



(11) **EP 1 961 840 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.08.2008 Patentblatt 2008/35

(51) Int Cl.:
C25D 3/58 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07003097.8**

(22) Anmeldetag: **14.02.2007**

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

(71) Anmelder: **Umicore Galvanotechnik GmbH**
73525 Schwäbisch Gmünd (DE)

(72) Erfinder:
• **Bronder, Klaus, Dipl.-Ing.**
73565 Spraitbach (DE)

- **Weyhmüller, Bernd, Dipl.-Ing.**
73553 Altdorf Hintersteinenberg (DE)
- **Oberst, Frank**
73529 Schwäbisch Gmünd (DE)
- **Berger, Sascha, Dr.**
73527 Schwäbisch Gmünd (DE)
- **Lauster, Michael, Dr.**
73529 Schwäbisch Gmünd (DE)

(74) Vertreter: **Herrmann, Reinhard**
Umicore AG & Co. KG
Patente
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang (DE)

(54) **Kupfer-Zinn-Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von Bronzeschichten**

(57) Gebrauchsgüter und technische Gegenstände werden aus Dekorgründen und zum Schutz vor Korrosion galvanisch mit Bronzeschichten überzogen. Die zum Erzeugen dekorativer Bronzeschichten bislang verwendeten Elektrolyte sind entweder Cyanidhaltig oder wie im Falle von Bädern auf Organosulfonsäurebasis hochgradig korrosiv, oder weisen wie im Falle von Cyanidfreien Diphosphorsäure-basierten Bädern unzureichende Langzeitstabilitäten auf. Elektrolyte, die zur Aufbringung von lötbaren Bronzeschichten in der Elektronik-

dustrie verwendet werden, enthalten meist giftige oder sehr giftige Thioverbindungen. Mit der vorliegenden Erfindung wird ein langzeitstabiler, nicht giftiger Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von dekorativen Bronzeschichten und ein entsprechendes Verfahren zur Aufbringung solcher dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände zur Verfügung gestellt.

EP 1 961 840 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Kupfer-Zinn-Elektrolyten, der frei von giftigen Inhaltsstoffen wie Cyaniden oder Thioverbindungen ist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten.

[0002] Gebrauchsgüter oder Gebrauchsgegenstände, wie sie in der Gebrauchsgegenständeverordnung definiert sind, werden aus Dekorgründen und zur Verhinderung von Korrosion mit dünnen, oxidationsstabilen Metallschichten veredelt. Diese Schichten müssen mechanisch stabil sein und sollen auch bei längerem Gebrauch keine Anlauffarben oder Abnutzungserscheinungen zeigen. Seit 2001 ist der Verkauf von Gebrauchsgütern, die mit Nickel-haltigen Veredelungslegierungen überzogen sind, in Europa gemäß EU-Richtlinie 94/27/EC nicht mehr zugelassen bzw. nur unter Beachtung strenger Auflagen möglich, da es sich bei Nickel und Nickel-haltigen Metallschichten um Kontaktallergene handelt. Als Ersatz für Nickel-haltige Veredelungsschichten haben sich insbesondere Bronzelegierungen etabliert, mit denen solche Massenware darstellenden Gebrauchsgüter in galvanischen Trommel- oder Gestellbeschichtungsverfahren kostengünstig zu allergen-freien, ansehnlichen Erzeugnissen veredelt werden können.

[0003] Zur Herstellung von Bronzeschichten sind - neben den konventionellen Verfahren unter Verwendung von Cyanid-haltigen und somit hochtoxischen, alkalischen Bädern - verschiedene galvanische Verfahren bekannt, die sich entsprechend der Zusammensetzung ihrer Elektrolyte meist einer von zweien im Stand der Technik zu beobachtenden Hauptgruppen zuordnen lassen: Verfahren unter Verwendung von Organosulfonsäure-basierten Elektrolyten oder Verfahren unter Verwendung von Diphosphorsäure-basierten Bädern.

