

(19)



(11)

EP 1 975 282 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.10.2008 Patentblatt 2008/40

(51) Int Cl.:
C25D 3/52 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07006380.5**

(22) Anmeldetag: **28.03.2007**

(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 MT 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: **Schramek, Philip, Dipl.-Ing.
73547 Lorch (DE)**

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

(54) **Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von dekorativen und technischen Schichten aus Schwarz-Ruthenium**

(57) Die Erzeugung oxidationsstabiler und mechanisch belastbarer Metallschichten in schwarzer Farbe stellt eine besondere Herausforderung im Bereich der galvanischen Veredelung dar, zumal es nur wenige Metalle gibt, die sich für diesen Zweck eignen. Eine im Unterschied zu Nickel gesundheitlich unbedenkliche und im Vergleich zu Rhodium kostengünstige Möglichkeit liegt in der galvanischen Erzeugung von schwarzen Rutheniumschichten. Die Erfindung stellt einen Elektrolyten und ein Verfahren unter Verwendung dieses Elektrolyten zur Erzeugung von Schwarz-Rutheniumschichten auf

Schmuckstücken, Dekor- und Gebrauchsgütern und technischen Gegenständen zur Verfügung. Der Elektrolyt zeichnet sich dadurch aus, daß ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Schwärzungszusatz eingesetzt werden. Diese sind glanzerhaltend. Durch die Auswahl von Art und Menge der verwendeten Phosphonsäurederivate kann der Schwärzegrad der resultierenden schwarzen Rutheniumschicht bei Erhalt des gewünschten Glanzbildes eingestellt werden.

EP 1 975 282 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Ruthenium-Elektrolyten, der sich zur Abscheidung von dekorativen und technischen Schichten mit besonderer Schwärze eignet. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung von dekorativen und technischen Schichten aus Ruthenium mit besonderer Schwärze ("Schwarz-Ruthenium") auf Schmuckstücke, Dekorgüter, Gebrauchsgüter und technische Gegenstände.

[0002] Gebrauchsgüter und technische Gegenstände, Schmuckstücke und Dekorgüter werden zum Schutz vor Korrosion und/oder zur optischen Aufwertung mit dünnen oxidationsstabilen Metallschichten veredelt. Diese Schichten müssen mechanisch stabil sein und sollen auch bei längerem Gebrauch keine Anlauffarben oder Abnutzungserscheinungen zeigen. Ein probates Mittel zur Erzeugung solcher Schichten sind galvanische Verfahren, mit denen eine Vielzahl von Metall- und Legierungsschichten in qualitativ hochwertiger Form erhalten werden können. Aus dem Alltag gut bekannte Beispiele sind galvanische Bronze- und Messingschichten auf Türklinken oder Knöpfen, Chromüberzüge von Fahrzeugteilen, verzinkte Werkzeuge oder Goldüberzüge auf Uhrenarmbändern.

[0003] Eine besondere Herausforderung im Bereich der galvanischen Veredelung stellt die Erzeugung oxidationsstabiler und mechanisch belastbarer Metallschichten in schwarzer Farbe dar, die außer im Dekor- und Schmuckbereich auch für technische Anwendungen beispielsweise im Bereich der Solartechnik interessant sein können. Zur Erzeugung oxidationsstabiler, schwarzer Schichten stehen nur wenige Metalle zur Verfügung. Neben Ruthenium eignen sich Rhodium und Nickel. Die Verwendung des Edelmetalls Rhodium ist wegen der hohen Rohstoffkosten auf den Schmuckbereich beschränkt. Die Verwendung von kostengünstigem Nickel und Nickel-haltigen Legierungen ist insbesondere im Schmuck- und Gebrauchsgüterbereich nur noch in Ausnahmefällen und unter Beachtung strenger Auflagen möglich, da es sich bei Nickel und Nickel-haltigen Metallschichten um Kontaktallergene handelt. Die Verwendung von Ruthenium stellt eine sinnvolle Alternative für alle beschriebenen Anwendungsfelder dar.

[0004] Elektrolyte zur Erzeugung von schwarzen Rutheniumschichten in galvanischen Veredelungsverfahren sind im Stand der Technik bekannt. Die gängigsten Bäder enthalten Ruthenium in mit Amidosulfonsäure komplexierter Form oder Ruthenium als Nitridochloro- oder Nitridobromokomplex.

