

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 643 016 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.04.2006 Patentblatt 2006/14

(51) Int Cl.:
C25D 15/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04023599.6**

(22) Anmeldetag: **04.10.2004**

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

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)**

(72) Erfinder: **Steinbach, Jan, Dr.
13353 Berlin (DE)**

(54) **Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln in der Galvanotechnik**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln in der Galvanotechnik, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Partikel selbst.

EP 1 643 016 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln in der Galvanotechnik, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Partikel selbst.

[0002] Partikel aus Metallen, Halbmetallen, Legierungen von Metallen und/oder Halbmetallen sowie aus Verbindungen von Metallen oder Halbmetallen spielen in vielen technischen Prozessen, beispielsweise in der Galvanotechnik, eine bedeutende Rolle. Für zahlreiche dieser Anwendungen sind Partikel mit durchschnittlichen Teilchengrößen von etwa 0,1 μm bis etwa 1 μm (so genannte submikroskalige Partikel) und zum Teil mit Teilchengrößen unter 100 nm (so genannte nanoskalige Pulver) erforderlich.

[0003] Verfahren zur Herstellung solcher hochdisperser Pulver sind dem Fachmann gut bekannt. Allerdings zeigen sich bei diesen hochdispersen Pulvern erhebliche Probleme bei der Lagerung und/oder Verarbeitung. So kann bei Partikeln im submikroskaligen oder nanoskaligen Bereich, welche leicht Passivierungsschichten ausbilden, wie z. B. Legierungen mit hohem Chromanteil, die Ausbildung einer äußeren Oxidschicht zwar die Lagerstabilität erhöhen, gerade diese Oxidschicht für die weitere Verarbeitung jedoch hinderlich sein. In vielen Anwendungsfällen, wie etwa den verschiedenen Verfahren der Galvanotechnik, stellt die Entfernung dieser Oxidschicht während der letzten Verarbeitungsschritte ein erhebliches technisches Problem dar, das bislang nicht zufriedenstellend gelöst ist.

[0004] Bei Pulvern, die trotz hoher Affinität gegenüber (Luft-)Sauerstoff selbst keine passivierende Oxidschutzschicht bilden, wie z. B. feindisperse CrAl-XYZ-Pulver (wobei X, Y und Z für übliche Nebenlegierungselemente stehen) und Metall-Legierungspulver der Basismetalle Titan, Zirconium, Vanadium, Molybdän und Wolfram, sowie bei Pulvern, welche wenig affin gegenüber Sauerstoff sind und keine oder nur eine geringe Neigung zur Ausbildung einer Passivierungsschicht besitzen, wie z. B. feindisperse NiCo-XYZ-Pulver (wobei X, Y und Z für übliche Nebenlegierungselemente stehen) und Metall-Legierungspulver der Basiselemente Eisen, Tantal, Niob, Platin und Palladium, zeigt sich, dass ihre veränderungsfreie Lagerung häufig nicht zufriedenstellend gewährleistet werden kann und sich ihre Verarbeitbarkeit schwierig gestaltet. So vergrößert sich die spezifische Oberfläche der Pulver mit abnehmender Teilchengröße, was vor allem im Hinblick auf ihre spätere Verwendung zu unerwünschten Reaktionen oder Veränderungen an der Oberfläche führen kann. Auch wird die Agglomeration von kleinen Teilchen zu größeren Agglomeraten beobachtet, was ebenfalls ihre weitere Verarbeitbarkeit beeinträchtigen kann, weil z. B. die Redispersierung dieser Agglomerate auf die ursprüngliche Teilchengröße oft nicht oder nur zum Teil möglich ist.

[0005] Im Stand der Technik sind Verfahren vorgeschlagen worden, die Oberflächen derartiger Pulver reaktiver Materialien mit geringer Teilchengröße mit Hilfe

organischer Verbindungen zu modifizieren, um so beispielsweise die Agglomeration der Pulver-Teilchen zu unterdrücken. So beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 195 15 820 A1 ein Verfahren, in welchem amorphe oder teilkristalline nanoskalige Teilchen für die Herstellung von Glas oder Keramik mit mindestens einer oberflächenblockierenden Substanz modifiziert werden. Bei den oberflächenblockierenden Substanzen kann es sich unter anderem um Emulgatoren und nichtionische Tenside handeln. Die Verwendung der nach diesem Verfahren herstellbaren keramischen Pulver in der Galvanotechnik wird in der DE 195 15 820 A1 nicht gelehrt.

