

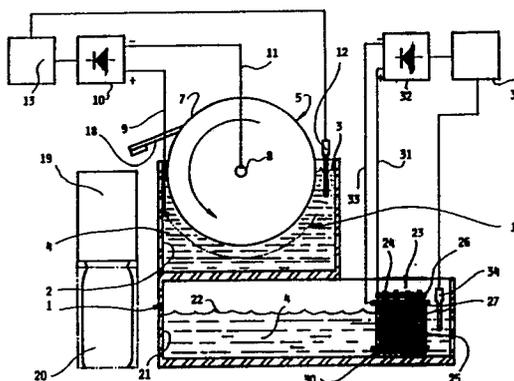


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C23F 1/46</p> <p style="text-align: center;">A1</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00340</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1991 (23.02.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 10 035.9 29. März 1990 (29.03.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HANS HÖLMÜLLER MASCHINENBAU GMBH & CO. [DE/DE]; Kappstr. 69, D-7033 Herrenberg (DE). ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : REITH, Heribert [DE/DE]; Rastätter Str. 5, D-7000 Stuttgart 31 (DE). LANDER, Hans [DE/DE]; Talstr. 44, D-7127 Pleidelsheim (DE).</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14800</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)</p> <p>(74) Anwälte: OSTERTAG, Ulrich usw. ; Eibenweg 10, D-7000 Stuttgart 70 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
--	--

(54) Title: DEVICE FOR THE ELECTROLYTIC REGENERATION OF AN ETCHING AGENT CONTAINING CHLORIDE AND METALLIC IONS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR ELEKTROLYTISCHEN REGENERATION EINES CHLORID- UND METALLIONEN ENTHALTENDEN ÄTZMITTELS



(57) Abstract

A device for electrolytic regeneration of an etching agent containing chloride and metallic ions comprises an electrolysis chamber (2) where the actual electrolytic process for separating the metal with which the etching agent is enriched takes place. A first anode (14) and a first cathode (7), which are supplied by an individual direct current source (10), serve exclusively for this purpose. Independently, a second anode (24) and a second cathode (25), preferably in the form of parallel rods, serve for the anodic decomposition of water and hence the evolution of oxygen and hydrogen ions to compensate the pH increase due to oxidation of the etching agent in the etching machine. The second anode (24) and the second cathode (25) are connected electrically to an individual, independent direct current source (32) and are fitted by both their nature and their adjustment for the sole purpose of adjusting the pH.

(57) Zusammenfassung Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Regeneration eines Chlorid- und Metallionen enthaltenden Ätzmittels umfaßt eine Elektrolysekammer (2), in welcher der eigentliche, die Abscheidung des im Ätzmittel angereicherten Metalles bewirkende Elektrolysevorgang stattfindet. Diesem ausschließlichen Zweck dienen eine erste Anode (14) und eine erste Kathode (7), die von einer eigenen Gleichspannungsquelle (10) gespeist werden. Unabhängig hiervon dienen eine zweite Anode (24) und eine zweite Kathode (25), die vorzugsweise die Form von parallelen Stäben aufweisen, der anodischen Wasserzersetzung und damit der Erzeugung von Sauerstoff sowie Wasserstoffionen zur Kompensation des pH-Anstieges, der auf die Oxidation des ätzmittels in der Ätzmaschine zurückgeht. Die zweite Anode (24) und die zweite Kathode (25) sind mit einer eigenen, unabhängigen Gleichspannungsquelle (32) elektrisch verbunden und sowohl in ihrer Beschaffenheit als auch in ihrer Ausregelung auf den alleinigen Zweck der Einstellung des pH-Wertes zugeschnitten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Vorrichtung zur elektrolytischen Regeneration eines
Chlorid- und Metallionen enthaltenden Ätzmittels

