

(19)



(11)

EP 3 733 930 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.11.2020 Patentblatt 2020/45

(21) Anmeldenummer: **20455002.4**

(22) Anmeldetag: **26.02.2020**

(51) Int Cl.:

C23C 28/02 (2006.01)	C25D 3/48 (2006.01)
C25D 3/50 (2006.01)	C25D 3/56 (2006.01)
C25D 3/58 (2006.01)	C25D 3/62 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)	C25D 5/34 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)	C25D 7/00 (2006.01)
C25D 5/38 (2006.01)	

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

(30) Priorität: **03.05.2019 AT 504002019**

(71) Anmelder: **IWG Ing. W. Garhöfer Gesellschaft m.
b. H.
2282 Markgrafneusiedl (AT)**

(72) Erfinder:

- **Garhöfer, Christian
1220 Wien (AT)**
- **Garhöfer-Ondreicska, Claudia
1220 Wien (AT)**

(74) Vertreter: **Wildhack & Jellinek
Patentanwälte OG
Landstraßer Hauptstraße 50
1030 Wien (AT)**

(54) **BESCHICHTUNGSSYSTEM ZUM AUFBRINGEN DURCH GALVANISCHE ABSCHIEDUNG AUF EINEN ROHLING**

(57) Die Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem zum Aufbringen durch galvanische Abscheidung auf einen Rohling, insbesondere einen Rohling für ein Schmuckelement, umfassend eine dem Rohling zugewandte palladiumfreie, insbesondere edelmetallfreie, Rosebron-

zeschicht (1), wobei die Rosebronzeschicht (1) Zinn und Kupfer enthält, eine auf der Rosebronzeschicht (1) angeordnete Diffusionssperrschicht (2) und eine auf der Diffusionssperrschicht (2) angeordnete äußere Roségoldschicht (3).

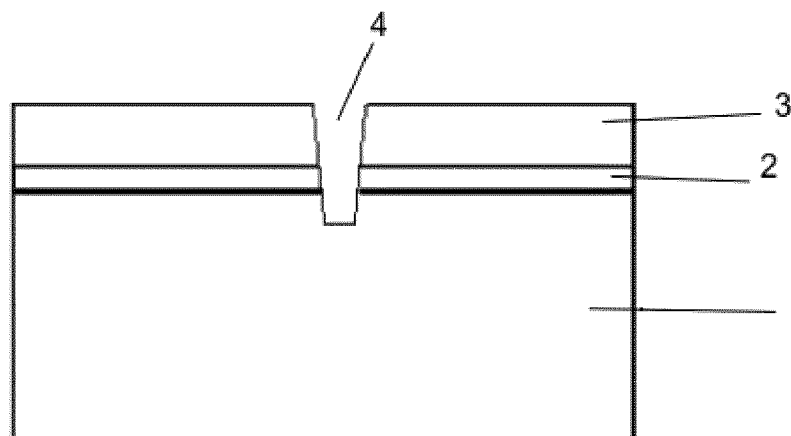


Fig. 1

EP 3 733 930 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem zum Aufbringen auf Rohlinge, insbesondere Rohlinge für Schmuckelemente, wobei die Schmuckelemente ein rosegoldfarbenes Aussehen haben. Die vorliegende Erfindung ist weiters auf ein Herstellungsverfahren zur Herstellung dieses Beschichtungssystems gerichtet, sowie auf mit dem Beschichtungssystem beschichtete Schmuck- oder Dekorationselemente.

[0002] In den letzten Jahren ist Rosegold verstärkt eine Modefarbe für Schmuck- sowie Modeschmuck geworden. Bei der Modeschmuckherstellung werden oft unedle Rohteile aus Messing, Zinn, Zink, Eisen oder Stahl mit verschiedenen Schichtfolgen beschichtet, bis sie ein edles Aussehen aufweisen. Dabei ist es wichtig, dass das Rosegold nicht anläuft, also anlaufbeständig ist. Schmuckteile, vor allem Ringe sind einer relativ starken mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, da wir mit unseren Fingern ständig etwas angreifen und aufnehmen. Die Schmuckteile werden daher relativ schnell zerkratzt und abgerieben. Es ist daher für die Qualität von Modeschmuckteilen wichtig, eine hohe Abriebbeständigkeit zu besitzen. Weiters soll die Beschichtung auch bei längerem Kontakt mit der Haut, wie er beim Tragen von Schmuckstücken stattfindet, nicht zu unerwünschten Reaktionen führen.

[0003] Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Beschichtungssysteme bekannt.

[0004] Beispielsweise werden in der WO 2018/146623 Bronze-Legierungen bereitgestellt, die einen gelben bis rosa Farbton haben. Diese Legierungen enthalten Palladium (Pd), wobei der Palladiumgehalt der Legierung für Inox-Tönungen von 25 - 45% variiert. Die Schichtdicke ist mit 0,35 - 1,5 μm angegeben. Die in der WO 2018/146623 offenbarten Legierungen mit rosa Farbton haben im CIELAB -Farbraum kolorimetrische Koordinaten von $L^* = 78 - 82$; $a = 3 - 5$; $b = 8 - 12$, wobei L^* die Helligkeit darstellt, a den rot/grün-Anteil und b den gelb/blau-Anteil. Die entsprechenden Legierungszusammensetzungen enthalten ca. 36 % Pd. Um einen Farbton zu erzielen, der mit Rosegold vergleichbar ist, können diese rosa Farbtöne herangezogen werden.

Beispiel 11 beschreibt eine rosa Bronze mit $L^* = 80$; $a = 4$; $b = 14,5$, welche einen grau-rosa Farbton aufweist, mit einer Legierungszusammensetzung mit Cu 45%, Sn 21%, Pd 34%. Die Außenschicht ist Pinkgold mit $L^* = 87$; $a = 8,0$; $b = 16,5$.

Beispiel 12 beschreibt eine rosa Bronze mit $L^* = 80$; $a = 3$; $b = 11,5$, welche ebenfalls einen grau-rosa Farbton aufweist, mit einer Legierungszusammensetzung mit Cu 39%, Sn 20%, Pd 38%. Die Außenschicht ist Gelbgold mit $L^* = 87$; $a = 4,5$; $b = 25,5$.

Beispiel 14 beschreibt drei Stromdichtebereiche mit unterschiedlichen Farbtönen.

Bei niedriger Stromdichte wird eine rosa Bronze mit $L^* = 80$; $a = 3,1$; $b = 10,9$, also einem grau bis grau-rosa Farbton, bei einer Legierungszusammensetzung mit Cu 46,9%, Sn 17,1%, Pd 30,9%, Zn 5,1% bereitgestellt. Die Außenschicht ist Gelbgold mit $L^* = 87$; $a = 2,1$; $b = 13,7$.