[0006] Die im Stand der Technik zur Modifizierung der Partikeloberfläche vorgeschlagenen organischen Verbindungen wirken sich - ähnlich wie eine passivierende Oxidschicht - insbesondere in der Galvanotechnik bei der Endverarbeitung störend aus und müssen zuvor durch Verbrennung, thermische Zersetzung oder mittels chemischer Reaktionen beseitigt werden.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt daher als eine Aufgabe zugrunde, disperse Partikel für die Verwendung in der Galvanotechnik bereitzustellen, die zum einen hinreichend lagerstabil sind und sich zum anderen in den galvanotechnischen Verfahrensschritten gut verarbeiten lassen.

[0008] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln in der Galvanotechnik, deren Oberfläche mit wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz unter Ausbildung einer Hüllschicht auf den Partikeln modifiziert ist.

[0009] Die erfindungsgemäße Verwendung der mit wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz modifizierten Partikel in der Galvanotechnik verleiht den dispersen Pulvern eine gute Lagerstabilität. Die wenigstens eine oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz bildet eine Hüllschicht um jedes Teilchen des Pulvers und verhindert so über lange Zeit die unerwünschte chemische oder physikalische Veränderung des Pulvers etwa durch Reaktion mit Luftsauerstoff oder Agglomeration. Zugleich erlaubt die erfindungsgemäße Verwendung auch die problemlose weitere Verarbeitung des Pulvers in den galvanotechnischen Verfahren, weil sich die Hüllschicht aus der wenigstens einen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz ohne Weiteres rückstandsfrei entfernen lässt bzw. diese Verfahren nicht störend beeinflusst.

[0010] Bevorzugt ist in der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Partikeln, die eine durchschnittliche Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1 μm aufweisen. Dabei beträgt die durchschnittliche Teilchengröße in einer besonders bevorzugten Ausführungsform etwa 1 μm bis etwa 0,1 μm (d. h. die Partikel sind submikroskalige Teilchen). In einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Partikel nanoskalige Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße in einem Bereich von etwa 1 nm bis etwa 100 nm. Die Teilchengröße bezieht sich hierbei auf die Partikel ohne Hüll-

schicht aus wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz.

[0011] Bevorzugt sind die oberflächenmodifizierten Partikel Teilchen von Metallen oder Halbmetallen, die vorzugsweise in der Galvanotechnik zum Beschichten von Werkstücken Verwendung finden. Besonders bevorzugt sind die Metalle und Halbmetalle ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ni, Cr, Co, Fe, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, W, Hf, V, Ta, Nb, Pd und Pt.

[0012] Dabei können die Teilchen von Metallen oder Halbmetallen - sieht man von der oberflächenmodifizierenden Hüllschicht ab - in elementarer Form, z. B. als Nickelpulver, in Form von Legierungen, z. B. als Pulver von Chrom-Aluminium-Legierungen der Basiszusammensetzung CrAl₁-XYZ, wobei X, Y und Z für Nebenlegierungselemente stehen, die für Hochtemperaturwerkstoffe bzw. Beschichtungen geeignet sind, insbesondere für Re, Y, Si, Ti, Ta, W, Mn, Mo, Nb, Zr, Hf, und zwar in üblichen Mengen bzw. Mengenverhältnissen, oder als chemische Verbindungen von Metallen bzw. Halbmetallen vorliegen. Im letzteren Fall sind Oxid-, Nitrid-, Carbid- bzw. Borid-Verbindungen sowie Mischverbindungen daraus von Metallen bzw. Halbmetallen bevorzugt. Besonders bevorzugt liegen die Teilchen von Metallen oder Halbmetallen in elementarer Form oder in Form von Legierungen vor.

