beschreibt ein Bad auf Goldsulfidkomplex-Basis, das einen Zusatz aus wasserlöslichem Thalliumsalz und einer Carbonsäure, die frei von Hydroxyl- und Amino-Gruppen ist, enthält.

[0011] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Bad für die galvanische Abscheidung von Gold und Goldlegierungen zur Verfügung zu stellen, das die oben geschilderten Nachteile mindestens teilweise vermeidet. Insbesondere soll die galvanische Herstellung prothetischer Dentalformteile noch zuverlässiger und sicherer gemacht sowie die Handhabung der dazu verwendeten Bäder weiter vereinfacht werden. Darüber hinaus soll die Möglichkeit geschaffen werden, dem Anwender ein bereits mit allen notwendigen Bestandteilen und Zusätzen versehenes und damit funktionsfähiges Bad an die Hand zu geben. Schließlich sollen die entsprechenden Bäder weitgehend mit biokompatiblen, also physiologisch unbedenklichen Verbindungen betrieben werden können, ohne daß die Qualität der abgeschiedenen Schichten verschlechtert wird.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch das Bad mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch die Verwendungen mit den Merkmalen der Ansprüche 14 und 15. Bevorzugte Ausführungen dieser Gegenstände der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 13 bzw. 16 bis 21 dargestellt. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

[0013] Das erfindungsgemäße Bad für die galvanische Abscheidung von Gold- und Goldlegierungen auf Basis eines Goldsulfidkomplexes zeichnet sich dadurch aus, daß es neben ggf. vorhandenen Legierungsmetallen und anderen üblichen Additiven/Zusätzen für solche Goldsulfidbäder mindestens eine Bismutverbindung enthält. Bei dieser Bismutverbindung handelt es sich vorzugsweise um eine wasserlösliche Bismutverbindung, was darin resultiert, daß auch das Bad selbst vorzugsweise ein wässriges Bad ist.

[0014] Als Bismutverbindung kommen grundsätzlich alle geeigneten anorganischen oder organischen Bismutverbindungen in Frage. Bevorzugt handelt es sich bei der Bismutverbindung um eine Komplexverbindung, vorzugsweise um eine sogenannte Chelat-Verbindung. Solche Verbindungen sind bekanntlich cyclische Verbindungen, bei denen ein Ligand (Komplexbildner) mehrere Koordinationsstellen eines Zentralatoms (Metall) besetzt, so daß es sich hierbei im Regelfall um besonders stabile Komplexverbindungen handelt. Erfindungsgemäß weiter bevorzugt ist es, wenn die Bismutverbindung einen organischen Komplexbildner, vorzugsweise einen organischen Chelatbildner enthält. Als

Komplexbildner bzw. Chelatbildner sind hier insbesondere NTA (Nitrilotriessigsäure), HEDTA (N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamintriessigsäure), DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) und als bevorzugtem Komplexbildner/Chelatbildner EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) zu nennen.

[0015] Erfindungsgemäß einsetzbare Bismutverbindungen sind beispielsweise wasserlösliche Bismutsalze (z.B. Sulfate, Nitrate, Sulfamate, Phosphate, Pyrophosphate, Acetate, Citrate, Phosphonate, Carbonate, Oxide, Hydroxide u.a.). Neben den oben bereits genannten bevorzugten Komplexbildnern wie NTA u. dgl. sind als Beispiele für organische Komplexbildner noch zu nennen: organische Phosphonsäuren, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polyoxycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Diketone, Diphenole, Salicylaldehyde, Polyamine, Polyaminocarboxylate, Diöle, Polyole, Di-Polyamine, Aminoalkohole, Aminocarbonsäuren, Aminophenole.

[0016] Bei der Erfindung ist es weiter bevorzugt, wenn die Bismutverbindung im Bad in einer Konzentration zwischen 0,05 mg/l und der Sättigungskonzentration dieser Bismutverbindung im Bad enthalten ist. Insbesondere sind Konzentrationen im Bad zwischen 0,05 mg/l und 1 g/l bevorzugt, wobei innerhalb dieses Bereichs Konzentrationen zwischen 0,1 mg/l und 10 mg/l hervorzuheben sind.

[0017] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Bad im wesentlichen frei von physiologisch bedenklichen (gesundheitsschädlichen) Additiven/Zusätzen, wobei das Bad vorzugsweise frei von Arsen-, Antimon- und Thalliumverbindungen ist. Auf diese Weise wird erreicht, daß in die abgeschiedenen Schichten keine gesundheitlich bedenklichen Verbindungen, insbesondere Metalle eingelagert werden, die die Verwendbarkeit der Schichten bzw. der resultierenden prothetischen Formteile in der Dentaltechnik einschränken könnten. Erstaunlicherweise hat sich darüber hinaus gezeigt, daß der erfindungsgemäße Zusatz an Bismutverbindungen auch in der Lage ist, den Einbau physiologisch bedenklicher Additive/Zusätze in das prothetische Formteil zu reduzieren oder sogar zu verhindern. So enthalten übliche Goldsulfid-Bäder wie bereits eingangs erwähnt, mindestens eine Antimonverbindung als Zusatz. Dementsprechend wird das Antimon in das prothetische Formteil in einer Konzentration von normalerweise 0,2 Promille eingebaut. Bei gleichzeitigem Zusatz einer Antimonverbindung wie Kalium-Antimon-Tartrat und einer Bismutverbindung wie Bismut-EDTA hat sich jedoch überraschenderweise herausgestellt, daß sowohl Antimon als auch Bismut im abgeschiedenen Formteil in Mengen von weniger als 30 ppm bzw. 40 ppm vorhanden sind (dies sind die Nachweisgrenzen bei der verwendeten Analysenmethode für diese Elemente). Dies zeigt einerseits, daß das Bismut selbst nicht in das Formteil eingebaut wird und andererseits, daß das Bismut in der Lage ist, den Einbau des Antimons beträchtlich zu reduzieren.