[0005] Beispielsweise beschreibt die JP 63259095 ein Verfahren zur Ruthenium-Elektroplattierung unter Verwendung eines Bades enthaltend 5 g/l Ruthenium und 100 bis 150 g/l Amidosulfonsäure. Die WO 2001/011113 offenbart einen Ruthenium-Elektrolyten, der Rutheniumsulfat und Sulfaminsäure (Amidosulfonsäure) enthält. Als Schwärzungszusatz wird eine Thioverbindung eingesetzt. Zum Schutz der Thioverbindung vor Zersetzung

durch anodische Oxidation muß außerdem eine Opfer-substanz zugesetzt werden. Ein Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von spannungsarmen, rißfesten Rutheniumschichten gemäß DE 197 41 990 enthält Ruthenium in mit Amidoschwefelsäure komplexierter Form und Pyridin oder N-alkylierte Pyridiniumsalze. US 4,375,392 beansprucht einen sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Ruthenium auf verschiedenen Substraten enthaltend einen Komplex aus Ruthenium und Amidosulfonsäure, die in einem molaren Verhältnis von 4 bis 10 Mol Amidosulfonsäure pro Mol Ruthenium und in geeigneter Konzentration vorliegt, und enthaltend eine zweite Verbindung eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Nickel, Cobalt, Eisen, Zinn, Blei und Magnesium. Die Konzentration des zweiten Metalls ist so gewählt, daß rißfreie Rutheniumschichten abgeschieden werden können. Der pH-Wert des Bades liegt zwischen 0,1 und 2,2.

[0006] In DE 1 959 907 wird die Verwendung des zweikernigen Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}_2\text{NCl}_x\text{Br}_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ in einem Galvanisierbad zur Elektroplattierung beschrieben. In einer Ausführungsform wird der Nitridochlorokomplex $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ verwendet. Dieser Nitridochlorokomplex des Rutheniums wird auch im wässrigen, nicht sauren Bad zur Elektroabscheidung von Ruthenium verwendet, das in der US 4,297,178 beschrieben ist. Darin enthalten ist außerdem Oxalsäure oder ein Oxalat.

[0007] JP 56119791 hat einen Ruthenium-Elektrolyten zum Gegenstand der Erfindung, der neben 1 bis 20 g/l Ruthenium eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Di- und Tricarbonsäuren, Benzolsulfonsäure, N-haltigen Aromaten, und Aminosäuren oder Derivate der genannten Verbindungen enthält und in dem zudem 0,01 bis 10 g/l einer Thioverbindung als Schwärzungszusatz verwendet werden.

[0008] JP 2054792 enthält neben einem anorganischen Rutheniumsalz, bevorzugt Rutheniumsulfat, und einer anorganischen Säure, bevorzugt Schwefelsäure, ein "Metall der Gruppe III", bevorzugt Sc, Y, In oder Ga.

[0009] Zur Veredelung von Schmuck und Dekorgütern müssen schwarze Schichten neben einer exzellenten mechanischen Haftfestigkeit eine einwandfreie optische Qualität aufweisen. Sie müssen bei Bedarf in glänzender oder matter Form und mit sehr tiefer Schwärze herstellbar sein. Entsprechendes gilt für Anwendungen im technischen Bereich, insbesondere in der Solartechnik. Schwarzsichten zur Veredelung von Gebrauchsgütern müssen darüber hinaus hohen Anforderungen an die mechanische Stabilität genügen. Insbesondere dürfen sie auch bei häufigem Gebrauch über längere Zeit keinen schwarzen Abrieb zeigen.

[0010] Die im Stand der Technik beschriebenen Rutheniumbäder, die diesen Anforderungen genügen, sind entweder auf die Verwendung toxikologisch bedenklicher Verbindungen wie Thioverbindungen als Schwärzungszusatz angewiesen oder enthalten zur Gewährleistung der geforderten mechanischen Haftfestigkeit ein weiteres Übergangsmetall, was die Führung des Bades

während des Abscheideprozesses erschwert.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen nicht giftigen Elektrolyten zur Abscheidung von Schichten aus Ruthenium mit besonderer Schwärze ("Schwarz-Ruthenium") zur Verfügung zu stellen, mit dem in einem galvanischen Standardverfahren Schwarzsichten erzeugt werden können, die sich durch hohe mechanische Stabilität, insbesondere durch Abriebbeständigkeit auch bei häufigem Gebrauch, auszeichnen und die darüber hinaus in verschiedenen Schwärzegraden glanzerhaltend erzeugt werden können.