[0013] Die wenigstens eine oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz, welche die Hüllschicht der erfindungsgemäß verwendeten Partikel bildet, kann jedes herkömmliche Tensid oder Netzmittel sein. Es können mehr als eine oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz, z. B. zwei, drei oder vier verschiedene derartige Substanzen, eingesetzt werden, es ist jedoch bevorzugt, nur jeweils eine oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz zu verwenden.

[0014] Derartige Tenside oder Netzmittel zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Grenzflächenspannung bzw. Oberflächenspannung eines sie enthaltenden Systems herabsetzen. Sie sind (zumindest) bifunktionelle (amphiphile) chemische Verbindungen mit mindestens einem hydrophoben und mindestens einem hydrophilen Molekülteil. Der hydrophobe Rest ist z. B. in Kohlenwasserstoff-Tensiden eine - zumeist lineare - Kohlenwasserstoff-Kette mit acht bis 22 Kohlenstoffatomen; in Siloxan-Tensiden wird der hydrophobe Rest von (Dimethyl) Siloxan-Ketten, in Perfluorkohlenwasserstoff-Tensiden von perfluorierten Kohlenwasserstoff-Ketten gebildet. Der hydrophile Rest ist entweder eine elektrisch negativ oder positiv geladene (hydratisierbare) oder eine neutrale polare Kopfgruppe.

[0015] Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden werden zu wollen, wird angenommen, dass die Moleküle der wenigstens einen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz mit der Teilchenoberfläche der Pulver-Partikel unter Ausbildung einer Hüllschicht in Wechselwirkung treten und so die Stabilisierung der Oberfläche bewirken. Der Ausdruck "Hüllschicht" ist im vorliegenden Zusammenhang nicht zwingend so zu verste-

hen, dass die Oberfläche der Partikel vollständig bedeckt sein muss, sondern umschreibt die Funktion der oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz, welche die mit ihr modifizierte Partikel unter anderem vor Luft- und Feuchtigkeitseinflüssen schützt und so deren Lagerstabilität wesentlich erhöht. Die genaue Struktur der Hüllschicht ist dabei nicht bekannt. Sie wird unter anderem von der Natur und Größe der Partikel sowie der spezifischen Auswahl der oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz abhängen.

[0016] Bevorzugt ist die wenigstens eine oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz ein Tensid oder Netzmittel, welches bei der weiteren galvanotechnischen Verarbeitung, z. B. in den dort eingesetzten Vorbehandlungsbädern und insbesondere in den für die eigentliche metallische Beschichtung eingesetzten Prozesslösungen oder -suspensionen, ohnehin Verwendung findet. Bei der galvanotechnischen Endverarbeitung unter Verwendung der oberflächenmodifizierten Partikel wird die Hüllschicht aus der wenigstens einen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz abgelöst, beseitigt oder erweist sich in den weiteren Prozessschritten der Galvanotechnik als nicht störend. So können beispielsweise bei den elektrochemischen galvanotechnischen Verfahren die mittel- bis langkettigen Moleküle des wenigstens einen die Hüllschicht bildenden Netzmittels durch ihre polarisierten (bzw. polarisierbaren) Bereiche elektrostatisch von der polarisierten Elektrodenoberfläche angezogen bzw. abgestoßen werden. Dabei ergeben sich Kraftwirkungen zwischen den Molekülen und den Elektroden. Diese können eine Ablösung der Netzmittelmoleküle von der Partikeloberfläche oder eine räumliche Ausrichtung der Partikel mit schwer ablösbaren Adsorbaten zur Elektrodenoberfläche bewirken. Die in der Galvanotechnik üblichen Netzmittel bilden einen für Metallionen durchlässigen Film auf der Kathodenoberfläche, welcher ihnen das "Abstreifen" der Wasserdipolhüllen und deren Einordnung in den Kristallverband erleichtert. Die Netzmittelmoleküle können hier auch zu einem gewissen Teil durch die Partikel in die Kathodennähe transportiert werden und Verluste durch elektrochemisch induzierte Zersetzung der Netzmittelmoleküle in unmittelbarer Kathodennähe ausgleichen. Findet diese die Hüllschicht bildende oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz auch Verwendung als übliches Netzmittel in der galvanotechnischen Prozesslösung oder -suspension - was bevorzugt ist -, sind somit zusätzlich störende Einflüsse durch diese Substanz nicht zu erwarten und es müssen keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden, um diese aus der Prozesslösung bzw. -suspension auszuschleusen. Auch die Weiterverarbeitung bzw. Entsorgung der Prozesslösung oder -suspension muss in der Regel nicht verändert oder angepasst werden.

