

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1990

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|--------------------------------------|----------------|
| • Anweisungen an die Bewerber | 90/A(C)/d/1-2 |
| • Schreiben des Mandanten | 90/A(C)/d/3-10 |
| • Dokument I
(Stand der Technik) | 90/A(C)/d/11 |
| • Dokument II
(Stand der Technik) | 90/A(C)/d/12 |

Gehen Sie bitte davon aus, daß Sie von Ihrem Mandanten das beigefügte Schreiben erhalten haben mit der Beschreibung einer Erfindung, für die er ein europäisches Patent haben möchte, sowie mit Bezugnahmen auf den Ihrem Mandanten bekannten, einschlägigen Stand der Technik.

Setzen Sie bitte die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraus und gehen Sie bei der Beantwortung von diesen Angaben aus. Ob und inwieweit Sie diese Angaben verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht darin, einen unabhängigen Anspruch oder unabhängige Ansprüche abzufassen, die dem Anmelder den größtmöglichen Schutzzumfang bieten und dabei gute Aussichten haben, vor dem EPA zu bestehen; bei der Abfassung sind das Erfordernis der erfinderischen Tätigkeit gegenüber dem angegebenen Stand der Technik, die Vorschriften des Übereinkommens hinsichtlich der Form der Ansprüche, die sonstigen Erfordernisse des Übereinkommens sowie die Empfehlungen in den Richtlinien für die Prüfung im EPA zu berücksichtigen. Die Anzahl der abhängigen Ansprüche sollte sich in vertretbaren Grenzen halten; diese Ansprüche sollten so abgefaßt sein, daß Sie für den Fall, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche nicht gewährbar sind, darauf zurückgreifen könnten.

Sie sollen auch eine Einleitung ausarbeiten, das heißt denjenigen Teil der Beschreibung, der vor den Beispielen oder vor der Erläuterung der Zeichnungen steht. Die Einleitung sollte mit einer geeigneten Bezeichnung beginnen und so abgefaßt sein, daß alle Ansprüche ausreichend gestützt werden. So sollten Sie insbesondere erwägen, ob es ratsam ist, vorteilhafte Wirkungen der Erfindung in die Einleitung aufzunehmen.

Sie sollen Ansprüche und Beschreibungseinleitung nur für eine europäische Patentanmeldung abfassen. Falls Sie der Ansicht sind, daß einige dieser Ansprüche aufgrund der Vorschriften des Übereinkommens hinsichtlich der Einheitlichkeit in der Praxis den Gegenstand einer getrennten Patentanmeldung bilden müßten, sollten Sie dies getrennt angeben, ohne jedoch diesbezüglich zusätzliche Ausarbeitungen zu machen.

Zusätzlich zu Ihrer ausgearbeiteten Lösung können Sie - dies ist jedoch nicht obligatorisch - auf einem gesonderten Blatt die Gründe für die gewählte Form der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht erwähnt bzw. vorgezogen haben. Derartige Angaben sollten jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die - nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung - ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

Schreiben des Mandanten

Wir bitten Sie, in unserem Namen eine europäische Patentanmeldung für den im folgenden beschriebenen Gegenstand einzureichen. Alle Vertragsstaaten sind zu benennen. Berücksichtigen sie dabei den aus den zwei als Anlage beigefügten Dokumenten bekannten Stand der Technik.

Nachforschungen in unserer Firma haben zur Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Metallisierung von dielektrischen Substraten (wie Kunststoffe) und insbesondere zur Herstellung gedruckter Schaltungen geführt.

Allen Metallisierungstechniken gemeinsam ist, daß man ohne Verwendung einer äußeren Stromquelle auf einer nichtleitenden Kunststoffoberfläche eine sehr dünne Metallschicht abscheidet. Diese dünne Schicht genügt für viele Anwendungen den Anforderungen, aber sie ist extrem empfindlich gegen Abrieb und Korrosion. Sobald neben rein dekorativen Effekten zusätzliche Anforderungen, z. B. an Härte, Abrieb-, Korrosionsfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit, gestellt werden, müssen diese dünnen Metallschichten elektrolytisch verstärkt werden. Die dünnen Metallschichten werden üblicherweise nach dem in Dokument I beschriebenen Verfahren erhalten.