[0018] Die Konzentration an Gold im erfindungsgemäßen Bad ist grundsätzlich nicht kritisch. Vorzugsweise ist das Gold im Bad in einer Konzentration zwischen 5 und 150 g/l enthalten. Insbesondere sind Goldkonzentrationen im Bad zwischen 10 und 100 g/l, vorzugsweise zwischen 10 und 50 g/l gewählt. Ein besonderer Vorteil der Erfindung zeigt sich darin, daß Goldkonzentrationen im Bad zwischen 30 und 48 g/l gewählt werden können. Diese vergleichsweise hohen Konzentrationen machen das erfindungsgemäße Bad für die schnelle Abscheidung dicker Schichten besonders geeignet, wie dies auf dem Gebiet der Herstellung prothetischer Formteile in der Dentaltechnik grundsätzlich erwünscht ist. Insbesondere bei Bädern mit hohen Goldkonzentrationen können prothetische Formteile mit Schichtdicken von etwa 200 µm in weniger als 14 Stunden, bevorzugt in weniger als 12 Stunden erhalten werden. Es ist sogar möglich, bei geeigneter Verfahrensführung, Formteile mit solchen Schichtdicken in weniger als 6 Stunden abzuschneiden. Die besonderen Vorteile der Erfindung zeigen sich auch gerade bei Abscheidungen, die in weniger als zwei Stunden, vorzugsweise innerhalb von einer bis zwei Stunden vorgenommen werden. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Beispiele verwiesen.

[0019] Bei bevorzugten Ausführungen der Erfindung ist ein Legierungsmetall im Bad enthalten, so daß Goldlegierungen abgeschieden werden können. Bei diesem Legierungsmetall kann es sich insbesondere um Kupfer und/oder um mindestens ein Edelmetall handeln. Im Fall des Zusatzes von Edelmetallen sind solche aus der sogenannten Platingruppe bevorzugt zu nennen, wobei es sich hier insbesondere um Palladium oder Platin handelt. Edelmetalle, insbesondere diejenigen der Platingruppe, sind aufgrund ihrer hohen Biokompatibilität auf dem Gebiet der prothetischen Dentalformteile besonders geeignet.

[0020] In Abhängigkeit von der gewünschten abzuschneidenden Legierung ist die Konzentration des Legierungsmetalls im Bad innerhalb weiter Grenzen variierbar. Grundsätzlich können die Legierungsmetalle in Form ihrer vorzugsweise wasserlöslichen Salze oder in Form vorzugsweise wasserlöslicher Komplexverbindungen zugesetzt werden. Vorzugsweise können die Konzentrationen zwischen 0,1 mg/l und 200 g/l gewählt werden. Innerhalb dieses Bereichs kann die Konzentration zwischen 0,1 und 500 mg/l und insbesondere zwischen 5 und 20 mg/l betragen.

[0021] Bei dem Goldsulfidkomplex im erfindungsgemäßen Bad kann es sich grundsätzlich um alle bekannten Komplexe handeln, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Vorzugsweise handelt es sich um einen sogenannten Ammonium-Goldsulfidkomplex, bei dem also das Goldion von den Sulfitionen komplexiert ist und als "Gegenion" mindestens ein Ammoniumion vorhanden ist.

[0022] Die erfindungsgemäßen Bäder besitzen vorzugsweise einen pH-Wert von mindestens 7, d.h. sie sind entweder neutral oder alkalisch. Insbesondere sind die Bäder (schwach) alkalisch, wobei pH-Werte von 7 bis 9 bevorzugt sind.

[0023] Wie bereits erwähnt, kann das erfindungsgemäße Bad weitere übliche Additive/Zusätze enthalten, die übli-

cherweise in solchen Bädern auf Basis eines Goldsulfidkomplexes enthalten sind. Solche Additive/Zusätze sind dem Fachmann bekannt und innerhalb seines Fachwissens in den üblichen Bereichen variierbar. So sind beispielsweise leitfähige Elektrolyte mit ihren Leitsalzen, Puffersysteme/Puffergemische, sogenannte Stabilisatoren und Netzmittel vorhanden. Ggf. können auch aus dem Stand der Technik bekannte Glanzbildner und/oder Feinkornzusätze im erfindungsgemäßen Bad enthalten sein.

[0024] Die Erfindung umfaßt weiter die Verwendung des beschriebenen erfindungsgemäßen Bads zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich mittels galvanischer Abscheidung. Eine solche Verwendung ist insbesondere zur Herstellung von sogenannten Dentalgerüsten wie Kronen, Brücken, Suprakonstruktionen u.dgl. vorgesehen. Die prothetischen Formteile werden dabei auf einem Substrat galvanisch abgeschieden. Man spricht hier auch vom sogenannten Galvanoforming. Das selbsttragende stabile Formteil wird vom Substrat getrennt und weiterbearbeitet. Bei dem Substrat kann es sich beispielsweise um ein von einem Zahnstumpf abgeformtes Modell oder um ein Implantataufbauteil (vorgefertigt oder individuell vorbearbeitet) handeln.