Bei mittlerer Stromdichte wird eine rosa Bronze mit $L^* = 80$; $a = 3,2$; $b = 11,1$, also ebenfalls einem grau bis grau-rosa Farbton, und einer Legierungszusammensetzung mit Cu 40,6%, Sn 20,3%, Pd 35,8%, Zn 3,3% bereitgestellt. Die Außenschicht ist Gelbgold mit $L^* = 87$; $a = 2,1$; $b = 13,7$.

Bei hoher Stromdichte wird eine rosa Bronze mit $L^* = 80$; $a = 3,3$; $b = 11,6$, mit einem grau bis grau-rosa Farbton, und einer Legierungszusammensetzung mit Cu 39,2%, Sn 20,5%, Pd 37,6%, Zn 2,7% bereitgestellt. Die Außenschicht ist Gelbgold mit $L^* = 87$; $a = 1,85$; $b = 13,1$.

Die in der WO 2018/146623 als rosa bezeichneten Farbtöne sind somit entweder inox- bzw. bronzemedailienfarben oder grau-rosa. Zwischen der Außenschicht und der darunter angeordneten Bronzeschicht besteht daher jeweils ein deutlich sichtbarer Farbunterschied.

[0005] 18 karätiges Rosegold hat CIELAB - Werte von $L^* = 86$; $a = 9$; $b = 15$, einen weichen gelb-rosa Farbton, daher sollte auch die darunterliegende Schicht eine möglichst identische Farbe haben. Insbesondere sollte die darunterliegende Schicht nicht dunkler sein, da sonst etwaige Fehlstellen stärker auffallen. Ein weiterer Nachteil ist, dass der Palladiumpreis derzeit höher ist als der Goldpreis, wodurch der Preis eines Produkts mit einer palladiumlegierten Unterschicht deutlich verteuert wird, wobei bei der Herstellung auftretende Ausschleppungsverluste bei Bädern mit 5 oder bis zu 8 g/l Palladium noch nicht berücksichtigt wurden.

[0006] Aufgabe ist es daher ein Beschichtungssystem bereitzustellen, das kostengünstig ist und dennoch ein edles Aussehen und eine hohe Abriebbeständigkeit aufweist.

[0007] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Beschichtungssystem mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

Erfindungsgemäß ist ein Beschichtungssystem zum Aufbringen auf einen Rohling, insbesondere einen Rohling für ein Schmuckelement, umfassend eine dem Rohling zugewandte palladiumfreie, insbesondere edelmetallfreie, Rosebronzeschicht, wobei die Rosebronzeschicht Zinn und Kupfer enthält, eine auf der Rosebronzeschicht angeordnete Diffusionsspererschicht und eine auf der Diffusionsspererschicht angeordnete äußere Rosegoltschicht.

[0008] Das Beschichtungssystem weist eine verbesserte Abriebbeständigkeit und eine gute Korrosionsbeständigkeit auf und ist günstig in der Herstellung. Die Rosegoltschicht ist mit einer im Wesentlichen gleichfarbigen Rosebronzeschicht unterschichtet, so dass Fehlstellen kaum sichtbar sind. Die Rosebronze kann aus Bädern unterschiedlicher Typen wie zum Beispiel alkalisch cyanidischen Bädern, alkalisch cyanidfreien Bädern, stark sauren Bädern, oder anderen Bädern abgeschieden werden und ist somit einfach und kostengünstig aufzubringen, so dass die Herstellung des Be-

schichtungssystems kostengünstig erfolgen kann. Damit die Rosegoldschicht anlaufbeständig bleibt, wird auf die Rosebronzeschicht eine Diffusionsperre aufgebracht. Eine Diffusionsperre ist eine Zwischenschicht, die verhindert, dass Kupfer in die Goldschicht wandert und dort einen Anlauf hervorruft. Da in der Rosebronzelegierung kein Edelmetall enthalten ist, ist das Beschichtungssystem zudem kostengünstig. Edelmetalle sind Metalle, die korrosionsbeständig sind, die also in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Luft und Wasser dauerhaft chemisch stabil sind. Zu den Edelmetallen zählen Gold, Silber und die Platinmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

[0009] Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich durch die folgenden Merkmale:

Es kann vorgesehen sein, dass die Roségoldschicht, insbesondere 70 % - 80 %, vorzugsweise 75 % bzw. 18 Karat Gold und, insbesondere 20 % - 30 %, vorzugsweise 25 %, Kupfer enthält. Der weiche gelb-rosa Farbton einer solchen Legierung wird als besonders edel empfunden. Die Herstellungskosten orientieren sich vor allem an der verwendeten Goldmenge. Eine Abscheidung kann sowohl aus sauren, neutralen, alkalischen als auch aus alkalisch cyanidischen Bädern erfolgen. Zusätzlich können beispielsweise auch geringe Anteile anderer Metalle enthalten sein.

[0010] Vorteilhaft ist es, wenn die Rosebronzeschicht und die Rosegoldschicht den gleichen Farbton aufweisen. Dadurch sind Fehlstellen im Beschichtungssystem kaum erkennbar. Ein mit dem Beschichtungssystem beschichtetes Objekt bleibt daher länger ansehnlich. Insbesondere kann der Farbton der Rosebronzeschicht nicht von 18 Karat Rosegold unterschieden werden. Dadurch kann bei günstigen Herstellungskosten ein besonders edles Aussehen erreicht werden.

[0011] Um zu erreichen, dass die Rosebronzeschicht und die Rosegoldschicht ein besonders ähnliches Aussehen aufweisen, kann vorgesehen sein, dass die Rosegoldschicht CIELAB-Werte von $L^* = 85 - 87$; $a = 8 - 9,5$; $b = 14 - 16$ aufweist. Zusätzlich kann vorgesehen sein, dass die Rosebronzeschicht CIELAB-Werte von $L^* = 84 - 87$; $a = 8 - 10$; $b = 13 - 17$, insbesondere $L^* = 86 - 87$; $a = 8 - 9$; $b = 15 - 17$, aufweist. Dadurch kann eine besonders günstige Herstellung und edel aussehende Gegenstände bzw. Schmuckelemente erzielt werden.

[0012] Um einen Farbton zu erzielen, der der Rosegoldschicht besonders ähnlich ist, kann vorgesehen sein, dass die Rosebronzeschicht 5 % - 15 %, insbesondere 7 % - 12 %, Zinn enthält. Es kann vorgesehen sein, dass die Rosebronzeschicht 85 % - 95 %, insbesondere 88 % - 93 %, Kupfer enthält. Weiters kann vorgesehen sein, dass die Rosegoldschicht, insbesondere bis zu 5 % Zinn umfasst. Als Rosebronze wird dann beispielsweise entweder eine Kupfer-Zinn-Legierung oder eine Kupfer-Zinn-Zinn-Legierung eingesetzt, die eventuell noch weitere Legierungsbestandteile, außer Edelmetallen, in geringer Menge enthalten kann.