Eine Aktivierung einer Substratoberfläche, welche die Voraussetzung für die Metallabscheidung und die Haftung der Metallschicht bildet, wird nach unserem neuen Verfahren folgendermaßen durchgeführt:

- (a) Die benetzbare Oberfläche wird mit einer kolloiden wäßrigen Lösung eines hydratisierten Oxyds oder eines hydratisierten Oxydgemisches von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt behandelt.
- (b) Zur Entfernung von überschüssigem Kolloid wird eine Zwischenspülung mit Wasser durchgeführt.

- (c) Die Substratoberfläche wird dann behandelt mit einer wäßrigen Entwicklerlösung, die ein Reduktionsmittel enthält. Dadurch werden die Metallionen des an der Oberfläche des Substrats adsorbierten Kolloids in einen niedrigeren Oxydationszustand reduziert, um sie für die stromlose Metallabscheidung wirksam zu machen.
- (d) Das in dieser Weise aktivierte Substrat wird dann vor der stromlosen Metallisierung mit Wasser gespült.
- (e) Bei diesen Verfahrensschritten arbeitet man in der Regel im Tauchverfahren.

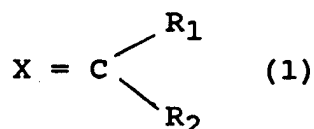
Die kolloide Lösung des hydratisierten Oxyds oder des hydratisierten Oxydgemisches kann nach dem in Dokument II beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die kolloiden, hydratisierten Oxydteilchen sind so klein, daß sie sich in vieler Hinsicht wie Moleküle verhalten, aber sie sind groß genug, um die Eigenschaften diskreter Partikel mit jeweiligen Grenzflächen zu zeigen. Dieser kolloide Verteilungszustand und die durch Wassermoleküle modifizierten Grenzflächen sind wahrscheinlich der wesentliche Grund für die erreichten Verbesserungen.

Es ist im allgemeinen wünschenswert, die Stabilität der kolloiden Lösung zu erhöhen. Wenn die Lösung längere Zeit gelagert oder über einen längeren Zeitraum verwendet wird, ist dies unbedingt notwendig. Zur Verbesserung der Stabilität setzt man der kolloiden Lösung stabilisierende Mittel zu, die auf den kolloiden Partikeln adsorbiert werden und deren Ladungseigenschaften verändern. Die Neigung zur Koagulation wird somit unterdrückt.

Es wurde gefunden, daß die Stabilisierung besser und mit einer geringeren Konzentration an Stabilisatoren erreicht werden kann, wenn die kolloide Lösung zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon, bevorzugt in einer Menge von 15-50 Mol-%, bezogen auf die totale Menge hydratisierter Metalloxyde, enthält. Die Herstellung solcher kolloiden Lösungen geschieht ebenfalls nach dem in Dokument II beschriebenen Verfahren.

Als Stabilisatoren für die kolloiden Lösungen können die für die Stabilisierung von kolloiden Systemen üblichen Substanzen verwendet werden, z. B. Gelatine, Gummi Arabicum und Cellulose-derivate, wie Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylcellulose.

Festgestellt wurde, daß die an sich bekannten Verbindungen der folgenden Formel



wobei X Sauerstoff oder Schwefel ist und R₁ und R₂ eine Amino-Gruppe oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen bedeuten, in den kolloiden Lösungen, die zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon enthalten, eine ganz besondere stabilisierende Wirkung haben.

Die stabilisierende Wirkung dieser Verbindungen ist nämlich so ausgeprägt, daß die kolloiden Lösungen zusätzlich ein Reduktionsmittel enthalten können. Die Anwesenheit eines Reduktionsmittels in der kolloiden Lösung erlaubt einen schnelleren Verlauf des gesamten Metallisierungsprozesses, weil die notwendigen Behandlungszeiten mit der kolloiden Lösung und mit der Entwicklerlösung im Aktivierungsverfahren viel kürzer sind.