[0017] Besonders bevorzugt ist die oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Kohlenwasserstoff-Tenside, Siloxan-Tenside und Perfluorkohlenwasserstoff-Tenside. Ganz besonders bevorzugt ist das Tensid Natriumdode-

cylsulfat.

[0018] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der oberflächenmodifizierten Partikel in einer Prozesslösung oder einer Prozesssuspension zum Galvanisieren, wobei vor und/oder während des Galvanisierens die oberflächenmodifizierten Partikel mit wenigstens einer die Hüllschicht rückstandsfrei entfernenden Substanz in Kontakt gebracht werden. Dabei wird als Substanz ein solches Lösungsmittel gewählt, welches das die Hüllschicht bildende Tensid (Netzmittel) zu lösen vermag. Die Entfernung kann aber auch beispielsweise durch thermische Behandlung erfolgen. Bevorzugt ist das wenigstens eine Netzmittel, welches die Hüllschicht bildet, jedoch so ausgewählt, dass es bei der weiteren galvanotechnischen Verarbeitung der oberflächenmodifizierten Partikel nicht stört, z. B. weil - wie oben dargelegt - es einen für die Metallionen im elektrischen Feld durchlässigen Film bildet.

[0019] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist der Ausdruck "Galvanotechnik" im weitesten Sinne zu verstehen und umfasst die Behandlung von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen von Werkstücken, Vor-, Halb- und Fertigprodukten, um diese beispielsweise zu verschönern, vor Umgebungseinflüssen, insbesondere Korrosion und Abrieb, zu schützen oder ihre Eigenschaften in Gestalt von Verbundwerkstoffen zu verbessern.

[0020] Hier bevorzugte galvanotechnische Verfahren sind schichtauftragende Verfahren, bei denen in chemischen oder elektrochemischen Prozessen unter erfindungsgemäßer Verwendung der oberflächenmodifizierten Partikel funktionale Schichten, die die Eigenschaften des Werkstücks bzw. Produkts meist weitgehend bestimmen, mit einer Dicke von nur wenigen μm auf die Grundmaterialien aufgebracht werden. Neben der Galvanoplastik sind hier vor allem die stromlos erfolgende chemische Abscheidung, bei der nach Einbringen von (oberflächenmodifizierten) Metallpulvern in eine Beschichtungslösung bzw. -suspension unter Bildung von Metallionen durch Einsatz von chemischen Reduktionsmitteln ohne Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes durch die Reduktion der Metallionen auf der zu beschichtenden Werkstückoberfläche die Abscheidung der Metall (-schutz)-schicht bewirkt wird, und elektrochemische Abscheidungsverfahren (Elektroplattierung, Galvanostegie, Galvanisieren im engeren Sinne), bei denen die aus den Metallpulvern in Galvanisierlösungen bzw. -suspensionen gebildeten Metallionen oder geladene Metall-Legierungs-Partikel in einem von außen angelegten elektrischen Feld zu dem als Kathode geschalteten Werkstück wandern und dort zum Metall unter Ausbildung der gewünschten Schutzschicht reduziert bzw. in eine vorhandene Metall- oder Legierungsmatrix inkorporiert werden, besonders bevorzugt. In diesen Verfahren ist eine vorbereitende Behandlung der zu bearbeitenden Werkstücke unter anderem zum Entfetten, Beizen und Aktivieren von Oberflächen usw. in Vorbehandlungsbädern erforderlich, in welchen in der Regel Tenside oder