[0004] Beispielsweise beschreibt die EP 1 111 097 A2 einen Elektrolyten, der neben einer Organosulfonsäure und Ionen des Zinns und des Kupfers Dispergiemittel und Glanzzusätze, sowie gegebenenfalls Antioxidantien enthält. EP 1408 141 A1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, in dem ein saurer Elektrolyt verwendet wird, der neben Zinn- und Kupferionen eine Alkylsulfonsäure und ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel enthält. Die DE 100 46 600 A1 beschreibt ein Alkyl- oder Alkanolsulfonsäure-haltiges Bad, das neben löslichen Zinn- und KupferSalzen organische Schwefelverbindungen enthält, und ein Verfahren unter Verwendung dieses Bades.

[0005] Ein wesentlicher Nachteil solcher auf der Basis von Organosulfonsäuren hergestellter Elektrolyte ist ihre hohe Korrosivität. Beispielsweise weisen Bäder auf der Basis von Methansulfonsäuren häufig pH-Werte unterhalb von eins auf. Die hohe Korrosivität dieser Bäder limitiert ihren Einsatzbereich hinsichtlich der zu veredelnden Substratmaterialien und erfordert zur Durchführung

des Verfahrens die Verwendung besonders korrosionsbeständiger Arbeitsmittel.

[0006] EP 1 146 148 A2 beschreibt einen Cyanid-freien Kupfer-Zinn-Elektrolyten auf der Basis von Diphosphorsäure, der neben dem Reaktionsprodukt eines Amins und eines Epihalohydrins im Molverhältnis von 1:1 ein kationisches Tensid enthält. WO 2004/005528 beschreibt einen Cyanid-freien Diphosphorsäure-Kupfer-Zinn-Elektrolyten, der ein Additiv enthält, welches aus einem Aminderivat, einem Epihalohydrin und einer Glycidylether-Verbindung zusammengesetzt ist.

[0007] Elektrolyte auf der Basis von Diphosphorsäure weisen in der Regel sehr begrenzte Langzeitstabilitäten auf und müssen häufig erneuert werden.

[0008] Aus der Elektronikindustrie sind außerdem Verfahren zur Erzeugung von lötbaren Kupfer-Zinn-Schichten, die als Ersatz von Zinn-Blei-Loten verwendet werden, bekannt, in denen zumeist eine größere Auswahl saurer Grundelektrolyte eingesetzt werden kann. So beschreibt EP 1 001 054 A2 einen Zinn-Kupfer-Elektrolyten, der ein wasserlösliches Zinnsalz, ein wasserlösliches Kupfersalz, eine anorganische oder organische Säure oder eines ihrer wasserlöslichen Salze enthält, sowie eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der - in der Regel giftigen - Thioharnstoff oder Thiolderivate. Das dort beschriebene erfindungsgemäße Bad kann außerdem eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäuren, Laktone, Phosphorsäure-Kondensaten, Phosphonsäurederivaten oder wasserlöslichen Salzen derselben bzw. Kombinationen davon enthalten.

[0009] Bei der Erzeugung von Bronzeschichten für die Elektronikindustrie sind die Lötbarkeit der resultierenden Schicht und gegebenenfalls ihre mechanische Haftfestigkeit die entscheidenden Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht. Das Aussehen der Schichten ist für die Anwendung in diesem Bereich in der Regel weniger bedeutsam als ihre Funktionalität. Für die Erzeugung von Bronzeschichten auf Gebrauchsgütern ist dagegen die dekorative Wirkung der resultierenden Schicht neben der langen Haltbarkeit der Schicht bei möglichst unverändertem Aussehen der wesentliche Zielparame-
ter.

[0010] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen langzeitstabilen Elektrolyten zur Verfügung zu stellen, der sich zur Abscheidung von mechanisch stabilen und dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen eignet, und der frei ist von giftigen Inhaltsstoffen. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Aufbringen von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände unter Verwendung eines Elektrolyten, der frei von giftigen Inhaltsstoffen ist, zur Verfügung zu stellen.

[0011] Diese Aufgabe wird durch einen Elektrolyten gelöst, der neben den abzuscheidenden Metallen, die in Form von wasserlöslichen Salzen vorliegen, ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Komplexbildner enthält. Giftige Inhaltsstoffe, wie Cyanide und Thiover-

bindungen wie Thioharnstoffderivate und Thiolderivate, sind im erfindungsgemäßen Elektrolyten nicht enthalten. Außerdem wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, mit dem unter Verwendung des erfindungsgemäßen, nicht giftigen Elektrolyten dekorative Bronzelegierungsschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände aufgebracht werden können.