Als Reduktionsmittel in der kolloiden Lösung und in der Entwicklerlösung können die üblichen Mittel verwendet werden, wie Alkalimetallborhydride, Erdalkalimetallborhydride und Diäthylaminoboran.

In der Entwicklerlösung wird das Reduktionsmittel bevorzugt eingesetzt in einer Konzentration von 1,2 - 2,5 g/l. Bei niedrigeren Konzentrationen verlängert sich die notwendige Behandlungszeit der Entwicklungsstufe in einem technisch unannehmbaren Maße. Höhere Konzentrationen bringen keine Vorteile und würden daher das Verfahren unnötig teurer machen.

Die Konzentration des Reduktionsmittels in der kolloiden Lösung ist abhängig von der stabilisierenden Wirkung der Verbindungen der Formel (1). Diese Verbindungen, die übrigens bevorzugt in einer Menge von 0,5 - 2,5 g/l verwendet werden, zeigen nämlich eine unterschiedliche stabilisierende Aktivität.

Verbindungen der Formel (1), worin $X=S$ ist, ermöglichen eine Konzentration des Reduktionsmittels von maximal 2,6 g/l, ohne die Stabilität der kolloiden Lösung wesentlich zu verringern. Bei höheren Werten wird die kolloide Lösung aber so instabil, daß sie schnell altert und technisch unbrauchbar wird. Wichtig ist, daß bei einer Konzentration von wenigstens 1,9 g/l des Reduktionsmittels die Benutzung einer separaten Entwicklerlösung wegfallen kann.

Andererseits kann die Konzentration der Reduktionsmittel in Anwesenheit von Verbindungen der Formel (1), worin $X=O$ ist, wegen der geringeren stabilisierenden Wirkung dieser Verbindungen, höchstens 1,5 g/l betragen.

In jedem Fall ist bei den Reduktionsmittel enthaltenden kolloiden Lösungen die Anwesenheit eines hydratisierten Oxyds von Antimon notwendig, weil die kolloiden Lösungen ohne diese Komponente schon bei einer sehr geringen Konzentration an Reduktionsmittel irreversibel destabilisiert werden. Die Beifügung eines üblichen Stabilisators, wie Gelatine, hat so gut wie keinen Einfluß auf die destabilisierende Wirkung des Reduktionsmittels.

Unser Verfahren eignet sich nicht nur zur Herstellung von gedruckten Schaltungen, sondern ganz allgemein auch zur Herstellung von metallischen Überzügen auf unterschiedlichen Substraten wie Kunststoff- und Glasoberflächen.

Nachstehend folgen einige Ausführungsbeispiele für die Herstellung der kolloiden Lösungen. Die kolloiden Lösungen enthalten immer soviel Stabilisator, daß sie bei Zimmertemperatur fast unbegrenzt stabil sind und unter den Verwendungsbedingungen als Aktivierungskomponente stabil genug sind für eine technisch einwandfreie Funktionsweise. Die Beifügung des Stabilisators ist nötig, weil das kolloide System irreversibel ist, d. h. nach Ausfällen oder Eintrocknen lassen sich die hydratisierten Oxyde nicht mehr in den kolloiden Zustand zurückbringen.

Beispiel A:

Eine wäßrige kolloide Lösung wurde dadurch hergestellt, daß 0,5 molares Ammoniumhydroxyd zu 200 ml von 0,25 molarem Kupferacetat unter gutem Mischen bei 63 °C zugegeben wurde, bis sich ein pH von 10,4 eingestellt hatte. Danach ließ man noch 5 1/2 Stunden bei 65 °C unter Rühren reagieren, wobei der pH durch Zugeben von Ammoniumhydroxyd auf 10,3 - 11,0 gehalten wurde. Die erhaltene kolloide Lösung wurde dann mit 7 g/l Hydroxypropylcellulose stabilisiert.

Beispiel B:

Es wurde eine wäßrige kolloide Lösung hergestellt nach Beispiel A, wobei aber die Kupferacetatlösung noch 0,1 Mol/l SbCl_3 enthielt. Für die gleiche Stabilisierung brauchte man nur 3,7 g/l Hydroxypropylcellulose.