[0012] Diese Aufgabe wird durch einen Elektrolyten gelöst, der ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Schwärzungszusatz enthält. Außerdem wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, mit dem unter Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten dekorative und technische Schichten aus Ruthenium mit besonderer Schwärze ("Schwarz-Ruthenium") auf Schmuckstücke, Dekorgüter, Gebrauchsgüter und technische Gegenstände aufgebracht werden können, wobei die zu beschichtenden Substrate in den erfindungsgemäßen Elektrolyten eingetaucht werden.

[0013] 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.

[0014] Ruthenium wird in Form einer wasserlöslichen Verbindung eingesetzt, bevorzugt als zweikernige, anionische Nitridohalogenokomplexverbindung der Formel $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$, wobei X ein Halogenidion ist. Besonders bevorzugt ist der Chlorokomplex $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$. Die Menge der Komplexverbindung im erfindungsgemäßen Elektrolyten wird so gewählt, daß die Volumenkonzentration des Rutheniums nach vollständigem Lösen der Verbindung zwischen 0,2 und 20 Gramm pro Liter Elektrolyt, berechnet als Ruthenium-Metall, liegt. Besonders bevorzugt enthält der fertige Elektrolyt 1 bis 15 Gramm Ruthenium pro Liter Elektrolyt, ganz besonders bevorzugt 3 bis 10 Gramm Ruthenium pro Liter Elektrolyt.

[0015] Die Schwarzfärbung der galvanisch erzeugten Rutheniumschichten wird dadurch erreicht, daß die Abscheiderrate aus dem galvanischen Bad gezielt inhibiert wird. Als Inhibitor und somit als Schwärzungszusatz sind im erfindungsgemäßen Bad ein oder mehrere Phosphonsäurederivate enthalten.

[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-phosphonoacetyl)-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)-phasphonsäure, Nitrilotris(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, Hydroxyethylamino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethyldiamin-tetra(methylphosphonsäure) HDTMP, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon.

[0018] Insbesondere für die Beschichtung von Dekor- und Gebrauchsgütern hervorragend geeignet sind Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP und 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP sowie davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon.

[0019] Die Konzentration des Schwärzungszusatzes bestimmt den Schwärzegrad der zu erzeugenden Schicht. Sie muß so gewählt werden, daß die gewünschte Tiefenschwärze erreicht wird, darf jedoch nicht zu hoch sein. Wird die Konzentration des Schwärzungszusatzes zu hoch gewählt, so müssen, um wirtschaftliche Abscheidern sicherzustellen, Stromdichten gewählt werden, bei denen die Haftfestigkeit der resultierenden Rutheniumschicht nicht mehr gewährleistet ist. Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt zwischen 0,1 und 20 Gramm Phosphonsäurederivate pro Liter Elektrolyt, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gramm Phosphonsäurederivate pro Liter Elektrolyt. Sollen dunkelgraue, nicht tiefschwarze Färbungen erzielt werden, sind 0,1 bis 4 Gramm Phosphonsäurederivate im Liter Elektrolyt bevorzugt.

[0020] Die eingesetzten Phosphonsäurederivate wirken glanzerhaltend. Durch eine geeignete Auswahl von Art und Menge der Phosphonsäurederivate kann die Farbe der resultierenden Schicht in allen Varianten von leichtschwarz bis tiefschwarz eingestellt werden, ohne ihren charakteristischen Glanz zu verändern.