[0012] Unter "nicht giftig" im Sinne dieser Schrift wird dabei verstanden, daß in dem so bezeichneten, erfindungsgemäßen Elektrolyten keine Stoffe enthalten sind, die gemäß den in Europa gültigen Verordnungen zum Umgang mit gefährlichen Gütern und Gefahrstoffen als "giftig" (T) oder "sehr giftig" (T⁺) einzustufen sind.

[0013] Im erfindungsgemäßen Elektrolyten liegen die abzuscheidenden Metalle Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink vor. Sie werden in Form von wasserlöslichen Salzen eingebracht, die bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe der Sulfite, Sulfate, Phosphate, Diphosphate, Nitrite, Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Oxid-Hydroxide und Oxide, oder Kombinationen davon. Welche Salze in welcher Menge in den Elektrolyten eingebracht werden, ist bestimmend für die Farbe der resultierenden dekorativen Bronzeschichten und kann den Kundenanforderungen entsprechend eingestellt werden. Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt zur Aufbringung von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände zwischen 0,2 und 5 Gramm pro Liter Kupfer, zwischen 0,5 und 20 Gramm pro Liter Zinn und zwischen 0 und 5 Gramm pro Liter Zink, jeweils bezogen auf das Volumen des Elektrolyten. Besonders bevorzugt zur Veredelung von Gebrauchsgütern ist die Einbringung der abzuscheidenden Metalle als Sulfate, Phosphate, Diphosphate, oder Chloride in der Weise, daß die resultierenden Ionenkonzentration im Bereich 0,3 bis 3 Gramm Kupfer, 2 bis 10 Gramm Zinn und 0 bis 3 Gramm Zink, jeweils pro Liter Elektrolyt liegen.

[0014] Die Aufbringung der dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten erfolgt in einem galvanischen Verfahren. Dabei ist es wichtig, daß die abzuscheidenden Metalle während der Prozesses permanent in Lösung gehalten werden, unabhängig davon, ob die galvanische Beschichtung in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Prozeß erfolgt.

[0015] Um dies zu gewährleisten, enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt Phosphonsäurederivate als Komplexbildner.

[0016] Bevorzugt eingesetzt werden die Verbindungen Aminophosphonsäure AP, 1-Aminomethylphosphonsäure AMP, Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, 1-Aminoethylphosphonsäure AEP, 1-Aminopropylphosphonsäure APP, (1-Acetyl-amino-2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Amino-1-phosphono-ocetyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2-dichlorovinyl)-phosphonsäure, (4-Chlorophenyl-hydroxyme-

thyl)-phosphonsäure, Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) DTPMP, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethyldiamin-tetra(methylphosphonsäure) HDTMP, ((Hydroxymethylphosphonomethyl-amino)-methyl)-phosphonsäure, Nitriolo-tris(methylenphosphonsäure) NTMP, 2,2,2-Trichloro-1-(furan-2-carbonyl)-amino-ethylphosphonsäure, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon.

[0017] Besonders bevorzugt verwendet werden eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) DTPMP, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethyldiamin-tetra(methylphosphonsäure) HDTMP, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon. Bevorzugt werden 50 bis 200 Gramm Phosphonsäurederivate im Liter Elektrolyt eingesetzt, besonders bevorzugt 75 bis 125 Gramm pro Liter Elektrolyt.

[0018] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Elektrolyten, der durch Art und Menge der eingesetzten Phosphonsäurederivate stark beeinflusst wird und eine wichtige Einflußgröße für die Langzeitstabilität des Elektrolyten darstellt, wird zwischen 6 und 14 eingestellt, bevorzugt zwischen 8 und 12.