[0013] Vorteilhaft ist es, wenn die Rosebronzeschicht aus Zinn und Kupfer besteht, insbesondere aus 5 % - 15 %, vorzugsweise 7 % - 12 %, Zinn und 85 % - 95 %, vorzugsweise 88 % - 93 %, Kupfer. Dadurch dass nur zwei Legierungsmetalle enthalten sind, wird die Badführung deutlich vereinfacht. Die Herstellungskosten können dadurch reduziert werden, ohne dass es zu Qualitätsverlusten kommt.

[0014] Um das Beschichtungssystem besonders beständig zu machen, kann vorgesehen sein, dass unter der Rosebronzeschicht eine Haftungsschicht, insbesondere umfassend bzw. enthaltend Gold und/oder Kupfer, angeordnet ist. Dadurch wird die Haftung des Beschichtungssystems auf dem Rohling verbessert.

[0015] Die Diffusionssperrschicht kann aus Palladium oder einer Palladium-Legierung bestehen. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass die Diffusionssperrschicht frei von Kupfer ist. Die Diffusionssperrschicht kann ein Anlaufen der Rosegoldschicht besonders effektiv verhindern. Zudem weist die Diffusionssperrschicht einen hellen Farbton von mindestens $L^* = 84$ auf, der die Sichtbarkeit von Fehlstellen vermindert. Wenn eine reine Diffusionssperrschicht aus Palladium verwendet wird, ist die Badführung besonders einfach und eine klare Kostenkalkulation ist möglich, da die Kosten lediglich von der Schichtdicke abhängig sind.

[0016] Die Abriebbeständigkeit des Beschichtungssystems ist für viele Anwendungen eine wichtige Größe. Eine gute Abriebbeständigkeit bei geringen Herstellungskosten kann erreicht werden, wenn die Rosebronzeschicht eine Schichtdicke von $0,5 \mu\text{m} - 4 \mu\text{m}$, insbesondere $0,8 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$, aufweist. Da die Abriebbeständigkeit mit steigender Schichtdicke steigt und die Rosebronzeschicht kostengünstig ist, kann die Schichtdicke je nach gewünschter Abriebbeständigkeit gewählt werden.

[0017] Zusätzlich oder stattdessen kann vorgesehen sein, dass die Diffusionssperrschicht eine Schichtdicke von $0,1 \mu\text{m} - 1,2 \mu\text{m}$, insbesondere von $0,2 \mu\text{m} - 0,3 \mu\text{m}$, aufweist. Dadurch wird ein Anlaufen der Rosegoldschicht effektiv verhindert, während gleichzeitig die Kosten niedrig gehalten werden können. Auch die Abriebbeständigkeit wird positiv beeinflusst.

[0018] Alternativ oder zusätzlich kann auch vorgesehen sein, dass die Rosegoldschicht eine Schichtdicke von $0,3 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$, insbesondere von $0,4 \mu\text{m} - 0,7 \mu\text{m}$, aufweist. Dadurch wird eine hohe Abriebbeständigkeit bei geringen Herstellungskosten erzielt. Das Beschichtungssystem weist zudem ein besonders edles Aussehen auf.

[0019] Vorteilhaft ist es, wenn die Rosebronzeschicht, die Diffusionssperrschicht und die Rosegoldschicht in direkter Schichtfolge übereinander angeordnet sind bzw. wenn die Schichten unmittelbar, ohne Zwischenschichten, aneinander anliegend angeordnet sind. Dabei kann insbesondere vorgesehen sein, dass die Rosegoldschicht die äußerste Schicht des Beschichtungssystems bildet. Sowohl der Farbton, als auch die Beständigkeit werden dadurch positiv beeinflusst.

[0020] Für die Verwendung auf Gegenständen, die längere Zeit mit der Haut in Kontakt kommen, wie das bei Schmu-

ckelementen häufig der Fall ist, kann vorgesehen sein, dass das Beschichtungssystem frei ist von giftigen Legierungsmetallen. Darunter sind insbesondere Metalle zu verstehen, die mit den GHS-Symbolen GHS06 "Akute Toxizität" oder GHS08 "Gesundheitsschädlich" gekennzeichnet sind. Akut toxisch ist demnach ein Stoff, wenn er in geringer Menge beim Einatmen, Verschlucken oder bei Aufnahme über die Haut zum Tode führen kann oder akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen kann. Als gesundheitsschädlich gelten Stoffe, die beim Einatmen, Verschlucken oder bei Aufnahme über die Haut akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen können. Zu vermeiden sind insbesondere Nickel, Kobalt oder Blei. Diese Metalle, könnten andernfalls bei Kontakt mit der Haut zu unerwünschten Reaktionen führen.

[0021] Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere mit einem zuvor beschriebenen Beschichtungssystem, wobei eine Rosebronzeschicht enthaltend Kupfer und Zinn aufgebracht wird, wobei auf der Rosebronzeschicht eine Diffusionssperrschicht aufgebracht wird, und wobei über der Diffusionssperrschicht eine äußere Rosegoldschicht aufgebracht wird.

[0022] Um die Haftung zu erhöhen, kann vorgesehen sein, dass ein zu beschichtender Gegenstand, insbesondere ein zu beschichtendes Schmuckelement, vor Aufbringung der Rosebronzeschicht mit einer Haftungsschicht, insbesondere umfassend Gold und/oder Kupfer, überzogen wird.

[0023] Die Beschichtung kann durch galvanische Abscheidung erfolgen. Dadurch wird eine besonders gezielte Verfahrensführung ermöglicht und auch die Beschichtung von Gegenständen mit feinteiligen Oberflächenstrukturen wird ermöglicht. Die Zusammensetzung des Beschichtungssystems ermöglicht eine einfache Badführung, so dass die galvanische Abscheidung zur Herstellung des Beschichtungssystems besonders geeignet ist.

[0024] Erfindungsgemäß ist auch ein Beschichtungssystem erhalten durch ein zuvor beschriebenes Verfahren. Ein solches Beschichtungssystem weist eine hohe Abriebbeständigkeit auf, und es kann ein edles Aussehen bei kostengünstiger Herstellung erzielt werden.

[0025] Erfindungsgemäß ist auch ein Schmuck- oder Dekorationselement beschichtet mit einem zuvor beschriebenen Beschichtungssystem bzw. erhalten nach einem zuvor beschriebenen Verfahren. Ein solches Schmuck- oder Dekorationselement weist eine hohe Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit und eine hohe Lebensdauer auf. Gleichzeitig wird ein edles Aussehen erzielt, wobei dennoch die Herstellung kostengünstig ist.