Beispiel C:

Zur Herstellung einer kolloiden Lösung wurde eine wäßrige Lösung, die

CuCl_2	7,3 g/l
SbCl_3	7,3 g/l
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	2.0 g/l
NaBH_4	1,4 g/l

enthielt, nach Beispiel A mit NaOH als Base hydrolysiert.

Beispiel D:

Man stellte eine kolloide Lösung her nach Beispiel A, wobei die Kupfersalzlösung die folgende Zusammensetzung hatte:

CuCl_2	7,3 g/l
SbCl_3	7,3 g/l
CH_3CSNH_2	1,96 g/l
NaBH_4	2,4 g/l

Beispiel E:

Es wurde nach Beispiel D eine kolloide Lösung hergestellt, wobei statt CH_3CSNH_2 die Verbindung $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ in einer Menge von 2,5 g/l verwendet wurde.

Unter Verwendung der hergestellten kolloiden Lösungen A-E wurde ein ABS-Substrat (Copolymer aus Acrylonitril-Butadien-Styrol) aktiviert, das durch Ätzen in einer Lösung benetzbar gemacht wurde, die 400 g/l Chromoxyd und 350 g/l konzentrierte Schwefelsäure enthielt. Dazu wurde das Substrat zuerst in die betreffende kolloide Lösung eingetaucht, dann mit entsalztem Wasser gespült, und danach eventuell in eine Entwicklerlösung eingetaucht, die 1,9 g/l KBH_4 enthielt. Die Eintauchzeiten sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Das aktivierte Substrat wurde dann erneut gespült und in ein stromloses, wäßriges Kupferbad bekannter Zusammensetzung, dessen Temperatur auf 40 °C gehalten wurde, 10 Min. eingetaucht. Das Kupferbad enthielt folgende Komponenten:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	15 g/l
EDTA (40 %)	68 g/l
NaOH	9 g/l
Tergitol TMN	20 g/l
HCOH (37 %)	25 g/l

Es wurde dabei eine ca. 0,3 μm dicke Kupferschicht auf dem Kunststoff abgeschieden. Diese dünne Metallschicht wurde dann anschließend in üblicher Weise elektrolytisch verstärkt, wobei für jeden Versuch die gleichen Bedingungen beibehalten wurden.

An ebenen Flächen wurde, als Maß für die Haftfestigkeit der verstärkten Kupferschichten, jeweils die Abzugkraft nach DIN 53 494 gemessen. Die Meßwerte wurden verglichen mit der Abzugkraft, die bei einer Kupferschicht nötig war, deren Herstellung sich nur durch die Aktivierung nach Dokument I unterschied, wobei eine Zinn(II)chlorid-Lösung und eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung verwendet wurden. Dabei wurde festgestellt, daß durch die Verwendung der erfindungsgemäßen kolloiden Lösungen A-E jeweils eine etwa 2,7 mal bessere Haftfestigkeit erreicht wurde. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Lösungen A-E hatten keinen Einfluß auf die Haftfestigkeit und die Qualität der Metallschichten.

Bei weiteren Versuchen, wobei als kolloide Lösung jeweils eine Lösung verwendet wurde, die ein hydratisiertes Oxyd von Nickel oder Kobalt enthielt, wurden analoge Effekte festgestellt. Die erreichten Haftfestigkeiten waren aber etwa 15 % geringer als bei Gebrauch von hydratisiertes Kupferoxyd enthaltenden kolloiden Lösungen.

Für die Lösungen A-E sind die notwendigen Behandlungszeiten im Aktivierungsverfahren in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle

Kolloide Lösung	Behandlungszeit mit der kolloiden Lsg. (Min.)	Behandlungszeit mit der Entwickler-Lsg. (Min.)
A	13	15
B	13	11
C	7	5
D	3	-
E	3	-

Bezüglich der in der Tabelle angegebenen Versuchsergebnisse wird darauf hingewiesen, daß kurze Behandlungszeiten für eine wirtschaftliche großtechnische Metallisierung äußerst wichtig sind. Auch der Verzicht auf das Entwicklungsbad ist sehr günstig, weil dadurch nicht nur zwei Aktivierungsstufen, nämlich die Zwischenspülung und die Entwicklungsstufe, nicht mehr nötig sind, sondern auch eine einheitlichere Qualität gewährleistet ist.