Netzmittel eingesetzt werden. Auch die eigentlichen Behandlungsbäder (Prozesslösungen bzw. -suspensionen) enthalten neben dem eigentlichen Beschichtungsmittel und Reduktionsmittel bzw. Elektrolyten weitere Zusätze, unter anderem aus Tensiden oder Netzmitteln. Im Falle der erfindungsgemäßen Verwendung kann diesen Prozessbädern zum Galvanisieren, soweit erforderlich oder erwünscht, ein Mittel zum rückstandsfreien Entfernen der oberflächenmodifizierenden Substanz hinzugefügt werden. Dieses Mittel kann auch den Vorbehandlungsbädern zugesetzt werden, wenn das rückstandsfreie Entfernen der oberflächenmodifizierenden Substanz von den Partikeln vor dem eigentlichen Galvanisierungs- bzw. Abscheidungsschritt erfolgen soll.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Partikeln mit einer Hüllschicht aus wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz, wobei beispielsweise die Endfraktionierung des Partikelpulvers unmittelbar nach seiner Herstellung mittels üblicher, im Stand der Technik bekannter Verfahren (z. B. Dispergierung mit Ultraschall oder Rühr- und Schüttelvorrichtungen) mit einer Lösung der die Hüllschicht bildenden Substanz/en getränkt wird und dadurch eine Vorsuspension der späteren Prozesslösung bzw. -suspension gebildet wird. Dabei kann durch Entfernen des Lösungsmittels, Trocknen usw. auch ein Pulver der nunmehr oberflächenmodifizierten Partikel erhalten werden. Als Lösungsmittel bzw. Suspensionsmittel können hierbei beispielsweise neben Wasser kurzkettige aliphatische Alkohole und andere leichtflüchtige organische Lösungsmittel dienen.

[0022] Die Verwendung der oberflächenmodifizierten Partikel, die in einer für die weitere galvanotechnische Verarbeitung geeigneten Lösung oder Suspension vorliegen, stellt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die oben für die Verwendung in der Galvanotechnik beschriebenen oberflächenmodifizierten Partikel, deren Oberfläche mit wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz unter Ausbildung einer Hüllschicht auf den Partikeln modifiziert ist, und die Teilchen von Metallen oder Halbmetallen sind, wobei diese Teilchen in elementarer Form, in Form einer Legierung oder als Oxide, Nitride, Carbide, Boride oder als Mischverbindungen daraus der Metalle oder Halbmetalle vorliegen.

[0024] Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Partikel nanoskalige Teilchen oder submikroskalige Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa $0,1 \mu\text{m}$ bis etwa $1 \mu\text{m}$. Die Partikel sind ferner bevorzugt Teilchen von Metallen, besonders bevorzugt der Metalle Ni, Cr, Co, Fe, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, W, Hf, V, Ta, Nb, Pd und Pt, ganz besonders bevorzugt der Metalle Ni, Cr, Co und Al, insbesondere in elementarer Form oder in Form von Legierungen. Unter den erfindungsgemäßen Legierungs-Partikeln mit modifizier-

ter Oberfläche sind Nickel-Cobalt-Legierungen und Chrom-Aluminium-XYZ-Legierungen, wobei X, Y und Z für Nebenlegierungselemente stehen, die für Hochtemperaturwerkstoffe bzw. Beschichtungen geeignet sind, insbesondere für Re, Y, Si, Ti, Ta, W, Mn, Mo, Nb, Zr, Hf, und zwar in üblichen Mengen bzw. Mengenverhältnissen, besonders bevorzugt. Die Bezeichnung "CrAl-XYZ"- bzw. "Chrom-Aluminium-XYZ"-Legierung ist hier eine verkürzte Schreibweise für derartige Chrom-Aluminium-Legierungen mit geeigneten Nebenlegierungselementen; sie soll weder die genaue Zahl weiterer Elemente neben Cr und Al benennen - d. h. es können eins, zwei, drei, vier oder mehr verschiedene Nebenlegierungselemente vorhanden sein - noch als Angabe über die Mengenverhältnisse der Legierungselemente untereinander verstanden werden. Beispiele bevorzugter CrAl-XYZ-Legierungen sind $\text{Cr}_{62}\text{Al}_{32}\text{YRe}_5$, $\text{Cr}_{58,8}\text{Al}_{34,6}\text{Y}_{1,4}\text{Re}_{5,2}$, $\text{Cr}_{76}\text{Al}_{21}\text{Y}_{1,6}\text{Si}_{1,4}$, $\text{Cr}_{57}\text{Al}_{40}\text{Y}_2\text{Si}$ und $\text{Cr}_{53,8}\text{Al}_{11,4}\text{Ti}_{11,4}\text{Ta}_{5,9}\text{W}_{8,7}\text{Mo}_{5,9}\text{Nb}_{2,8}$.