[0026] Beispielhafte Ausführungsformen der Erfindung sind anhand der Figuren und Beispiele ohne Einschränkung des allgemeinen erfinderischen Gedankens dargestellt.

Fig. 1 zeigt ein beispielhaftes erfindungsgemäßes Beschichtungssystem.

Fig. 2 zeigt die Abriebbeständigkeit getesteter Beschichtungssysteme im Vergleich.

Fig. 3 zeigt einen Kostenvergleich verschiedener Beschichtungssysteme.

[0027] Fig. 1 zeigt ein beispielhaftes Beschichtungssystem zum Aufbringen auf einen Rohling für ein Schmuckelement, wobei das Beschichtungssystem durch einen Kratzer 4 beschädigt ist. Das Beschichtungssystem weist eine Rosebronzeschicht 1 auf, die dem Rohling zugewandt ist. Über der Rosebronzeschicht 1 ist eine Diffusionssperrschicht 2 angeordnet. Auf der Diffusionssperrschicht 2 ist weiters eine Rosegoldschicht 3 angeordnet. In der dargestellten Ausführungsform weist die Rosebronzeschicht 1 eine Schichtdicke von 3 μm auf, die Diffusionssperrschicht 2 weist eine Schichtdicke von 0,2 μm auf und die Rosegoldschicht 3 weist eine Schichtdicke von 0,5 μm auf. Der Kratzer 4 reicht durch die oberflächlich angeordnete Rosegoldschicht 3 und die Diffusionssperrschicht 2 bis in die Rosebronzeschicht 1. Da die Diffusionssperrschicht 2 einen hellen Farbton aufweist und die Rosebronzeschicht 1 einen mit der Rosegoldschicht 3 vergleichbaren Farbton aufweist, ist der Kratzer 4 optisch kaum sichtbar.

[0028] Zur Herstellung eines beispielhaften Dekorationsartikels kann wie folgt vorgegangen werden:

Ein Rohling, der beispielsweise aus Zinn, Zink oder Eisen besteht, kann zunächst mit einer Haftungsschicht aus 3 - 10 μm Kupfer, das aus einem cyanidischen Kupferbad abgeschieden wird, beschichtet werden, um die Haftung auf dem Rohling zu gewährleisten. Ist der Rohling aus Messing kann dieser Schritt entfallen. Weiters können 5 - 25 μm Kupfer aus einem stark einbrennendem sauren Kupferbad abgeschieden werden, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit bzw. dem gewünschten Glanzgrad. Einebnend bedeutet, dass das Kupferbad in der Lage ist, Vertiefungen und Unebenheiten auszugleichen und die Oberfläche hochglänzend zu machen.

[0029] Anschließend wird eine Rosebronzeschicht 1 abgeschieden, die den gleichen Farbton aufweist wie die Rosegoldschicht 3. Das Rosegold weist in der dargestellten Ausführungsform eine Zusammensetzung von 75 % Au und 25 % Cu, sowie kolorimetrische Koordinaten im CIELAB- Farbraum von etwa $L^* = 86$; $a = 9$; $b = 15$ auf. Die Rosebronze ist aus 93 % Cu und 7 % Sn zusammengesetzt und die kolorimetrischen Koordinaten der Rosebronze liegen bei $L^* = 84 - 87$; $a = 8 - 10$; $b = 13 - 16$.

Über der Rosebronzeschicht 1 wird Palladium, oder in einer alternativen Ausführungsform eine Palladiumlegierung, mit einer Schichtdicke von 0,1 - 1 μm als Diffusionssperrschicht 2 aufgebracht. Dadurch wird eine Migration von Kupfer in die Rosegoldschicht 3 und damit ein Anlaufen verhindert. Die kolorimetrischen Koordinaten im CIELAB-Raum einer Abscheidung von Galpal FS, einem neutralen Strike-Palladiumelektrolyten, liefert $L^* = 84,0$; $a = 1$; $b = 6,6$, bzw. liefert

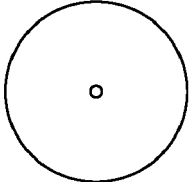
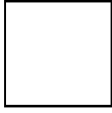
EP 3 733 930 A1

eine Abscheidung von Gapal HT, einem alkalischen Reinpalladiumelektrolyten, $L^* = 86,9$; $a = 0,77$; $b = 5,43$.

Auf diese Diffusionssperrschicht 2 wird dann die Rosegoldschicht 3 abgeschieden.

[0030] Um Vergleichsversuche durchführen zu können wurden Testobjekte hergestellt. Tabelle 1 zeigt die verwendeten Testobjekte, Tabelle 2 die verwendeten Elektrolyte:

Tab. 1 verwendete Testobjekte

Prüfscheiben für Abriebtest	Material: Eisen Durchmesser: 10,2 cm	
Prüfplättchen für Farbmessung	Material: Messing Länge: 3 cm Breite: 3 cm	
Ringe	Material: Messing Durchmesser: 2 cm Höhe: 4 mm	
Modeschmuckteil	Material: Zinkdruckguss Breite: ca. 5 cm Länge: ca. 3 cm	Kettenanhänger

Badname	Badtyp	Arbeits- temperatur	Strom- dichte
Entfettung 1018	schwach alkalisch cyanidfreier Reiniger	25 °C	10 A/dm ²
Rostex	Alkalisch cyanidischer Reiniger	25 °C	10 A/dm ²
MC 210 H	stark saures Haftgoldbad	25 °C	1,5 A/dm ²
Cuproga	alkalisch cyanidischen Vorkupferbad mit 22 g/l Cu und 34 g/l KCN	50 °C	1 A/dm ²
IWG Cu 550	sauren Kupferbad mit 50 g/l Cu und 60 g/l Schwefelsäure	25 °C	4 A/dm ²
Pink Bronze CT 18 LF	Cyanidisch alkalisches Rosébronzebad	50 °C	1 A/dm ²
Gapal FS	Neutrales Strikepalladiumbad	25 °C	1 A/dm ²
MC 630	Cyanidfreies Roségoldbad	55 °C	0,5 A/dm ²

Tab. 2 verwendete Elektrolyte

[0031] Die Scheiben wurden zunächst mit einer Haftungsschicht aus 0,05 µm Haftgold beschichtet, das aus MC 210 H abgeschieden wurde.

Die Plättchen und Ringe wurden mit 15 µm Kupfer beschichtet, das aus IWG Cu 550 abgeschieden wurde.

Das Modeschmuckteil wurde mit einer Haftungsschicht von 5 µm Cu aus Cuproga beschichtet und anschließend mit 15 µm Cu aus IWG Cu 550.