[0019] Der Elektrolyt kann außer den abzuscheidenden Metallen und den als Komplexbildner eingesetzten Phosphonsäurederivaten organische Zusätze enthalten, die Funktionen als Glanzbildner, Netzmittel oder Stabilisatoren übernehmen. Der Zusatz von Glanzbildner und Netzmittel ist nur bei speziellen Anforderungen an das Aussehen der abzuscheidenden dekorativen Bronzeschichten bevorzugt. Mit ihrer Hilfe kann - zusätzlich zur Farbe der Bronzeschichten, die maßgeblich vom Verhältnis der abzuscheidenden Metalle abhängt - der Schichtglanz in allen Abstufungen zwischen seidenmatt und hochglänzend eingestellt werden.

[0020] Bevorzugt ist der Zusatz einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren, der Alkansulfonsäuren und der aromatischen Nitroverbindungen. Diese Verbindungen wirken als Elektrolytbadstabilisatoren. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Oxalsäure, von Alkansulfonsäuren oder von Nitrobenzotriazolen oder von Mischungen davon.

[0021] Der erfindungsgemäße Elektrolyt zeichnet sich dadurch aus, daß er frei ist von als giftig (T) oder sehr giftig (T⁺) eingestuft Gefahrstoffen. Es sind keine Cyanoide, keine Thioharnstoffderivate und keine Thiolderivate enthalten. Im besonderen wirkt sich der Zusatz der genannten Thioverbindungen nachteilig auf das Beschichtungsergebnis aus. Bronzeschichten, die galvanisch aus Bädern mit Zusatz von Thioverbindungen ab-

geschieden wurden, weisen ein fleckiges oder matt-verschleiertes Aussehen auf und eignen sich aufgrund dessen nicht für die dekorative Beschichtung von Gebrauchsgütern.

[0022] Der erfindungsgemäße, nicht giftige Elektrolyt eignet sich insbesondere zur galvanischen Aufbringung von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände. Er kann in Trommel-, Gestell-, Band- oder Durchlaufgalvanikanlagen eingesetzt werden.

[0023] In einem entsprechenden Verfahren zur galvanischen Aufbringung von dekorativen Bronzelegierungsschichten tauchen die zu beschichtenden Gebrauchsgüter und technischen Gegenstände (nachfolgend zusammenfassend als Substrate bezeichnet) in den erfindungsgemäßen, nicht giftigen Elektrolyten ein und bilden die Kathode. Der Elektrolyt wird bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 70°C temperiert. Bevorzugt wird eine Stromdichte eingestellt, die im Bereich 0,01 bis 100 Ampere pro Quadratdezimeter [A/dm²] liegt und die abhängig ist von der Art der Beschichtungsanlage. So werden in Trommelbeschichtungsverfahren Stromdichten zwischen 0,05 und 0,50 A/dm² besonders bevorzugt. In Gestellbeschichtungsverfahren wählt man bevorzugt Stromdichten zwischen 0,2 und 10 A/dm², besonders bevorzugt 0,2 bis 5 A/dm².

[0024] Bei Verwendung des erfindungsgemäßen nicht giftigen Elektrolyten können verschiedene Anoden eingesetzt werden. Es sind lösliche oder unlösliche Anoden ebenso geeignet, wie die Kombination von löslichen und unlöslichen Anoden.

[0025] Als lösliche Anoden werden solche aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elektrolytkupfer, phosphorhaltigem Kupfer, Zinn, Zinn-Kupfer-Legierung, Zink-Kupfer-Legierung und Zink-Zinn-Kupfer-Legierung bevorzugt eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Kombinationen von verschiedenen löslichen Anoden aus diesen Materialien, sowie die Kombinationen von löslichen Zinn-Anoden mit unlöslichen Anoden.

[0026] Als unlösliche Anoden werden bevorzugt solche aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinisiertem Titan, Graphit, Iridium-Übergangsmetall-Mischoxid und speziellem Kohlenstoffmaterial ("Diamond Like Carbon" DLC) oder Kombinationen dieser Anoden eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischoxid-Anoden aus Iridium-Ruthenium-Mischoxid, Iridium-Ruthenium-Titan-Mischoxid oder Iridium-Tantal-Mischoxid.