[0021] Einen wichtigen Einfluß auf die Führbarkeit des Elektrolyten während des Abscheidevorgangs und die Qualität der resultierenden schwarzen Rutheniumschichten hat der pH-Wert des erfindungsgemäßen Bades. Er liegt bevorzugt zwischen 0 und 3, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2. Zur Einstellung des pH-Wertes kann der erfindungsgemäße Elektrolyt anorganische Mineralsäuren enthalten, bevorzugt ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Amidosulfonsäure, Schwefelsäure, Schwefelige Säure, Dischwefelsäure, Dithionsäure, Dischweflige Säure und Dithionige Säure oder Kombinationen davon. Insbesondere eignen sich Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Amidosulfonsäure und Schwefelsäure oder Kombinationen davon. Je nachdem, welches Phosphonsäurederivat in welcher Konzentration eingesetzt und welche Mineralsäure gewählt wird, beträgt die bevorzugte Volumenkonzentration der anorganischen Mineralsäure zwischen 0 und 50 Gramm pro Liter Elektrolyt, besonders bevorzugt zwischen 0 und 40 Gramm pro Liter Elektrolyt. Für die Abscheidung von gleichmäßigen, dekorativen Schwarz-Rutheniumschichten besonders gut geeignete Elektrolyte enthalten zwischen 1 und 10 Gramm Schwefelsäure pro Liter Elektrolyt.

[0022] Der Elektrolyt kann außer Ruthenium und den Phosphonsäurederivaten organische Zusätze enthalten, die die Funktion des Netzmittels übernehmen. Bevorzugt ist der Zusatz einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Alkansulfonsäuren oder der ionischen und nicht-ionischen Tenside oder Kombinationen davon, Besonders gut geeignet sind Alkansulfonsäuren.

[0023] Das erfindungsgemäße Bad eignet sich zur Abscheidung von Schichten aus reinem Ruthenium, jedoch nicht zur Abscheidung von Rutheniumlegierungen. Außer Ruthenium enthält der Elektrolyt keine Übergangsmetallionen.

[0024] Der beschriebene Ruthenium-Elektrolyt, der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, eignet sich besonders gut zur Abscheidung von dekorativen tiefschwarz-glänzenden Schichten beispielsweise auf Schmuckstücke und Dekorgüter. Er kann bevorzugt in Trommel- und Gestellbeschichtungsverfahren eingesetzt werden.

[0025] In einem entsprechenden Verfahren zur galvanischen Aufbringung von Schwarz-Rutheniumschichten tauchen die zu beschichtenden Schmuckstücke, Dekorgüter, Gebrauchsgüter oder technischen Gegenstände (zusammenfassend als Substrate bezeichnet) in den erfindungsgemäßen Elektrolyten ein und bilden die Kathode. Der Elektrolyt wird bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 80°C temperiert. Besonders dekorative Schichten werden bei Elektrolyt-Temperaturen von 60 bis 70°C erhalten.

[0026] Um haftfeste, gleichmäßige Schichten zu erhalten, sollte eine maximale Stromdichte von 10 Ampere pro Quadratdezimeter $[A/dm^2]$ nicht überschritten werden. Oberhalb dieses Wertes werden amorphe Rutheniumanteile abgeschieden. Dadurch werden die Schichten ungleichmäßig und zeigen bei mechanischer Belastung dunklen Abrieb. Bevorzugt wird eine Stromdichte von 0,01 bis 10 A/dm^2 eingestellt, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 A/dm^2 . Der gewählte Wert wird auch von der Art des Beschichtungsverfahrens bestimmt. In einem Trommelbeschichtungsverfahren liegt die bevorzugte Strom-

dichte zwischen 0,05 bis 1 A/dm^2 . In Gestellbeschichtungsverfahren führt eine Stromdichte von 0,5 bis 5 A/dm^2 zu optisch einwandfreien Schwarz-Rutheniumschichten.

[0027] Zur Durchführung des galvanischen Abscheidvorgangs aus dem erfindungsgemäßen, sauren Rutheniumbad eignen sich unlösliche Anoden. Bevorzugt werden 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 davon eingesetzt.

[0028] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

15

Beispiel 1:

[0029] Zur Abscheidung schwarzer Schichten auf Gebrauchsgütern wurde ein erfindungsgemäßer Elektrolyt verwendet, der neben 2,5 g/L Ruthenium in $[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]^{3-}$ 15 g/L 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP gelöst in Wasser als Schwärzungszusatz und 20 g/L Schwefelsäure enthielt. Der Elektrolyt hatte einen pH-Wert von 0,8.