[0025] In entsprechender Weise umfaßt die Erfindung die Verwendung mindestens einer Bismutverbindung, vorzugsweise mindestens einer wasserlöslichen Bismutverbindung zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich mittels galvanischer Abscheidung. Insbesondere wird die Bismutverbindung dabei als Bestandteil eines erfindungsgemäßen Bades, wie es oben beschrieben wurde, eingesetzt. Bevorzugt verwendbare Bismutverbindungen wurden bereits oben ausführlich erläutert, so daß auf die entsprechenden Stellen der Beschreibung verwiesen und Bezug genommen werden kann.

[0026] Als besonders wichtiges Merkmal der Erfindung ist hervorzuheben, daß die erfindungsgemäß verwendete Bismutverbindung dem Bad direkt bei dessen Herstellung zugegeben werden kann. Dies bedeutet, daß dem Anwender ein bezüglich aller Bestandteile und Zusätze funktionsfähiges Bad zur Verfügung gestellt wird. Im Gegensatz zu den bekannten Bädern des Standes der Technik muß der Anwender vor Durchführung des Galvanisierverfahrens kein Additiv/Zusatz zudosieren, was mit den oben bereits erläuterten Nachteilen verbunden wäre.

[0027] Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß eine Zudosierung der erfindungsgemäß verwendeten Bismutverbindung zum Bad auch vor oder während der galvanischen Abscheidung erfolgen kann, falls dies erwünscht ist. Eine solche Variante kann beispielsweise auch dann vorgesehen sein, wenn ein wässriges Bad eingesetzt wird, dem bei der Herstellung eine vollständig oder teilweise wasserunlösliche Bismutverbindung, z.B. Bismutoxid zugesetzt wurde. Diese wasserunlösliche Verbindung kann dann durch Zugabe eines entsprechenden Komplexbildners unmittelbar vor oder auch während der galvanischen Abscheidung in eine wasserlösliche Bismutverbindung überführt werden, die dann im Bad die gewünschte Wirkung entfaltet.

[0028] Als weitere bevorzugte Variante der Erfindung ist der Fall zu nennen, daß die Bismutverbindung nach einer galvanischen Abscheidung zur Ergänzung in das Bad zugegeben wird. Dies betrifft die Fälle, bei denen die Gold- und/oder Legierungsmetallkonzentration im Bad für mehrere, insbesondere eine Vielzahl von Abscheidungen ausreicht. Dann kann die Bismutverbindung entsprechend für spätere Abscheidungszyklen ergänzt werden.

[0029] Wie bereits kurz angesprochen, ist die erfindungsgemäße Verwendung zur Herstellung prothetischer Formteile vorgesehen, die im Galvanoforming-Verfahren eine ausreichende Stabilität besitzen. Dementsprechend sind Schichtdicken des Formteils von mehr als 10 µm üblicherweise vorgesehen. Vorzugsweise betragen die Schichtdicken des Formteils zwischen 100 und 300 µm, wobei insbesondere Schichtdicken von ca. 200 µm abgeschieden werden. Durch die Bereitstellung solcher Schichtdicken ist die Erfindung nicht nur zur Herstellung von Kronen, sondern auch von Brücken und anderen Suprakonstruktionen geeignet.

[0030] Schließlich umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich aus Gold und Goldlegierungen durch galvanische Abscheidung. Insbesondere ist dieses Verfahren zur Herstellung von Dentalgerüsten wie Kronen, Brücken, Suprakonstruktionen u.dgl. vorgesehen. Bei diesem Verfahren wird erfindungsgemäß eine Gold- oder Goldlegierungsschicht aus einem erfindungsgemäßen Bad auf einem entsprechenden Substrat abgeschieden und die erhaltene Schicht von dem Substrat getrennt (entformt). Wie oben erwähnt, kann es sich bei dem Substrat z.B. um ein von einem Zahnstumpf abgeformtes Modell oder um ein industriell vorgefertigtes oder individuell bearbeitetes Implantataufbauteil handeln.

[0031] Vorzugsweise ist das Substrat aus einem elektrisch nichtleitenden Material, insbesondere Gips oder Kunststoff aufgebaut. Dies betrifft normalerweise die Fälle, bei denen ein Modell vom Zahnstumpf abgeformt wurde. Die Oberfläche des nichtleitenden Substrats wird dann vor der galvanischen Abscheidung leitfähig gemacht, insbesondere mit Hilfe von Leitsilber.

[0032] In anderen bevorzugten Fällen ist das Substrat aus mindestens einem Metall aufgebaut, das selbst bereits leitfähig ist. Hier sind als Substrate beispielsweise Innenteleskope (üblicherweise aus einer gegossenen und gefrästen Dentallegierung) oder Implantataufbauteile, wie Implantataufbaupfosten u.dgl. zu nennen. Solche Teile bestehen häufig aus Titan oder Titanlegierungen. Das erfindungsgemäße Verfahren und auch die erfindungsgemäßen Verwendungen sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung bei hohen Stromdichten erfolgt, was üblicherweise in geringen Galvanisierzeiten resultiert. Vorzugsweise werden Stromdichten bis zu 10 A/dm², insbesondere Stromdichten bis zu 8 A/dm² gewählt. Auch bei solch hohen Stromdichten ist das erfindungsgemäße Bad noch sehr

gut einsetzbar.