[0027] Kommen unlösliche Anoden zum Einsatz, so handelt es sich um eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des Verfahrens, wenn die mit dekorativen Bronzeschichten zu versehenen Substrate, die die Kathode darstellen, in der Weise durch eine Ionenaustauschermembran von der unlöslichen Anode getrennt werden, daß sich ein Kathodenraum und ein Anodenraum ausbilden. In einem solchen Falle wird nur der Kathodenraum mit dem erfindungsgemäßen nicht giftigen Elektro-

lyt befüllt. Im Anodenraum liegt bevorzugt eine wässrige Lösung vor, die nur ein Leitsalz enthält. Durch eine solche Anordnung wird die anodische Oxidation von Zinn(II)-Ionen Sn²⁺ zu Zinn(IV)-Ionen Sn⁴⁺, die sich nachteilig auf den Beschichtungsprozeß auswirken würde, verhindert.

[0028] In Membranverfahren, die mit unlöslichen Anoden und dem erfindungsgemäßen nicht giftigen Elektrolyten betrieben werden, werden bevorzugt Stromdichten im Bereich von 0,05 bis 2 A/dm² eingestellt. Die Temperierung des Elektrolyten erfolgt bevorzugt bei 20 bis 70°C. Als Ionenaustauschermembranen können kationische oder anionische Austauschermembranen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Membranen aus Nafion verwendet, die eine Dicke von 50 bis 200 µm aufweisen.

[0029] Die nachfolgend beschriebenen Beispiele und das Vergleichsbeispiel sollen die Erfindung näher erläutern.

[0030] In allen beschriebenen Versuchen wurde eine unlösliche Platin-Titan-Anode verwendet.

Beispiel 1:

[0031] Zur Trommelabscheidung von gelben Bronzeschichten wurde ein erfindungsgemäßer nicht giftiger Elektrolyt verwendet, der 120 g/L Hydroxyethyl-amino-di(methylen-phosphonsäure) HEMPA, 2 g/L Kupfer in Kupfersulfat, 6 g/L Zinn in Zinnsulfat und 0,1 g/L niedermolekulares Polyethylenimin in Wasser enthielt. Der pH-Wert des Elektrolyten betrug 11.

[0032] Während des gesamten Abscheidevorganges wurde der Elektrolyt bei 60°C temperiert. Bei einer eingestellten Stromdichte von 0,1 bis 0,2 A/dm² wurden in einer Apparatur für Trommelbeschichtungen optisch einheitliche Bronzeschichten mit der für Bronze typischen gelblichen Färbung erhalten.

Beispiel 2:

[0033] Zur Erzeugung gelber Bronzeschichten in einer Apparatur, in der die die Kathode bildenden Substrate auf einem Gestell befestigt werden, wurde ein erfindungsgemäßer, nicht giftiger Elektrolyt eingesetzt, der 100 g/L Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 4 g/L Kupfer in Kupferdiphosphat, 5 g/L Zinn in Zinndiphosphat und 3 g/L Zink in Zinkdiphosphat gelöst in Wasser enthielt. Das Bad enthielt außerdem 15 g/L Methansulfonsäure als Stabilisator. Der pH-Wert des Bades betrug 8.

[0034] Bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 bis 1 A/dm² und einer Temperierung des Elektrolyten bei 50°C erhielt man optisch einwandfreie Bronzeschichten mit gelber Färbung.

Beispiel 3:

[0035] Zur Abscheidung von Weißbronzeschichten wurde ein Elektrolyt eingesetzt, der in wässriger Lösung

50 g/L Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP und 50 g/L 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP enthält. Als abzuscheidende Metalle lagen 0,5 g/L Kupfer in Kupfersulfat, 4,0 g/L Zinn in Zinnsulfat und 2 g/L Zink in Zinksulfat vor. Der erfindungsgemäße nicht giftige Elektrolyt hatte einen pH-Wert von 10. Bei einer Badtemperatur von 50°C und einer Stromdichte von 0,1 bis 0,2 A/dm² wurden mechanisch stabile und ansehnliche Weißbronzeschichten in Trommel- und Gestellbeschichtungsverfahren erhalten.