[0025] Zur Modifizierung der Partikel-Oberfläche verwendete oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanzen sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Kohlenwasserstoff-Tenside, Siloxan-Tenside und Perfluorkohlenwasserstoff-Tenside, insbesondere Natriumdodecylsulfat. Ferner ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Partikel in einer Lösung oder Suspension vorliegen, wobei das verwendete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch so ausgewählt ist, dass es die weitere galvanotechnische Verarbeitung nicht störend beeinflusst. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind beispielsweise neben Wasser kurzkettige aliphatische Alkohole und andere leichtflüchtige organische Lösungsmittel.

[0026] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung haben die Begriffe "Metall" und "Halbmetall" die in der anorganischen Chemie üblichen Bedeutungen, wie sie z. B. in Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, 1985, S. 301-302 und S. 731-733, erläutert sind. Beispiele für Halbmetalle sind insbesondere Bor, Gallium, Silicium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Bismut, Selen und Tellur, während Beispiele für Metalle unter anderem Nickel, Palladium, Platin, Cobalt, Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Mangan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, Tantal, Hafnium usw. sind.

[0027] Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele weiter veranschaulicht, die sie jedoch nicht beschränken sollen.

Beispiele:

a) Herstellung oberflächenmodifizierter Partikel

[0028] Ein feindisperses Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 1 μm der Basiszusammensetzung $\text{Cr}_{62}\text{Al}_{32}\text{YRe}_5$ wird unmittelbar nach seiner Herstellung mittels Zerstäubung (oder alternativ Atomisierung, Zermahlung oder Schmelzverdüsung) mit einer Lö-

sung von Natriumdodecylsulfat in Wasser versetzt. Die entstehende Suspension kann direkt weiterverarbeitet werden (siehe Beispiel b)); alternativ können aus der Suspension die oberflächenmodifizierten Partikel durch Gefriertrocknung in Pulverform gewonnen werden.

b) Verwendung der Suspension aus Beispiel a) in der Galvanotechnik

[0029] Die Suspension aus Beispiel a) wird in einem galvanischen Nickel-Cobalt-Abscheidebad dispergiert. Die galvanische Abscheidung an der Kathodenoberfläche führt zur Inkorporierung der Legierungspulverpartikel in die auf der Kathode wachsenden Ni-Co-Schicht (Ni-Co-Matrix), während zugleich die Hüllschichtmoleküle von der Partikeloberfläche desorbieren und in der Elektrolytsuspension verbleiben.

20 Patentansprüche

1. Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln in der Galvanotechnik, wobei die Oberfläche der Partikel mit wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz unter Ausbildung einer Hüllschicht auf den Partikeln modifiziert ist.
2. Verwendung von oberflächenmodifizierten Partikeln nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel eine durchschnittliche Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1 μm aufweisen.
3. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel Teilchen von Metallen oder Halbmetallen, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ni, Cr, Co, Fe, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, W, Hf, V, Ta, Nb, Pd und Pt, sind.
4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchen von Metallen oder Halbmetallen Pulver der Metalle oder Halbmetalle in elementarer Form oder in Form von Legierungen sind.
5. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel Oxid-, Nitrid-, Carbid- bzw. Borid-Verbindungen sowie Mischverbindungen daraus von Metallen oder Halbmetallen sind.
6. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine oberflächen- bzw. grenzflä-