[0033] Die erfindungsgemäße Verwendung oder das erfindungsgemäße Verfahren können vorzugsweise so durchgeführt werden, daß die Abscheidung im sogenannten Pulse-Plating-Verfahren erfolgt. Bei dieser Art der galvanischen Metallabscheidung wird ebenfalls mit Gleichstrom gearbeitet. Dieser Gleichstrom wird jedoch als Pulsstrom, d.h. in Form von Stromimpulsen, die von Pausen unterbrochen sind, aufgebracht. Zum Stand der Technik kann hier beispielsweise auf den Band "Pulse-Plating" der Schiftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Leuze-Verlag, Saulgau, 1990 verwiesen werden. Die Anwendung des Pulse-Plating-Verfahrens in der Dentaltechnik zeigt die DE-A1-198 45 506 der Anmelderin, deren Inhalt insoweit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht wird. Die Anwendung des Pulse-Plating-Verfahrens bei der vorliegenden Erfindung hat den Vorteil, daß innerhalb vergleichsweise kurzer Zeiten die Niederschläge in der gewünschten Dicke, beispielsweise von ca. 200 µm, abgeschieden werden können.

[0034] Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren sind weiter vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß das abgeschiedene prothetische Formteil bei seiner Weiterverarbeitung mit Keramik und/oder Kunststoff verblendet wird. Auf diese Weise wird der gewünschte Zahnersatz hergestellt. Ein mit Keramik verblendetes Formteil wird nach dem Aufbringen der Keramik in üblicher Weise gebrannt, beispielsweise bei Temperaturen bis etwa 950°C. Ein mit Kunststoff verblendetes Formteil wird nach dem Aufbringen des Kunststoffs zu dessen Härtung mit Licht, insbesondere mit sichtbarem Licht bestrahlt, nachdem die Oberfläche des Formteils zuvor mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Verfahren konditioniert wurde.

[0035] Wie bereits teilweise erwähnt und wie die im folgenden aufgeführten Beispiele noch zeigen, sind mit der Erfindung eine ganze Reihe von Vorteilen verbunden.

[0036] So ist das erfindungsgemäße Bad in hervorragender Weise zur Herstellung von prothetischen Formteilen (Dentalprothetikteilen) geeignet. Die Eigenschaften der Niederschläge sind mindestens genauso gut wie diejenigen, die bei Niederschlägen aus Goldsulfidbädern, welche beispielsweise mit einer Zudosierung von Antimonverbindungen arbeiten, abgeschieden wurden. Die Qualität der Niederschläge entspricht beim erfindungsgemäßen Bad eher noch besser den spezifischen Anforderungen in der Dentaltechnik.

[0037] Die mit dem erfindungsgemäßen Bad erhaltenen Goldschichten sind goldgelb und hochglänzend, so daß sie besonders hohe ästhetische Anforderungen erfüllen. Selbstverständlich können wahlweise auch matte und/oder raue Oberflächen erzeugt werden. Die Brennstabilität dieser Schichten, die für deren keramische Verblendung unumgänglich ist, ist trotz des möglichen Verzichts auf eine Antimonverbindung im Goldbad, mit reproduzierbarer Sicherheit gegeben. Dies ist nach Kenntnis der Anmelderin bislang bei keinem Bad, das ohne eine Antimonverbindung arbeiten kann, der Fall.

[0038] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Bades liegt darin, daß es offensichtlich unempfindlich ist, gegen in das Bad eingebrachte Kunststoffe, die beispielsweise als Zahnstumpfmaterialien oder zum Abdecken metallischer Teile, die nicht galvanisch beschichtet werden sollen, vorgesehen sind. Bei den Bädern des Standes der Technik setzen solche Kunststoffe (Formmodellkunststoffe) oder Lacke (Abdecklacke) während der Abscheidung im Goldbad Bestandteile frei, die einen negativen Effekt auf die Wirkung der Feinkorn- oder Glanzzusätze des Goldbades haben. Dieser negative Effekt wird üblicherweise umso deutlicher, je höher die Stromdichte während der Abscheidung gewählt wird. Dies resultiert bei der Erfindung im Vorteil, daß aufgrund der Unempfindlichkeit des Bades gegen solche Störeinflüsse bei vergleichsweise hohen Stromdichten (siehe oben bis zu 8 A/dm² bzw. 10 A/dm²) gearbeitet werden kann.

[0039] Ebenfalls erwähnt werden muß, daß die Ausarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Bades bei gleichem Anforderungsprofil an die abgeschiedenen Galvanoschichten absolut vergleichbar ist mit herkömmlichen Bädern auf Basis von Goldsulfidkomplexen, die beispielsweise mit Antimon- oder Arsenzusätzen arbeiten.

[0040] Es ist sogar möglich, die Ausarbeitbarkeit bei entsprechender Wahl des Bismutzusatzes gegenüber bekannten Bädern noch zu erhöhen.

[0041] Die Möglichkeit, bei dem erfindungsgemäßen Bad durch die Verwendung der Bismutzusätze auf möglicherweise gesundheitsschädliche Verbindungen, z.B. des Arsens, des Thalliums und ggf. auch des Antimons zu verzichten, wurde oben bereits hervorgehoben.