Beispiel 4:

[0036] Zur Trommelabscheidung von Weißbronze wurde ein erfindungsgemäßer Elektrolyt verwendet, der 100 g/L Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 0,5 g/L Kupfer in Kupferdiphosphat, 5 g/L Zinn in Zinndiphosphat, 2 g/L Zink in Zinkdiphosphat und 15 g/L der stabilisierend wirkenden Methansulfonsäure in Wasser enthält. Der pH-Wert des Elektrolyten betrug 10. Während des Abscheidevorganges wurde eine Temperierung bei 50°C vorgenommen.

[0037] Mit einer eingestellten Stromdichte von 0,05 bis 0,2 A/dm² wurden Schichten mit dem für Weißbronze typischen weißlich-metallischen Glanz erhalten, die optisch einheitlich waren und eine gute mechanische Haftfestigkeit zeigten.

Beispiel 5:

[0038] Ebenfalls einwandfreie Weißbronzeschichten wurden erhalten, als in einem Gestellbeschichtungsverfahren ein Elektrolyt eingesetzt wurde, der 90 g/L 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP enthält. Die Konzentrationen der abzuscheidenden Metalle betrugen 0,5 g/L Kupfer in Kupferchlorid, 5 g/L Zinn in Zinnchlorid und 1 g/L Zink in Zinkchlorid. Als Stabilisator waren 0,05 g/L des Natriumsalzes der Propargylsulfonsäure enthalten. Der pH-Wert des Bades betrug 9, die Badtemperatur während des gesamten Beschichtungsvorganges 55°C und die eingestellte Stromdichte 0,2 A/dm².

Beispiel 6:

[0039] Mit einem erfindungsgemäßen Elektrolyten, der neben 0,5 g/L Kupfer in Kupferchlorid, 5 g/L Zinn in Zinnchlorid und 1,5 g/L Vanilin das Natriumsalz der Diethylentriaminpenta (methylenphosphonsäure) DTPMP in einer Konzentration von 80 g/L enthält, einen pH-Wert von 8 aufwies und bei 50°C temperiert wurde, ließen sich bei einer eingestellten Stromdichte von 0,1 bis 0,2 A/dm² ebenfalls optisch einwandfreie Weißbronzeschichten in Gestell- und Trommelbeschichtungsverfahren erzeugen.

Beispiel 7:

[0040] Mit einem erfindungsgemäßen Elektrolyten,

der neben 0,5 g/L Kupfer in Kupferdiphosphat, 5 g/L Zinn in Zinndiphosphat, 2 g/L Zink in Zinkdiphosphat und 20 g/L Methansulfonsäure Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP in einer Konzentration von 80 g/L und 10 g/L Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP enthält, einen pH-Wert von 10 aufwies und bei 50°C temperiert wurde, ließen sich bei einer eingestellten Stromdichte von 0,1 A/dm² optisch einwandfreie Bronzeschichten mit einer anthrazitgrauen bis schwarzen Färbung erzeugen, die gute mechanische Eigenschaften aufwiesen.

[0041] Alle in den Beispielen beschriebenen Elektrolyte eignen sich bei Einhaltung der angegebenen Prozeßparameter hervorragend zur Aufbringung von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände.

Vergleichsbeispiel:

[0042] Unter Beibehaltung des im Beispiel 2 dargestellten Versuchsaufbaus wurden drei weitere Beschichtungsversuche durchgeführt, wobei drei verschiedene Elektrolyte eingesetzt wurden. Alle Elektrolyte basierten auf der in Beispiel 2 gewählten erfindungsgemäßen Rezeptur und enthielten 100 g/L Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 4 g/L Kupfer in Kupferdiphosphat, 5 g/L Zinn in Zinndiphosphat und 3 g/L Zink in Zinkdiphosphat in Wasser. Neben 15 g/L der stabilisierend wirkenden Methansulfonsäure enthielten die Bäder zusätzlich geringe Mengen einer Thioverbindung, nämlich:

a.) Thioglycolsäure im ersten vergleichsweise getesteten Bad;

b.) Thiomilchsäure im zweiten vergleichsweise getesteten Bad;

c.) Thioharnstoff im dritten vergleichsweise getesteten Bad.

[0043] Die gewählten Prozeßparameter entsprachen den im Beispiel 2 eingestellten Bedingungen.