[0032] Anschließend wurde die in Tabelle 3 zusammengefassten Schichtfolgen aufgebracht, wobei die Schichtfolgen 1 bis 3 als Vergleich herangezogen wurden und die Schichtfolgen 4 bis 7 zu beispielhaften Beschichtungssystemen führen.

Tab. 3 Schichtfolgen der getesteten Beschichtungssysteme

Schichtfolge	Schichtdicke (μm) Rosebronzeschicht	Schichtdicke (μm) Diffusionssperrschicht (Pd)	Schichtdicke (μm) Roségold
1		0,25	1
2		0,25	2
3		0,25	3
4	0,8	0,30	0,5
5	1,6	0,12	0,5
6	2	0,20	0,5
7	3	0,25	0,5

Beispiel: Herstellung eines beispielhaften Modeschmuckteils

[0033] Im folgenden Beispiel wird zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems die Herstellung eines Modeschmuckteils mit der Schichtfolge 7 genau beschrieben:

Ein Schmuckrohling aus Zinkdruckguss wird in einem schwach alkalischen cyanidfreien Reiniger, (Entfettung 1018, Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) bei 25 °C 30 s lang bei 10 A/dm² elektrolytisch entfettet.

Anschließend wird der Schmuckrohling in deionisiertem Wasser gespült und in einem alkalisch cyanidischen Vorkupferbad mit 22 g/l Cu und 34 g/l KCN ("Cuproga", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) werden 5 μm Kupfer bei 1 A/dm² und 50 °C abgeschieden.

Der vorverkupferte Schmuckrohling wird dann in 5 %iger Schwefelsäurelösung 30 s lang dekapiert und in einem sauren Kupferbad mit 50 g/l Cu und 60 g/l Schwefelsäure ("IWG Cu 550", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) werden 15 μm Kupfer einblendend und hochglänzend bei 4 A/dm² und 25 °C abgeschieden.

Der so verkupferte Teil wird gespült und in einer 10 % KCN-Lösung vorgetaucht. Hierauf wird aus dem Rosebronzebad Pink Bronze CT 18 LF 3 μm Rosebronze der Zusammensetzung 93 % Cu, 7 % Sn, bei 50 °C und 1 A/dm² innerhalb von 15 min aus dem Elektrolyten abgeschieden.

Danach wird in deionisiertem Wasser gespült, in 5%iger Schwefelsäurelösung dekapiert und in einem neutralen, ammoniakhaltigen Reinpalladiumelektrolyten mit 2 g/l Pd ("Gapal FS", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) mit 0,25 μm Pd bei 1 A/dm² und 25 °C beschichtet.

Der so erhaltene Schmuckteil wird nach erneutem Spülen mit 0,5 μm Rosegold der Zusammensetzung 75 % bzw. 18 Karat Au und 25 % Cu aus einem neutralen Elektrolyten mit 3 g/l Au ("MC 630", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) bei 0,5 A/dm² und 55 °C versehen.

[0034] Die Schichtfolgen 1 bis 6 wurden analog zu dieser Vorgangsweise aufgebracht.

[0035] Abschließend wird der galvanisierte Teil in deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene, galvanisierte Schmuckteil bzw. dessen Oberfläche ist rosefarben und hochglänzend mit CIELAB-Werten von L* = 86,30; a = 8,76; b = 15,61.

[0036] Auch die anderen Testobjekte wurden entsprechend dieser Vorgangsweise beschichtet.

Prüfungen:

1. Test auf Abriebbeständigkeit

[0037] Der Test wurde mit einem Taber Industries Rotary Platform Abrasion Tester Model 5135 mit 250 g Gewicht pro Rad und Schleifpapierstreifen P1000 durchgeführt. Dazu wurden, wie in Tabelle 1 angeführt, die genau für dieses Gerät passenden Prüfscheiben verwendet. Diese wurden zuerst analog zu der beispielhaft beschriebenen Herstellung des Modeschmuckteils mit den verschiedenen Schichtfolgen beschichtet.

[0038] Die beschichteten Scheiben wurden in das Prüfgerät eingespannt und abgerieben.

Nach jeweils 25 Umdrehungen wurden die Scheiben aus dem Gerät herausgenommen und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse festgestellt, ob eine Schicht bereits vollständig abgerieben wurde. Die Anzahl der Umdrehungen bis zum Abrieb einer Schicht wurden notiert. Die Summe der einzelnen Schichtabriebe ergab den totalen Abrieb.

[0039] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst und in Fig. 2 als Balkendiagramm dargestellt.

Tab. 4 Vergleich der Abriebbeständigkeit

Schichtfolge	Abrieb [U bis Schichte abgerieben]	Abrieb [U bis totaler Abrieb]
0,25 μ Pd 1 μ Rosegold	25 125	150
0,25 μ Pd 2 μ Rosegold	25 250	275
0,25 μ Pd 3 μ Rosegold	25 375	400
0,8 μ Rosebronze 0,3 μ Pd 0,5 μ Rosegold	100 25 75	200
1,6 μ Rosebronze 0,12 μ Pd 0,5 μ Rosegold	200 25 50	275
2 μ Rosebronze 0,2 μ Pd 0,5 μ Rosegold	225 25 50	300
3 μ Rosebronze 0,25 μ Pd 0,5 μ Rosegold	325 25 50	400

[0040] Es hat sich gezeigt, dass trotz geringer Schichtdicke der Rosegoldschicht und der Diffusionssperrschicht dennoch eine hohe Abriebbeständigkeit erzielt werden konnte.

2. Test der Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50018

[0041] Als Testobjekte für den Test auf Korrosionsbeständigkeit wurden die Ringe verwendet. Die galvanisierten Ringe wurden gemeinsam dem Korrosionstest unterzogen. Die Ergebnisse waren alle vergleichbar und wiesen unabhängig von der Schichtfolge keinen Anlauf auf.

3. Farbmessung

[0042] Für die Farbmessung wurden, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, als Testobjekte Plättchen verwendet. Die Plättchen wurden analog der beispielhaft beschriebenen Herstellung des Modeschmuckteils beschichtet. Auf die Plättchen wurde auf die Basiskupferbeschichtung eine weitere Schicht oder weitere Schichtfolgen aufgebracht. Die Nummerierung entspricht der in Tabelle 3 angeführten Schichtfolgen. Die Farben wurde mittels Farbmessgerät Ci6X der Firma X-rite vermessen. Für dieses Gerät ist die Verwendung von Plättchen notwendig, da das Gerät auf der zu messenden Oberfläche plan aufliegen sollte, da nur so der L*-Wert richtig zu bestimmen ist.

[0043] Vermessen wurde zum einen jeweils der CIELAB-Wert des Beschichtungssystems. Weiters wurden auch die CIELAB-Werte der einzelnen Schichten gemessen, die bei Beschädigungen der darüberliegenden Schicht sichtbar werden.