[0042] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Bades zeigt sich überraschenderweise darin, daß ein solches Bad mit Bismutzusatz problemlos und zwar mit überdurchschnittlich guten Ergebnissen in verschiedenen im Dentalbereich kommerziell eingesetzten Geräten (auch verschiedener Hersteller) zur galvanischen Abscheidung funktioniert. Normalerweise mußte bisher entweder das Gold- oder Goldlegierungsbad in seiner Zusammensetzung genau auf das verwendete Gerät, oder ein solches Gerät insbesondere in seinen Prozeßparametern genau auf ein bestimmtes Bad abgestimmt werden. Dies resultierte darin, daß jeder Hersteller normalerweise ein bestimmtes Goldbad für ein ganz bestimmtes, in seinen Prozeßparametern auf dieses Goldbad abgestimmte Gerät angeboten hat.

Mit dem erfindungsgemäßen Bad ist es nun beispielsweise möglich, verschiedene Geräte mit diesem Goldbad zu betreiben, ohne daß diese Geräte in komplizierter Weise auf dieses Bad eingestellt werden müssen. So kann beispielsweise ein AGC Micro-Gerät der Anmelderin, das eine Schichtdicke von 200 µm üblicherweise in 12 Stunden erreicht, mit dem erfindungsgemäßen Bad genauso gut betrieben werden, wie ein AGC MikroPlus-Gerät, das die glei-

che Schichtdicke bereits in 5 Stunden erreicht. Das erfindungsgemäße Bad ist auch für die Verwendung in Geräten geeignet, die mit dem Pulse-Plating-Verfahren arbeiten, beispielsweise dem AGC Speed-Gerät der Anmelderin.

[0043] In solchen Geräten werden Schichtdicken von 200 µm je nach Größe des zu galvanisierenden Teils in 1 bis 2 Stunden erreicht. Damit kann das erfindungsgemäße Bad vorteilhaft auf vorhandene Galvanogeräte des Anwenders angepaßt werden. Die Anwendungsbreite von "langsamen" bis hin zu den "schnellsten" Geräten, die auch vollautomatisch betrieben sein können, verdeutlicht die besonders gute Handhabbarkeit der Erfindung für den Anwender.

[0044] Schließlich sei nochmals erwähnt, daß der bei den erfindungsgemäßen Bädern vorhandene Zusatz einer Bismutverbindung bereits bei der Herstellung des Bades zugegeben werden kann. Dies führt dazu, daß dem Anwender ein vollständig funktionsfähiges Bad zur Verfügung gestellt wird, ohne daß zwingend weitere Zusätze vor dem Galvanisieren zugegeben werden müssen. Darüber hinaus hat sich erwiesen, daß die erfindungsgemäßen Bäder mit dem Bismutzusatz über längere Zeiträume stabil sind. Dies bedeutet, daß das Bad auch nach einer längeren Lagerzeit funktionsfähig ist und der Zusatz seine Wirksamkeit nicht verliert. All dies führt sowohl für den Hersteller des Bades als auch für den Anwender zu einer besseren Handhabbarkeit und Prozeßsicherheit bei Durchführung des Galvanisierverfahrens, da sämtliche Fehlerquellen, die beim nachträglichen Zudosieren von Zusätzen auftreten können, von vornherein ausgeschlossen sind.

[0045] Die beschriebenen Merkmale und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein.

Beispiele

[0046] Für die gemäß den vorliegenden Beispielen durchgeführte galvanische Abscheidung von prothetischen Formteilen aus Gold oder Goldlegierungen können übliche Elektrolysezellen verwendet werden, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt und auch kommerziell erhältlich sind. Abhängig von der gewünschten Verfahrensführung kann es sich beispielsweise um die AGC® -Geräte der Anmelder in mit den Bezeichnungen "Micro", "Micro 5h", "Micro Plus" oder "Speed" handeln.

[0047] Eine gemäß den Beispielen verwendbare Elektrolysezelle besteht aus einem Gefäß zur Aufnahme des Bades. Dieses Gefäß ist üblicherweise mit einer Abdeckung versehen. Weiter ist eine Anode, die ggf. aus mehreren Teilen bestehen kann, sowie mindestens eine Kathode vorgesehen. Auf dieser Kathode, die beispielsweise von dem Substrat wie einem Gipsstumpf oder Aufbaupfosten gebildet ist, wird das Gold oder die Goldlegierung galvanisch abgeschieden. Die Anode besteht beispielsweise aus platinierter Titan. Zur Abscheidung selbst ist eine geeignete Strom-/Spannungsquelle vorgesehen. Weiter ist üblicherweise ein Magnetrührer mit Heizung vorgesehen, der gleichzeitig für eine konstante (normalerweise erhöhte) Abscheidungstemperatur im Bad und für den Antrieb eines in der Elektrolysezelle vorhandenen Magnetrührstabs sorgt. Dementsprechend ist auch ein Temperaturfühler in die Elektrolysezelle eingeführt.

[0048] Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß erfindungsgemäß keine besondere Ausgestaltung der Elektrolysezelle bzw. der diese Elektrolysezelle enthaltenden Apparatur notwendig ist. Dem Fachmann sind die entsprechenden Apparaturen zur Abscheidung aus Goldsulfid-Bädern ohne weiteres bekannt.