[0044] Mit allen drei Vergleichsbädern wurde ein schlechtes Beschichtungsergebnis erhalten. Die resultierenden Bronzeschichten waren zwar mechanisch stabil, aber optisch unansehnlich, also fleckig, matt und von Schleiern überzogen.

[0045] Keines dieser Bäder eignet sich zum Aufbringen von dekorativen Bronzeschichten auf Gebrauchsgüter und technische Gegenstände.

Patentansprüche

1. Nicht giftiger Elektrolyt zur Abscheidung von dekorativen Bronzelegierungsschichten auf Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen, welcher die

- abzuscheidenden Metalle in Form von wasserlöslichen Salzen enthält,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Elektrolyt ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Komplexbildner enthält und frei ist von Cyaniden, Thioharnstoffderivaten und Thiolderivaten.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß er als abzuscheidende Metalle Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink enthält.
3. Elektrolyt nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß er als Phosphonsäurederivate eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminophosphonsäure AP, 1-Aminomethylphosphonsäure AMP, Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, 1-Aminoethylphosphonsäure AEP, 1-Aminopropylphosphonsäure APP, (1-Acetyl-amino- 2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Amino-1-phosphono-octyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino- 2,2,2-trichloroethyl)-phosphonsäure, (1-Benzoylamino-2,2-dichlorovinyl)-phosphonsäure, (4-Chlorophenyl-hydroxymethyl)-phosphonsäure, Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) DTPMP, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethylendiamintetra(methylphosphonsäure) HDTMP, ((Hydroxymethylphosphonomethyl-amino)-methyl)-phosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure) NTMP, 2,2,2-Trichloro-1-(furan-2-carbonyl)-aminomethylphosphonsäure, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon enthält.
4. Elektrolyt nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der pH-Wert des Elektrolyten zwischen 6 und 14 liegt.
5. Elektrolyt nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine oder mehrere stabilisierend wirkende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren, der Alkansulfonsäuren und der aromatischen Nitroverbindungen enthalten sind.
6. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 3 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die wasserlöslichen Salze der abzuscheidenden Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe der Sulfite, Sulfate, Phosphate, Diphosphate, Nitrite, Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Oxid-Hydroxide, Oxide oder Kombinationen davon.
7. Elektrolyt nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die abzuscheidenden Metalle in ionisch gelöster Form vorliegen, wobei die Ionenkonzentration des Kupfers im Bereich 0,2 bis 5 Gramm pro Liter Elektrolyt, die Ionenkonzentration des Zinns im Bereich 0,5 bis 20 Gramm pro Liter Elektrolyt und die Ionenkonzentration des Zinks im Bereich 0 bis 5 Gramm pro Liter Elektrolyt liegt.
8. Verfahren zur galvanischen Aufbringung von dekorativen Bronzelegierungsschichten auf Gebrauchsgüter und technischen Gegenstände, wobei die zu beschichtenden Substrate in einen Elektrolyten getaucht werden, der die abzuscheidenden Metalle in Form von wasserlöslichen Salzen enthält,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein nicht giftiger Elektrolyt verwendet wird, welcher ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Komplexbildner enthält und frei ist von Cyaniden, Thioharnstoffderivaten und Thiolderivaten.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Elektrolyt im Bereich 20 bis 70°C temperiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Stromdichte eingestellt wird, die im Bereich 0,01 bis 100 Ampere pro Quadratdezimeter liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß lösliche Anoden aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elektrolytkupfer, phosphorhaltigem Kupfer, Zinn, Zinn-Kupfer-Legierung, Zink-Kupfer-Legierung und Zinn-Zink-Kupfer-Legierung oder Kombinationen dieser Anoden verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß unlösliche Anoden aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinisiertem Titan, Graphit, Iridium-Übergangsmetall-Mischoxid und speziellem Kohlenstoffmaterial ("Diamond Like Carbon" DLC) oder Kombinationen dieser Anoden verwendet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß unlösliche Anoden aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinisiertem Titan, Graphit, Iridium-Übergangsmetall-Mischoxid und speziellem Kohlenstoffmaterial ("Diamond Like Carbon" DLC) oder Kombinationen dieser Anoden verwendet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,

dadurch gekennzeichnet,

daß Kathode und unlösliche Anode durch eine Ionenaustauschermembran voneinander unter Bildung eines Kathodenraums und eines Anodenraums getrennt sind, und nur der Kathodenraum den nicht giftigen Elektrolyten enthält, so daß die anodische Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} unterbunden ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 3097