Dokument I (Stand der Technik)

Die Anforderungen der Verfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen haben zu ausgereiften Methoden für die Abscheidung von Kupfer und Nickel auf Kunststoffoberflächen geführt. Die ggf. gereinigte, benetzbare Kunststoffoberfläche wird zunächst mit Silber oder Palladium "aktiviert" oder "bekeimt". Zum Beispiel taucht man sie für die Silberbekeimung zuerst in eine Zinn(II)chlorid-Lösung und nach Zwischenspülung in eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Zur Bekeimung mit Palladium wird zuerst eine ionogene Palladiumsalz-Lösung und nach Zwischenspülung eine Reduktionsmittellösung verwendet. Die Bekeimung mit 0,1 - 1,0 mg/dm² Edelmetall bildet die Voraussetzung für die spezifische Metallabscheidung bei der chemischen Metallisierung.

Die heute üblichen chemischen Metallisierungsbäder enthalten das Metall (Cu oder Ni) als wäßrige Komplexsalz-Lösung und ein chemisches Reduktionsmittel, z. B. Natriumhypophosphit oder Diäthylaminoboran bei Nickelbädern, bzw. Formaldehyd bei Kupferbädern. Die Rezepturen sind so abgestimmt, daß die Metallabscheidung erst beginnt, wenn das bekeimte Werkstück eingetaucht wird, und aufhört, wenn es entfernt wird. Innerhalb von 10 min wird dabei üblicherweise eine ca. 0,3 µm dicke kohärente Metallschicht auf dem Kunststoff abgeschieden. Diese dünne Metallschicht kann anschließend in üblicher Weise elektrolytisch verstärkt werden.

Dokument II (Stand der Technik)

Es wurde gefunden, daß man eine wäßrige kolloide Lösung eines hydratisierten Oxyds von Kupfer dadurch herstellen kann, daß man ein Kupfersalz, insbesondere ein Chlorid, Sulfat, Nitrat oder Acetat des Metalls, in einem wäßrigen Medium löst und mit einer
5 Base eine genau gesteuerte Hydrolyse, Keimbildung und Wachstum durchführt. Dabei entsteht ein hydratisiertes Kupferoxyd, das wegen des Überschreitens der Löslichkeitsgrenze in Form einer kolloiden Lösung anfällt. Der pH-Wert des wäßrigen Mediums wird dabei so eingestellt, daß eine Ausfällung des hydratisierten
10 Oxyds vermieden wird, weil die Oxydteilchen nach Fällungen nicht mehr in den kolloiden Zustand zurückgebracht werden können.

Für die Hydrolyse muß die Base langsam (bevorzugt tropfenweise) und unter Rühren der wäßrigen Kupfersalzlösung bei einer
15 Temperatur von 55 - 75 °C zugefügt werden, bis ein pH-Wert von 10,3 - 11,2 erreicht wird. Man läßt dann unter diesen Bedingungen noch 5 - 7 Stunden weiter reagieren. Die so erhaltene kolloide Lösung kann dann durch geeignete Stabilisatoren, wie Gelatine und Gummi Arabicum, stabilisiert
20 werden.

Beispiel

Zu 500 ml einer wäßrigen Lösung von Kupfersulfat (0,2 Mol/l)
25 wurde NH_4OH tropfenweise unter ständigem Rühren und bei einer Temperatur von 64 °C bis zu einem pH von 10,9 zugegeben. Die Lösung wurde danach 6 Stunden auf 70 °C erwärmt, wobei der pH mittels weiterem NH_4OH -Zusatz auf 10,8 - 11,2 gehalten wurde. Man erhielt eine kolloide Lösung, die durch Beifügung von 10 g/l
30 Gummi Arabicum stabilisiert wurde.

Diese wäßrigen kolloidalen Lösungen eignen sich besonders als Fungizide.