[0049] Wie in der Beschreibung bereits erläutert, werden gemäß den Beispielen (lediglich als Auswahl)

- Gipsstümpfe/Gipsmodelle, die mit Leitsilber leitfähig gemacht wurden,
- gegossene und gefräste Innenteleskope, bei denen nicht zu galvanisierende Teile mit einem entsprechenden Kunststoff aufgefüllt sind und die zu galvanisierende Fläche mit Leitsilberlack bestrichen ist,
- Aufbaupfosten zur Herstellung käppchenartiger Formteile, die auf Implantataufbaupfosten zementierbar sind, und
- Gipsmodelle, die eine Verblockung zur Verbindung von zwei nebeneinanderliegenden Zähnen aufweisen, und die ebenfalls mit Leitsilber beschichtet sind,

galvanisch beschichtet.

[0050] Badzusammensetzung, Abscheideparameter, Substrat und Abscheideergebnis der durchgeführten Beispiele können der Tabelle 1 entnommen werden.

[0051] Die verwendeten Bäder enthalten neben den angegebenen Bestandteilen übliche Zusätze/Additive für Goldsulfid-Bäder. Diese Additive/Zusätze sind dem Fachmann bekannt. So handelt es sich beispielsweise um Leitsalze (Sulfite, Sulfate und Phosphate), Netzmittel oder Stabilisatoren wie beispielsweise Nitrosäuren. Das erfindungsgemäße Bad unterscheidet sich von den bekannten Bädern durch den Zusatz der Bismut-Verbindung, wobei aufgrund dieses Zusatzes ggf. Zusätze/Additive, die in üblichen Bädern vorhanden sind, wie beispielsweise Antimonverbindungen oder Nitroverbindungen, weggelassen werden können (aber nicht müssen).

[0052] Sofern beim Abscheideergebnis der folgenden Tabelle von einer "fehlerfreien" Funktionalität die Rede ist, so soll dies bedeuten, daß die bei der Abscheidung erhaltene Schicht keine Risse, Poren oder Löcher aufweist.

Tabelle 1 (siehe nächste Seite)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel		1	2	3	4	5
Badzusammensetzung	Au	16,5 g/l	15,7 g/l	15,7 g/l	16,5 g/l	15,7 g/l
	Bi-Verbindung	Bi-EDTA: 1,2 mg/l	Bi-EDTA: 2,5 mg/l	Bi-EDTA: 2,5 mg/l	Bi-EDTA: 640 mg/l	Bi-NTA: 2,5 mg/l
	Sonstiges	Cu-EDTA: 5 mg/l	Cu-EDTA: 10 mg/l	Cu-EDTA: 10 mg/l	Cu-EDTA: 5 mg/l	Cu-TEPA: 10 mg/l
Abscheideparameter	Zeit	12 h	5 h	6,9 h	5 h	6,9 h
	mittlere Stromdichte	0,5 A/dm ²	1,5 A/dm ²	1,5 A/dm ²	1,5 A/dm ²	1,5 A/dm ²
	Stromform	Gleichstrom	Gleichstrom	Gleichstrom	Gleichstrom	Gleichstrom
	Temp.	65°C	65°C	65°C	65°C	65°C
Substrat	Art/Menge	Gipsstümpfe; Leitsilber	Innenleieskop aus einer Dental-Goldguß-Legierung mit Pattern Resin (Fa. GC) aufgefüllt; Leitsilber	Aufbauflosten aus Gold-Titan-Legierung; Leitsilber	Gipsstümpfe; Leitsilber	Gipsmodell einer Verblockung; Leitsilber
Abscheideergebnis	Dicke	200µm	200µm	300µm	200µm	300µm
	Gold-Anteil	> 99,9%	> 99,9%	> 99,9%	> 99,99%	> 99,9%
	Bi-Anteil	Bi< 40 ppm	Bi< 40 ppm	Bi< 40 ppm	Bi< 40 ppm	Bi: < 40 ppm
	Legierungs-Anteil	-	-	-	-	-
	Ausarbeitung des Bades	82%	86%	86%	82%	86%
	Aussehen	goldfarben, glänzend; glatt	goldfarben, glänzend; glatt	goldfarben, glänzend; glatt	goldfarben, matt; gleichmäßig mit feinsten Knospen bedeckt	goldfarben, glänzend; glatt
	Funktionalität	fehlerfrei; bei der nachfolgenden Keramik- oder Kunststoffverblendung stabil	fehlerfrei; bei der nachfolgenden Bearbeitung stabil und als Sekundärteil voll funktionsfähig	fehlerfrei; brennstabil bei der keramischen Verblendung und passend bei Zementierung auf den Implantataufbauflosten	fehlerfrei; durch die gewünschte Rauigkeit wird die Grenzfläche zur Verblendkeramik gezielt vergrößert.	fehlerfrei; bei der nachfolgenden Keramikverblendung brennstabil