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,A	EP 1 408 141 A (ENTHONE [US]) 14. April 2004 (2004-04-14) * Ansprüche 1-29 *	1-14	INV. C25D3/58
A	EP 0 636 713 A (DEGUSSA [DE]; DEMETRON GMBH [DE]) 1. Februar 1995 (1995-02-01) * Zusammenfassung * * Spalte 4, Zeile 30 - Spalte 5, Zeile 47 *	1-14	
D,A	EP 1 111 097 A2 (NIPPON MACDERMID CO LTD [JP]) 27. Juni 2001 (2001-06-27) * Ansprüche 1-10 *	1-14	
A	EP 1 591 563 A1 (ISHIHARA CHEMICAL CO LTD [JP]; DAIWA FINE CHEMICALS CO LTD [JP]; MITSU) 2. November 2005 (2005-11-02) * Zusammenfassung * * Absätze [0043] - [0050] *	1-14	
A	WILHELM DOMKE: "Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung (10. Auflage)" 1986, CORNELSEN VERLAGSGESELLSCHAFT, BIELEFELD, BERLIN, XP002448279 ISBN: 3-590-81220-6 * Seite 4 * * Seiten 235-239 *	1,4,8-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
X	US 3 833 486 A (NOBEL F ET AL) 3. September 1974 (1974-09-03) * Zusammenfassung * * Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 54 * * Ansprüche 1-3 * * Spalte 5, Zeile 3 - Spalte 6, Zeile 17 * ----- -/--	1,4,8-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. August 2007	Prüfer Haering, Christian
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	

4

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 3097

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2004/027120 A (OMG GALVANOTECHNIK GMBH [DE]; LEYENDECKER KLAUS [DE]; WIRTH GUENTHER []) 1. April 2004 (2004-04-01) * Zusammenfassung * * Seite 4, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 27 * * Seite 8, Zeilen 16-18 * * Seite 9, Zeilen 16,17 * * Seite 10, Zeilen 12-16 * * Seite 13, Zeilen 12-19 * -----	1,4,8-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. August 2007	Prüfer Haering, Christian
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 : mündliche 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	

4

EPO FORM 1503 03-82 (P04C03)

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

EP 07 00 3097

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.

28-08-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1408141 A	14-04-2004	CN 1703540 A	30-11-2005
		WO 2004035875 A2	29-04-2004
		JP 2005537394 T	08-12-2005
		KR 20050059174 A	17-06-2005
		US 2005263403 A1	01-12-2005
		US 2006137991 A1	29-06-2006
EP 0636713 A	01-02-1995	BR 9402931 A	11-04-1995
		DE 4324995 A1	02-02-1995
		JP 3305504 B2	22-07-2002
		JP 7054187 A	28-02-1995
		US 5534129 A	09-07-1996
EP 1111097 A2	27-06-2001	AT 334237 T	15-08-2006
		CN 1302921 A	11-07-2001
		DE 60029549 T2	26-07-2007
		ES 2267469 T3	16-03-2007
		JP 2001181889 A	03-07-2001
		TW 581828 B	01-04-2004
		US 6372117 B1	16-04-2002
EP 1591563 A1	02-11-2005	JP 2004244719 A	02-09-2004
		WO 2004065663 A1	05-08-2004
		KR 20050092132 A	20-09-2005
		US 2006113006 A1	01-06-2006
US 3833486 A	03-09-1974	KEINE	
WO 2004027120 A	01-04-2004	AU 2003270208 A1	08-04-2004
		DE 10243139 A1	25-03-2004

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1111097 A2 [0004]
- EP 1408141 A1 [0004]
- DE 10046600 A1 [0004]
- EP 1146148 A2 [0006]
- WO 2004005528 A [0006]
- EP 1001054 A2 [0008]