[0044] Es hat sich gezeigt, dass die CIELAB-Werte der Rosebronzeschicht mit den CIELAB-Werten der Rosegoldschicht vergleichbar sind. Eine Beschädigung, beispielsweise ein Kratzer, der in die Rosebronzeschicht reicht ist daher kaum sichtbar. Eine Beschädigung, die in die Diffusionssperrschicht aus Palladium reicht, ist aufgrund des helleren Farbtönen ebenfalls kaum sichtbar.

[0045] Die Messwerte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tab. 5 Vergleich der CIELAB-Werte

Schicht bzw. Schichtfolge	L*	a	b
0,25 μ m Pd	84,32	+1,02	+6,55

(fortgesetzt)

Schicht bzw. Schichtfolge	L*	a	b
1	85,95	+9,15	+14,37
2	86,65	+9,22	+15,72
3	86,01	+8,96	+15,54
0,8µm Rosébronze	86,78	+8,72	+16,61
0,8µm Rosébronze/0,3µm Pd	84,07	+0,99	+6,63
4	86,60	+9,18	+14,75
1,6µm Rosébronze	86,23	+8,94	+16,86
1,6µm Rosébronze/0,12µm Pd	84,18	+1,13	+6,49
5	86,55	+9,37	+15,67
2µm Rosébronze	86,89	+8,86	+16,73
2µm Rosébronze/0,2µm Pd	84,09	+0,78	+6,71
6	86,46	+8,99	+14,59
3µm Rosébronze	86,19	+8,44	+16,98
3µm Rosébronze/0,25µm Pd	84,20	+0,83	+6,61
7	86,04	+9,04	+15,42

4. Optische Beurteilung

[0046] Als Testobjekte wurden die Modeschmuckteile herangezogen. Die mit den unterschiedlichen Schichtfolgen 1 bis 7 versehenen Modeschmuckteile wurden nebeneinander gelegt und vergleichend begutachtet. Sie waren sowohl in Glanz als auch Farbton vergleichbar.

Kostenvergleich

[0047] Die Kosten der einzelnen Beschichtungen wurden berechnet. Dabei wurden die Metallkurse und die Metall- bzw. Legierungsdichten berücksichtigt. Die Kosten für die einzelnen Schichtfolgen sind in Tabelle 6 und Fig. 3 dargestellt. Die beispielhaften Beschichtungssysteme weisen einen deutlichen Kostenvorteil im Vergleich mit bekannten Beschichtungssystemen auf.

Tab. 6: Kostenvergleich für verschiedene Beschichtungssysteme

Schichtfolge	Kosten (EUR/dm ²)
0,25µm Pd/1µm Rosegold	6,29
0,25µm Pd/2µm Roségold	11,45
0,25µm Pd/3µm Roségold	16,61
0,8µm Rosébronze/0,3µm Pd/0,5µm Rosegold	3,94
1,6µm Rosébronze /0,12µm Pd/0,5µm Rosegold	3,12
2µm Rosébronze /0,2µm Pd/0,5µm Rosegold	3,48
3µm Rosébronze /0,25µm Pd/0,5µm Rosegold	3,71

[0048] Es konnte somit gezeigt werden, dass Objekte und Artikel die mit erfindungsgemäßen Schichtfolgen hergestellt werden, bei gleichem optischen Aussehen eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit aufweisen, und trotz günstigerer Herstellkosten eine verbesserte Abriebbeständigkeit besitzen.

[0049] Vergleich zur WO 2018/146623.

Die in der WO 2018/146623 angegebenen Formulierungen aus Example 1 und Example 2 wurden im Labor angesetzt

und daraus Legierungen abgeschieden.

[0050] Aus dem Elektrolyten gemäß Example 1 wurde eine Legierungszusammensetzung von ca. 29% Pd, 48% Cu, 18% Sn und 5% Zn bei 60°C, 1,5 A/dm² in 7 Minuten abgeschieden. Die Abscheidung war grau und ohne Glanz.

[0051] Aus dem Elektrolyten gemäß Example 2 wurde eine Legierungszusammensetzung von ca. 0,8% Pd, 98,4% Cu, 0,8% Sn bei 50°C, 1 A/dm² in 15 Minuten abgeschieden. Es zeigte sich eine kupferfarbene Abscheidung ohne Glanz. Die in der WO 2018/146623 beschriebenen Bronzelegierungen sind grau bis stahlfarben und weisen nur leichte gelb und rosa Tönungen auf, wobei sie im Farbton Reinpalladiumabscheidungen ähnlicher sind als 18-Karat Roségold.

[0052] Durch die vier Legierungsbestandteile ist die Badführung deutlich erschwert.

[0053] WO 2018/146623 Example 14 gibt eine Beschichtung mit 0,9 - 1,2 µm Pinkbronze mit einem Palladiumgehalt zwischen 31% - 38% an, das entspräche einer Reinpalladiumschicht von etwa 0,28 - 0,46 µm. Die Menge des abgeschiedenen Palladiums ist daher etwas größer und die Kosten somit ebenfalls etwas höher wobei die Badführung durch 4 Legierungskomponenten erschwert wird und die Diffusion von Kupfer in die Außenschicht aus Gold nicht ausgeschlossen ist, da es keine Diffusionssperre gibt und die Legierung unterhalb der Goldschicht Kupfer enthält.

[0054] Die Erfindung stellt hingegen ein Beschichtungssystem bereit, das auch hohen optischen Ansprüchen gerecht werden kann und bei günstigen Herstellungskosten eine hohe Dauerhaftigkeit, insbesondere eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine hohe Abriebbeständigkeit aufweist.