[0030] In einem Gestellbeschichtungsverfahren wurden entsprechende Substrate bei einer Stromdichte von 2 - 10 A/dm^2 beschichtet, wobei der Elektrolyt bei 60°C temperiert wurde.

[0031] Nach Beendigung des Abscheidvorgangs waren die Substrate mit mechanisch stabilen, abriebfesten schwarzen Schichten versehen, die im Gebrauchsgüterbereich als optisch einwandfrei gelten. Eine leichte Unregelmäßigkeit in der Schichtdicke der erhaltenen Schichten beschränkt die Verwendung dieses erfindungsgemäßen Bades auf Anwendungen außerhalb des Schmuckbereiches.

35

Beispiel 2:

[0032] Zur Erzeugung von Schwarz-Rutheniumschichten auf Dekorgütern wurde ein erfindungsgemäßer Elektrolyt verwendet, der 5 g/L Ruthenium in $[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]^{3-}$ und 1,5 g/L Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP als Schwärzungszusatz in Wasser enthielt. Zur Einstellung des pH-Werts wurden dem Elektrolyten 4 g/L Schwefelsäure zugesetzt, so daß der pH-Wert zu Beginn der Abscheidung 1,3 betrug.

[0033] In einer Gestellapparatur wurden geeignete Substrate bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 bis 3 A/dm^2 mit schwarzen Rutheniumschichten veredelt. Während des Abscheidvorgangs wurde der Elektrolyt bei 60 bis 70°C temperiert.

[0034] Die erhaltenen Schichten wiesen eine sehr gute mechanische Stabilität auf, zeigten eine tiefschwarze Farbe und hohen Glanz. Die optische Qualität der so erzeugten Schichten war so hoch, daß die Eignung dieses erfindungsgemäßen Bades auch für den Schmuck- und Dekorbereich gegeben ist.

55

Beispiel 3:

[0035] Es wurde ein weiteres erfindungsgemäßes Bad untersucht, das 5 g/L Ruthenium in $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ und 5 g/L Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP in Wasser enthielt. Der pH-Wert des Bades wurde mit 4 g/L Schwefelsäure auf 1,4 eingestellt.

[0036] In einem Gestellbeschichtungsverfahren wurden bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² und einer Temperierung des Bades bei 60°C ebenfalls gleichmäßige, tiefschwarze Schichten von hoher optischer Güte erhalten.

Patentansprüche

1. Nicht giftiger Elektrolyt zur Abscheidung von dekorativen und technischen Schichten aus Ruthenium mit besonderer Schwärze ("Schwarz-Ruthenium"), **dadurch gekennzeichnet**, **daß** der Elektrolyt ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Schwärzungszusatz enthält.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** Ruthenium als zweikernige, anionische Rutheniumnitridohalogenokomplexverbindung der Formel $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$ vorliegt.
3. Elektrolyt nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** die Volumenkonzentration des Rutheniums zwischen 0,2 und 20 Gramm pro Liter Elektrolyt, berechnet als Ruthenium-Metall, liegt.
4. Elektrolyt nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** der Elektrolyt frei ist von weiteren Übergangsmetallionen.
5. Elektrolyt nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** er als Phosphonsäure 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-Acetylamino-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, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) EDTMP, 1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure) HEDP, Hydroxyethylamino-di(methylenphosphonsäure) HEMPA, Hexamethylendiamin-te-

tra(methylphosphonsäure) HDTMP, ((Hydroxymethyl-phosphonomethyl-amino)-methyl)-phosphonsäure, Nitrilo-tris(methylenphosphonsäure) NTMP, 2,2,2-Trichloro-1-(furan-2-carbonyl)-amino-ethylphosphonsäure, davon abgeleitete Salze oder davon abgeleitete Kondensate, oder Kombinationen davon enthält.