Beispiel		6	7	8	9	10
Badzusammensetzung	Au	48 g/l	40 g/l	100 g/l	15 g/l	8 g/l
	Bi-Verbindung	Bi-HEDTA: 5,9 mg/l	Bi-EDTA: 3,5 mg/l	Bi-NTA: 6 mg/l	Bi-DTPA: 50 mg/l	Bi-EDTA: 5 g/l
Abscheideparameter	Sonstiges	Cu-EDTA: 20 mg/l	-	Cu-EDTA: 15 mg/l	Cu-EDTA: 200 mg/l	Cu-TEPA: 20 g/l
	Zeit	105 min	3 h	1 h	6,91 h	12 h
	mittlere Stromdichte	3,6 A/dm ²	2,0 A/dm ²	10 A/dm ²	0,5 A/dm ²	0,5 A/dm ²
	Stromform	gepulster Gleichstrom relative Schaltdauer 86%	gepulster Gleichstrom relative Schaltdauer 86%	gepulster Gleichstrom relative Schaltdauer 88%	Gleichstrom	Gleichstrom
	Temp.	65°C	65°C	65°C	65°C	65°C
Substrat	Art/Menge	Gipsstümpfe; Leitsilber	Gipsstümpfe; Leitsilber	Gipsstümpfe; Leitsilber	Innenteleskop aus einer Dental-Goldguß-Legierung mit Pattern Resin (Fa. GC) aufgefüllt; Leitsilber	Gipsstümpfe; Leitsilber
Abscheideergebnis	Dicke	200µm	200µm	200µm	100µm	200µm
	Gold-Anteil	> 99,9%	> 99,99%	> 99,9%	> 99,78%	> 95%
	Bi-Anteil	Bi < 40 ppm	Bi < 40 ppm	Bi < 40 ppm	Bi < 40 ppm	Bi: 60 ppm
	Legierungs-Anteil	-	-	-	Cu: 0,22%	Cu: 5,0 %
	Ausarbeitung des Bades	48%	50%	10%	86%	50%
	Aussehen	goldfarben, glänzend, glatt	goldfarben, matt, glatt	goldfarben, glänzend; glatt	goldfarben, extrem glänzend; glatt	goldfarben, extrem glänzend
	Funktionalität	fehlerfrei; bei der nachfolgenden Keramikverblendung	fehlerfrei; stabil bei der Kunststoffverblendung	fehlerfrei; stabil bei der Kunststoffverblendung	fehlerfrei; bei der nachfolgenden Bearbeitung stabil und funktionsfähig	fehlerfrei; stabil bei der nachfolgenden Kunststoffverblendung

Beispiel	11
Badzusammensetzung	Au Bi-Verbindung Sonstiges
Abscheidungsparameter	Zeit mittlere Stromdichte Stromform Temp.
Substrat	Art/Menge
Abscheidungs- ergebnis	Dicke Gold-Anteil Bi-Anteil Legierungs-Anteil Ausarbeitung des Bades Aussehen Funktionalität
	16,0 g/l Bi-EDTA: 24 mg/l Cu-EDTA: 10 mg/l Antimontartrat: 54 mg/l 5 h 1,5 A/dm ² Gleichstrom 65°C Gipsstumpfe; Leitsilber 200 µm > 99,9% Bi < 40 ppm Sb: < 30 ppm 82% goldfarben, glänzend; glatt fehlerfrei; bei der nachfolgenden Keramik- oder Kunststoffverblendung stabil

Patentansprüche

1. Bad, vorzugsweise wässriges Bad für die galvanische Abscheidung von Gold und Goldlegierungen, bei dem das Gold in Form eines Goldsulfitkomplexes vorliegt, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bad mindestens eine Bismut-Verbindung, vorzugsweise mindestens eine wasserlösliche Bismut-Verbindung, und ggf. Legierungsmetalle sowie übliche Additive für derartige Goldsulfitbäder enthält.
2. Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Bismut-Verbindung um eine Komplexverbindung, vorzugsweise eine Chelatverbindung handelt.
3. Bad nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bismut-Verbindung einen organischen Komplexbildner, vorzugsweise einen organischen Chelatbildner enthält.
4. Bad nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Komplexbildner bzw. Chelatbildner um NTA, HEDTA, DTPA, oder insbesondere um EDTA handelt.
5. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bismut-Verbindung im Bad in einer Konzentration zwischen 0,05 mg/l und ihrer Sättigungskonzentration im Bad enthalten ist.
6. Bad nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bismut-Verbindung im Bad in einer Konzentration zwischen 0,05 mg/l und 1 g/l, insbesondere zwischen 0,1 mg/l und 10 mg/l enthalten ist.
7. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es im wesentlichen frei von physiologisch bedenklichen Additiven, vorzugsweise frei von Arsen-, Antimon- und Thalliumverbindungen ist.
8. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gold im Bad in einer Konzentration zwischen 5 und 150 g/l enthalten ist.
9. Bad nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gold im Bad in einer Konzentration zwischen 10 und

100 g/l, vorzugsweise zwischen 10 und 50 g/l, insbesondere zwischen 30 und 48 g/l enthalten ist.