- chenaktive Substanz der Hüllschicht der Partikel ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Kohlenwasserstoff-Tenside, Siloxan-Tenside und Perfluorkohlenwasserstoff-Tenside.
7. Verwendung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Tensid Natriumdodecylsulfat ist. 5
8. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die oberflächenmodifizierten Partikel in einer Lösung oder Suspension vorliegen. 10
9. Herstellung von oberflächenmodifizierten Partikeln mit einer Hüllschicht aus wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz, wobei die Endfraktionierung des Partikelpulvers nach der Herstellung des Partikelpulvers mit einer Lösung, Suspension oder Emulsion der die Hüllschicht bildenden Substanz/en getränkt wird. 15
20
10. Oberflächenmodifizierte Partikel, deren Oberfläche mit wenigstens einer oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Substanz unter Ausbildung einer Hüllschicht auf den Partikeln modifiziert ist und die Teilchen von Metallen oder Halbmetallen sind, wobei diese Teilchen in elementarer Form, in Form einer Legierung oder als Oxide, Nitride, Carbide, Boride oder als Mischverbindungen daraus der Metalle oder Halbmetalle vorliegen. 25
30
11. Partikel nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Partikel submikroskalige oder nanoskalige Teilchen sind. 35
12. Partikel nach wenigstens einem der Ansprüche 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
sie Teilchen der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ni, Cr, Co, Fe, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, W, Hf, V, Ta, Nb, Pd und Pt, sind. 40
45
13. Partikel nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
sie Teilchen einer Metall-Legierung, insbesondere einer CrAl₁-XYZ-Legierung sind. 50
14. Partikel nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
die wenigstens eine oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Substanz aus der Gruppe, umfassend Kohlenwasserstoff-Tenside, Siloxan-Tenside und Perfluorkohlenwasserstoff-Tenside, ausgewählt ist
55
- und insbesondere Natriumdodecylsulfat ist.
15. Partikel nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Partikel in einer Lösung oder Suspension vorliegen.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | EP 0 748 883 A (ABB MANAGEMENT AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) * Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 4, Zeile 49 * | 1-6,8, 10-15 | C25D15/02 |
| Y | ----- | 7 | |
| X | US 2004/191641 A1 (RAY KEVIN BARRY ET AL) 30. September 2004 (2004-09-30) * Absätze [0035], [0036] * | 10,11, 14,15 | |
| Y | ----- | 7 | |
| X | DE 101 25 290 A1 (SIEMENS AG) 28. November 2002 (2002-11-28) * Absätze [0002], [0008] - [0010] * | 1-3,5,6, 8-12,15 | |
| X | US 2004/179800 A1 (WALKER CHRISTOPHER B ET AL) 16. September 2004 (2004-09-16) * Absätze [0015], [0023] - [0025], [0048] * | 9-11,14, 15 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D |
| A | US 2003/038034 A1 (GRIEGO THOMAS P ET AL) 27. Februar 2003 (2003-02-27) * das ganze Dokument * | 1-15 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort München | | Abschlußdatum der Recherche 25. Juli 2005 | Prüfer Hammerstein, G |
| 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 | |

1
EPO FORM 1503 03-92 (P04C03)

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

EP 04 02 3599

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.

25-07-2005

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0748883 | A | 18-12-1996 | DE 19521323 A1 | 19-12-1996 |
| | | | BR 9602735 A | 13-10-1999 |
| | | | CA 2171585 A1 | 13-12-1996 |
| | | | CN 1147569 A | 16-04-1997 |
| | | | EP 0748883 A1 | 18-12-1996 |
| | | | PL 314668 A1 | 23-12-1996 |
| ----- | | | | |
| US 2004191641 | A1 | 30-09-2004 | KEINE | |
| ----- | | | | |
| DE 10125290 | A1 | 28-11-2002 | KEINE | |
| ----- | | | | |
| US 2004179800 | A1 | 16-09-2004 | WO 2004080907 A1 | 23-09-2004 |
| ----- | | | | |
| US 2003038034 | A1 | 27-02-2003 | WO 03018875 A1 | 06-03-2003 |
| ----- | | | | |

EPO FORM P0461

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