Patentansprüche

1. Beschichtungssystem zum Aufbringen durch galvanische Abscheidung auf einen Rohling, insbesondere einen Rohling für ein Schmuckelement, umfassend eine dem Rohling zugewandte palladiumfreie, insbesondere edelmetallfreie, Rosebronzeschicht, wobei die Rosebronzeschicht Zinn und Kupfer enthält, eine auf der Rosebronzeschicht angeordnete Diffusionssperrschicht und eine auf der Diffusionssperrschicht angeordnete äußere Roségoldschicht.
2. Beschichtungssystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosegoldschicht Gold und Kupfer enthält, wobei insbesondere vorgesehen ist, dass 70 % - 80 %, vorzugsweise 75 % bzw. 18 Karat Gold und, 20 % - 30%, vorzugsweise 25 %, Kupfer enthalten ist.
3. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosebronzeschicht und die Rosegoldschicht den gleichen Farbton aufweisen.
4. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosegoldschicht CIELAB-Werte von $L^* = 85 - 87$; $a = 8 - 9,5$; $b = 14 - 16$ aufweist und/oder dass die Rosebronzeschicht CIELAB-Werte von $L^* = 84 - 87$; $a = 8 - 10$; $b = 13 - 17$ aufweist.
5. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosebronzeschicht 5 % - 15 %, insbesondere 7 % - 12 %, Zinn enthält, und/oder dass die Rosebronzeschicht 85 % - 95 %, insbesondere 88 % - 93 %, Kupfer enthält, und/oder dass die Rosebronzeschicht, insbesondere bis zu 5 %, Zink enthält.
6. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosebronzeschicht aus Zinn und Kupfer besteht, insbesondere aus 5 % - 15 %, vorzugsweise 7 % - 12 %, Zinn und 85 % - 95 %, vorzugsweise 88 % - 93 %, Kupfer.
7. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** unter der Rosebronzeschicht eine Haftungsschicht, insbesondere umfassend Gold und/oder Kupfer, angeordnet ist.
8. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionssperrschicht aus Palladium oder einer Palladium-Legierung besteht, wobei insbesondere vorgesehen ist, dass die Diffusionssperrschicht frei von Kupfer ist.
9. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosebronzeschicht eine Schichtdicke von 0,5 µm - 4 µm, insbesondere 0,8 µm - 3 µm, aufweist, und/oder dass die Diffusionssperrschicht eine Schichtdicke von 0,1 µm - 1,2 µm, insbesondere von 0,2 µm - 0,3 µm, aufweist, und/oder dass die Rosegoldschicht eine Schichtdicke von 0,3 µm - 1 µm, insbesondere von 0,4 µm - 0,7 µm, aufweist.
10. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rosebronzeschicht,

EP 3 733 930 A1

die Diffusionssperrschicht und die Rosegoldschicht in direkter Schichtfolge übereinander angeordnet sind bzw. ohne Zwischenschichten unmittelbar aneinander anliegend angeordnet sind, wobei insbesondere vorgesehen ist, dass die Rosegoldschicht die äußerste Schicht des Beschichtungssystems bildet.

- 5 **11.** Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungssystem frei von Blei und/oder Nickel und/oder Kobalt ist, und/oder dass das Beschichtungssystem frei von giftigen Legierungsmetallen ist.
- 10 **12.** Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere mit einem Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei auf dem Gegenstand eine Rosebronzeschicht enthaltend Kupfer und Zinn aufgebracht wird, wobei auf der Rosebronzeschicht eine Diffusionssperrschicht aufgebracht wird, und wobei über der Diffusionssperrschicht eine äußere Rosegoldschicht aufgebracht wird.
- 15 **13.** Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung durch galvanische Abscheidung erfolgt.
- 14.** Beschichtungssystem erhalten durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13.
- 20 **15.** Schmuck- oder Dekorationselement beschichtet mit einem Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 14 und/oder erhalten durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13 ist.