- 5 10. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Legierungsmetall Kupfer und/oder mindestens ein Edelmetall, vorzugsweise mindestens ein Edelmetall aus der Platingruppe enthalten ist.
11. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Legierungsmetall im Bad in einer Konzentration zwischen 0,1 mg/l und 200 g/l, vorzugsweise zwischen 0,1 und 500 mg/l, insbesondere zwischen 5 und 20 mg/l enthalten ist.
- 10 12. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Goldsulfidkomplex um einen Ammonium-Goldsulfidkomplex handelt.
13. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen pH-Wert von >7, vorzugsweise 7 bis 9 besitzt.
- 15 14. Verwendung eines Bads nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich mittels galvanischer Abscheidung, insbesondere zur Herstellung von Dentalgerüsten wie Kronen, Brücken, Suprakonstruktionen u.dgl.
- 20 15. Verwendung mindestens einer Bismutverbindung, vorzugsweise mindestens einer wasserlöslichen Bismut-Verbindung zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich mittels galvanischer Abscheidung, insbesondere als Bestandteil eines Bads nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 25 16. Verwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Bismut-Verbindung um eine Komplexverbindung, insbesondere Chelatverbindung handelt, die insbesondere einen organischen Komplex- bzw. Chelatbildner enthält.
17. Verwendung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Komplexbildner bzw. Chelatbildner um NTA, HEDTA, DTPA, oder insbesondere um EDTA handelt.
- 30 18. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bismut-Verbindung direkt bei der Herstellung des Bads zugegeben wird.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bismut-Verbindung dem Bad direkt vor oder während der galvanischen Abscheidung zugegeben wird.
- 35 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bismut-Verbindung nach einer galvanischen Abscheidung zur Ergänzung in das Bad zugegeben wird.
- 40 21. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** das prothetische Formteil in einer Schichtdicke von mehr als 10 µm, vorzugsweise in einer Schichtdicke zwischen 100 und 300 µm, insbesondere in einer Schichtdicke von ca. 200 µm abgeschieden wird.
- 45 22. Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich aus Gold und Goldlegierungen durch galvanische Abscheidung, insbesondere zur Herstellung von Dentalgerüsten wie Kronen, Brücken, Suprakonstruktionen u.dgl., **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Gold- oder Goldlegierungsschicht aus einem Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 13 auf einem entsprechenden Substrat, z.B. auf einem von einem Zahnstumpf abgeformten Modell, abgeschieden und dann von dem Substrat getrennt wird.
- 50 23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat aus einem elektrisch nichtleitenden Material, insbesondere Gips oder Kunststoff aufgebaut ist, dessen Oberfläche, insbesondere mit Hilfe von Leitsilber leitfähig gemacht ist.
24. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** Substrat aus mindestens einem Metall aufgebaut ist.
- 55 25. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung bei hohen Stromdichten, vorzugsweise bei Stromdichten bis zu 10 A/dm² erfolgt.

EP 1 236 814 A1

26. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung im sogenannten Pulse-Plating-Verfahren erfolgt.

5 27. Verwendung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, daß** das prothetische Formteil mit Keramik und/oder Kunststoff verblendet wird.

28. Verwendung oder Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein mit Keramik verblendetes Formteil gebrannt wird.

10 29. Verwendung oder Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein mit Kunststoff verblendetes Formteil mit Licht, insbesondere mit sichtbarem Licht gehärtet wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 8448

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 1 325 352 A (SEL REX CORP) 1. August 1973 (1973-08-01) * das ganze Dokument *	1,2,5,6, 8-12,16, 18,19	C25D3/62 C25D3/48
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SHIRAI, NORIKO ET AL: "Electrodeposition of gold from sodium gold sulfite complex solution" retrieved from STN Database accession no. 110:239181 CA XP002203624 * Zusammenfassung * & HYOMEN GIJUTSU (1989), 40(4), 543-7 , 1989,	1,5,15, 18,19	
A	US 6 165 342 A (KUHN WERNER ET AL) 26. Dezember 2000 (2000-12-26) * Spalte 3, Zeile 7,8; Ansprüche 1,9-12 *	2-5, 7-10, 16-19,25	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	DE 38 05 627 A (WIELAND EDELMETALLE) 7. September 1989 (1989-09-07) * Spalte 5, Zeile 9-20; Ansprüche 1,7,13 *	8-15,21, 25,27,28	C25D
A	US 4 820 387 A (YAMASHITA ATSUSHI ET AL) 11. April 1989 (1989-04-11) * Spalte 9, Zeile 2; Ansprüche 1-3 *	22-24,26	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. Juni 2002	Prüfer 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 8448

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-06-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1325352	A	01-08-1973	CH	506628 A	30-04-1971
			AT	310522 B	15-08-1973
			BE	754151 A1	31-12-1970
			CA	978136 A1	18-11-1975
			DE	2039157 A1	18-02-1971
			ES	382607 A1	16-10-1972
			FR	2060092 A1	11-06-1971
			JP	49023976 B	19-06-1974
			NL	7011357 A	10-02-1971
US 6165342	A	26-12-2000	DE	19629658 A1	29-01-1998
			DE	59706393 D1	21-03-2002
			WO	9803700 A1	29-01-1998
			EP	0907767 A1	14-04-1999
			JP	11513078 T	09-11-1999
DE 3805627	A	07-09-1989	DE	3805627 A1	07-09-1989
			AT	92545 T	15-08-1993
			AU	3185989 A	22-09-1989
			DE	58905133 D1	09-09-1993
			WO	8908156 A1	08-09-1989
			EP	0360848 A1	04-04-1990
US 4820387	A	11-04-1989	JP	2592246 B2	19-03-1997
			JP	63252146 A	19-10-1988
			AU	597205 B2	24-05-1990
			AU	1352988 A	13-10-1988
			BE	1002143 A3	31-07-1990
			CH	675820 A5	15-11-1990
			DE	3809435 A1	20-10-1988
			FR	2613612 A1	14-10-1988
			GB	2203451 A , B	19-10-1988

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82