6. Elektrolyt nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** er zwischen 0,1 und 20 Gramm Phosphonsäurederivate pro Liter Elektrolyt enthält.
7. Elektrolyt nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** der pH-Wert des Elektrolyten zwischen 0 und 3 liegt.
8. Elektrolyt nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** der Elektrolyt anorganische Mineralsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Amidosulfonsäure, Schwefelsäure, Schwefelige Säure, Dischwefelsäure, Dithionsäure, Dischweflige Säure und Dithionige Säure oder Kombinationen davon enthält.
9. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** der Elektrolyt als Netzmittel eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Alkansulfonsäuren oder der ionischen und nicht-ionischen Tenside oder Kombinationen davon.
10. Verfahren zur galvanischen Aufbringung von dekorativen und technischen Schichten aus Ruthenium mit besonderer Schwärze ("Schwarz-Ruthenium") auf Schmuckstücke, Dekorgüter, Gebrauchsgüter und technische Gegenstände, wobei die zu beschichtenden Substrate in einen Elektrolyten getaucht werden, der Ruthenium in gelöster Form enthält, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** ein Elektrolyt verwendet wird, der ein oder mehrere Phosphonsäurederivate als Schwärzungszusatz enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** der Elektrolyt im Bereich 20 bis 80°C temperiert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** eine Stromdichte eingestellt wird, die im Bereich 0,01 bis 10 Ampere pro Quadratdezimeter liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß unlösliche Anoden aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinierter Titan, Graphit, Iridium-Übergangsmetall-Mischoxid und speziellem Kohlenstoffmaterial ("Diamon Like Carbon" DLC) oder Kombinationen dieser Anoden verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 6380

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 4 090 959 A (SCHARF DANIEL J [US] ET AL) 23. Mai 1978 (1978-05-23) * Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 28 * * Spalte 3, Zeile 50 - Zeile 60 * * Spalte 7, Zeile 61 - Spalte 8, Zeile 44 * * Ansprüche 1,3,15,16 *	1	INV. C25D3/52
A	US 3 576 724 A (REDDY GADHIREDDY SATYANARAYAN ET AL) 27. April 1971 (1971-04-27) * Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 51 * * Anspruch 1 *	2	
A	JONES T: "Electroplating of ruthenium" METAL FINISHING, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, Bd. 99, Nr. 6, Juni 2001 (2001-06), Seiten 121-128, XP004365626 ISSN: 0026-0576 * Seite 121, Spalte 1, Absatz 9 * * Seite 122, Spalte 1, Absatz 3 - Absatz 5 * * Seite 126, Spalte 2, Absatz 2 * * Tabelle VI *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
A	US 4 402 802 A (KREUTER ERIKA [DE] ET AL) 6. September 1983 (1983-09-06) * Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 30 * * Ansprüche 1,3,4 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29. August 2007	Prüfer Le Hervet, Morgan
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 Patentedokument, 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 6380

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	GB 1 198 527 A (NOBEL FRED I [US]; OSTROW BARNET DAVID [US]) 15. Juli 1970 (1970-07-15) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 17 - Zeile 30 * * Seite 2, Spalte 1, Zeile 15 - Seite 3, Spalte 1, Zeile 14 * * Beispiele 1-4 * * Ansprüche 1,7 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		29. August 2007	Le Hervet, Morgan
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 Patentedokument, 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 6380

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

29-08-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4090959 A	23-05-1978	BE 823993 A1	30-06-1975
		CA 1034587 A1	11-07-1978
		CH 612158 A5	13-07-1979
		CH 626768 A	15-12-1981
		DE 2500428 A1	17-07-1975
		FR 2256921 A1	01-08-1975
		GB 1487416 A	28-09-1977
		JP 50101287 A	11-08-1975
		JP 59021912 B	23-05-1984
		NL 7416826 A	09-07-1975
		US 3992294 A	16-11-1976
		US 3939226 A	17-02-1976
US 3576724 A	27-04-1971	BE 722559 A	18-04-1969
		CH 505208 A	31-03-1971
		CH 498775 A	15-11-1970
		DE 1803524 A1	22-05-1969
		FR 1602538 A	21-12-1970
		GB 1244309 A	25-08-1971
		JP 49027960 B	22-07-1974
		NL 6814650 A	22-04-1969
US 4402802 A	06-09-1983	SE 354877 B	26-03-1973
		KEINE	
GB 1198527 A	15-07-1970	CH 477559 A	31-08-1969
		DE 1621128 A1	13-05-1971

EPO FORM P0481

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

- JP 63259095 B [0005]
- WO 2001011113 A [0005]
- DE 19741990 [0005]
- US 4375392 A [0005]
- DE 1959907 [0006]
- US 4297178 A [0006]
- JP 56119791 B [0007]
- JP 2054792 A [0008]