25

30

35

40

45

50

55

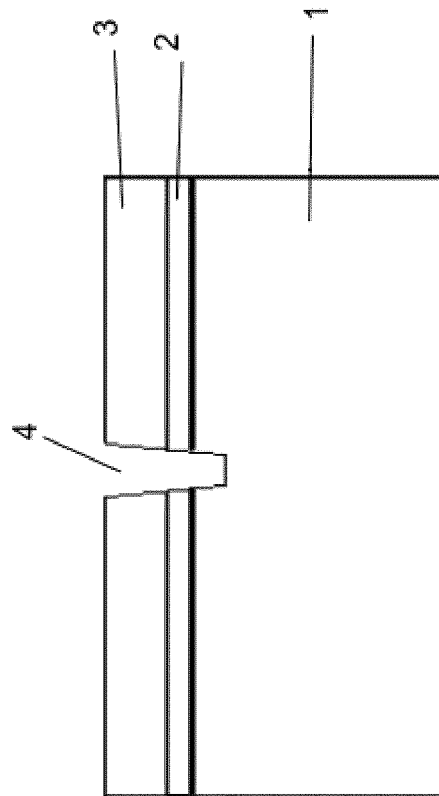


Fig. 1

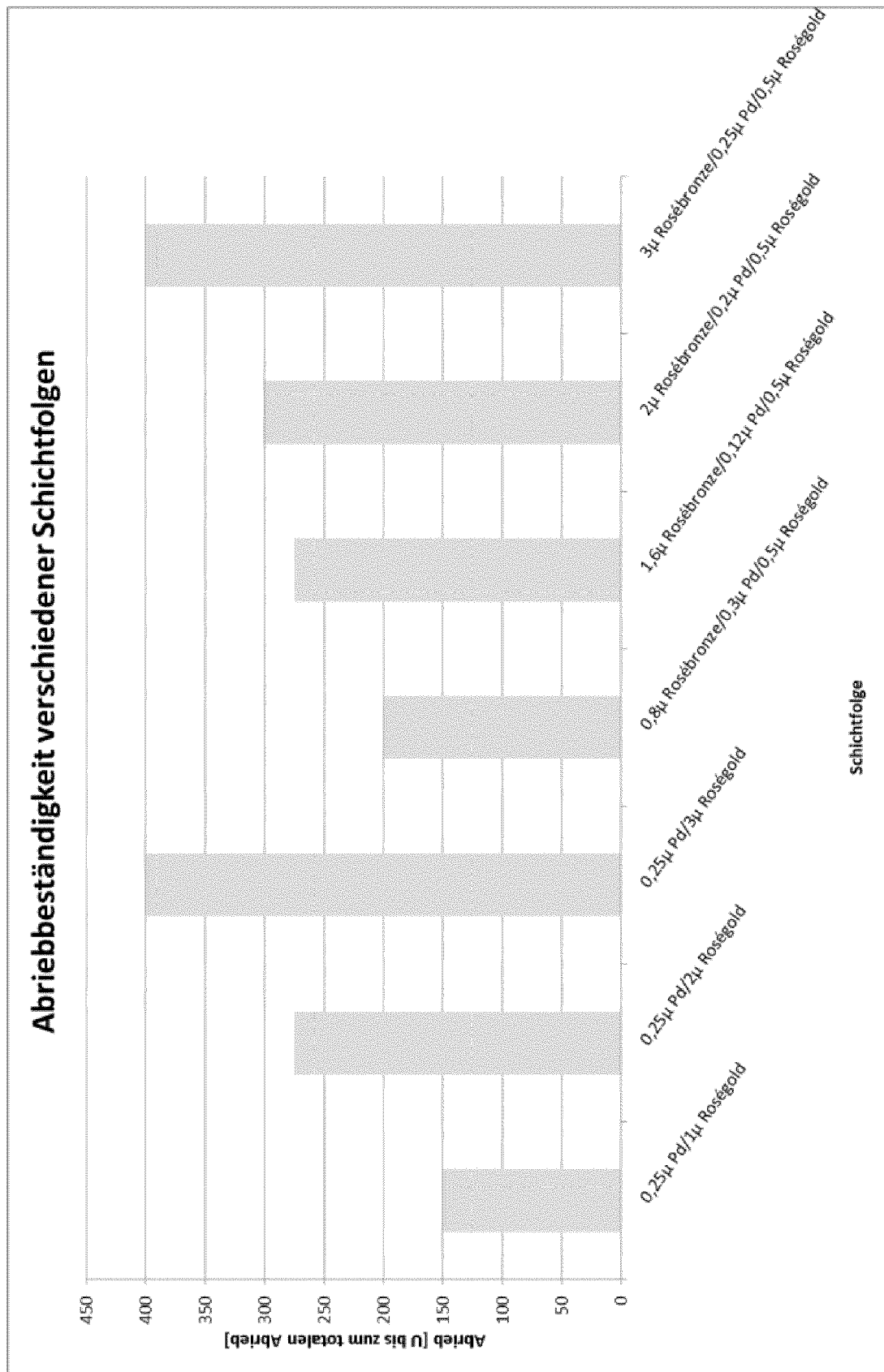


Fig. 2

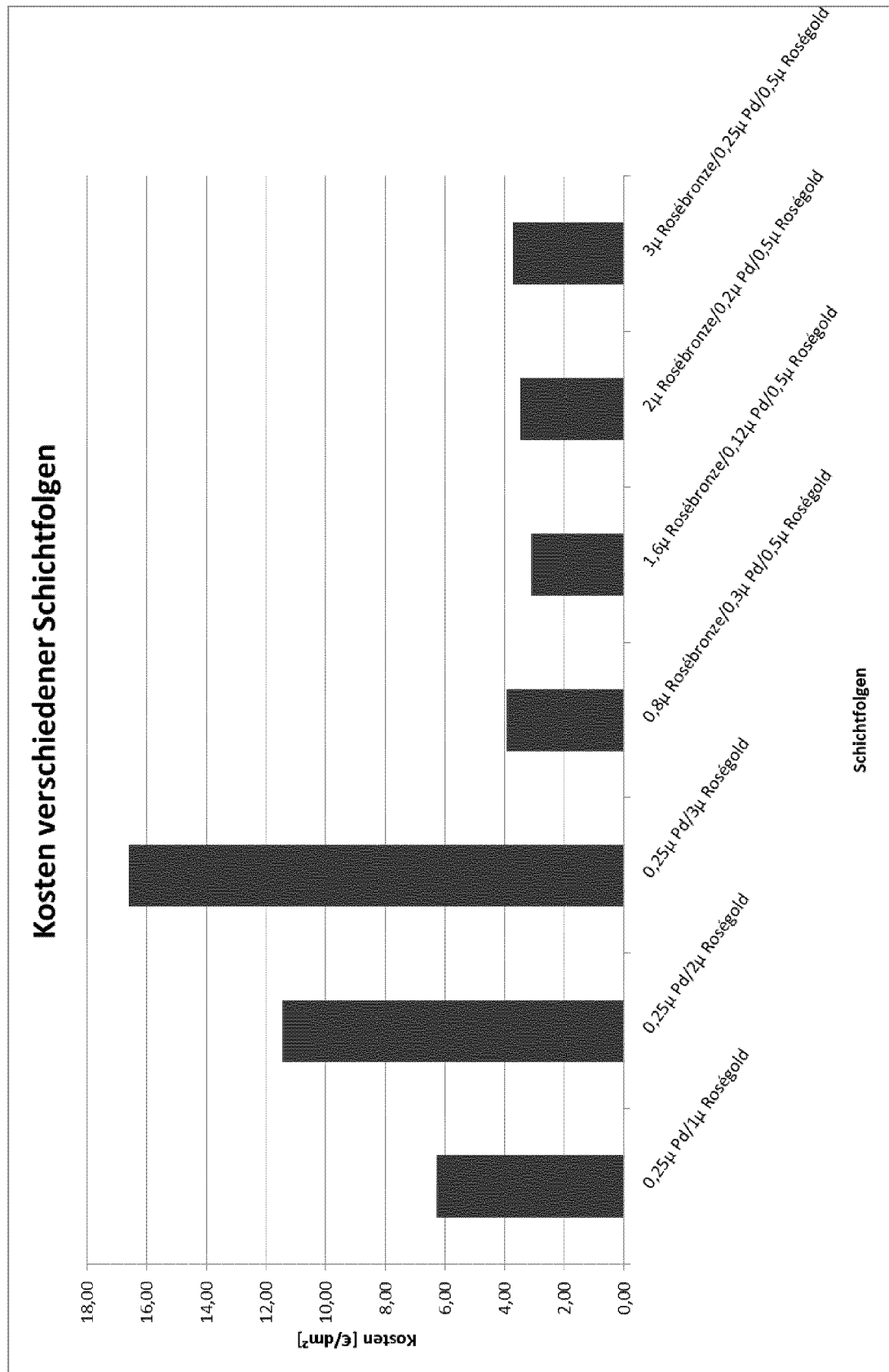


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 45 5002

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 4 917 967 A (CUPOLO DENNIS A [US] ET AL) 17. April 1990 (1990-04-17) * Ansprüche 1-4; Abbildung 2 * * Spalte 4, Zeilen 10-38 *	1-15	INV. C23C28/02 C25D3/48 C25D3/50 C25D3/56 C25D3/58 C25D3/62 C25D5/10 C25D5/34 C25D5/48 C25D7/00 C25D5/38
X	EP 3 081 673 A1 (COVENTYA S P A [IT]) 19. Oktober 2016 (2016-10-19) * Absatz [0047]; Ansprüche 1-17 *	1,7-10, 12-15	
A	EP 3 067 444 A2 (W GARHÖFER GMBH ING [AT]) 14. September 2016 (2016-09-14) * Absätze [0035], [0042] - [0060]; Ansprüche 1-16 *	1-15	
A	CN 107 502 930 A (SHENZHEN BAITAI XINGUI TECH CO LTD) 22. Dezember 2017 (2017-12-22) * Absatz [0002]; Ansprüche 1-10 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 3. April 2020	Prüfer Chalaftiris, Georgios
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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 20 45 5002

5 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.

03-04-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4917967 A	17-04-1990	KEINE	
EP 3081673 A1	19-10-2016	CN 107771228 A	06-03-2018
		EP 3081673 A1	19-10-2016
		EP 3283672 A1	21-02-2018
		WO 2016166330 A1	20-10-2016
EP 3067444 A2	14-09-2016	AT 516876 A1	15-09-2016
		EP 3067444 A2	14-09-2016
CN 107502930 A	22-12-2017	KEINE	

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

- WO 2018146623 A [0004] [0049] [0051] [0053]