05

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur elektrolyti-
schen Regeneration eines Chlorid- und Metallionen enthal-
tenden Ätzmittels mit einer Elektrolysekammer, in welcher
10 eine erste Anode und eine erste Kathode angeordnet sind, mit
einer ersten Gleichspannungsquelle, an welche die erste
Anode und die erste Kathode angeschlossen sind, wobei sich
an der ersten Kathode während des zwischen ihr und der
ersten Anode stattfindenden Elektrolysevorganges Metall
15 aus dem Ätzmittel abscheidet und wobei ferner zur Einstel-
lung des pH-Wertes im Ätzmittel anodisch Wasser zersetzt
und dabei Wasserstoffionen und Sauerstoff erzeugt werden.

Eine derartige Vorrichtung ist aus der EP-PS 01 41 905 be-
20 kannt. Diese Vorveröffentlichung beschreibt detailliert
die chemischen und elektrophysikalischen Vorgänge, die bei
der Ätzreaktion und der elektrolytischen Regeneration eines
Ätzmittels ablaufen, wie es insbesondere bei der Herstellung
elektronischer Leiterplatten eingesetzt wird. Auf diese
25 Ausführungen wird Bezug genommen. Unter anderem wird in der
EP-PS 01 41 905 erkannt, daß ein Teil der in der Ätzreaktion
reduzierten Kupferionen durch Luftsauerstoff, insbesondere
beim Versprühen in der Ätzmaschine, wieder aufoxidiert wird.
Diese Nebenreaktion ist unerwünscht, da sie sich in einem
30 pH-Anstieg bemerkbar macht, der seinerseits Einfluß auf die
Ätzreaktion und die elektrolytische Regeneration hat. In
der EP-PS 01 41 905 wird daher so vorgegangen, daß man
bewußt an der Anode während des Elektrolysevorganges eine
Wasserzersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff stattfinden
35 läßt. Durch hierbei in der Lösung verbleibende Wasserstoff-

ionen läßt sich die Änderung des pH-Werts wieder kompensieren, so daß angenähert ein konstanter pH-Wert erhalten werden kann. Bei der bekannten Vorrichtung erfolgt diese Sauerstoffentwicklung an derselben Anode, die auch an dem die
05 Abscheidung des Metalles bewirkenden Elektrolysevorgang beteiligt ist. Auf diese Weise läßt sich jedoch die Einstellung des pH-Wertes nicht optimal durchführen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Vorrichtung
10 der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß das Ätzmittel in seiner Zusammensetzung und damit auch die Ätzbedingungen hoch konstant gehalten werden und infolge dessen sowohl die elektrolytische Abscheidung des in dem Ätzmittel angereicherten Metalles als auch die Einstellung
15 des pH-Wertes unter optimalen Bedingungen erfolgen kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch

a) eine unabhängige zweite Anode und eine unabhängige zweite
20 Kathode;

b) eine unabhängige zweite Gleichspannungsquelle, an welche die zweite Anode und die zweite Kathode angeschlossen
sind,
25

wobei sich der Sauerstoff an der zweiten Anode während des zwischen ihr und der zweiten Kathode stattfindenden Elektrolysevorganges bildet.

30 Erfindungsgemäß wird also für die elektrolytische Sauerstoffbildung, die der pH-Wert-Einstellung dient, ein vollständig eigenständiges Elektrodenpaar mit einer eigenständigen Stromversorgung vorgesehen. Es finden dann innerhalb der Vorrichtung zwei getrennte Elektrolysevorgänge statt,
35 die beide nur eine Funktion ausüben und daher beide für

ihre jeweilige Funktion optimal eingestellt werden können. Bei der bekannten Vorrichtung nach der EP-PS 01 41 905 mußten beispielsweise Stromdichte und Dauer des Elektrolysevorganges vorrangig an die Anforderungen angepaßt werden, 05 die durch die Abscheidung des Metalles an der Kathode bestimmt waren. Dies ließ bei der Wahl der Parameter, die für die Entstehung von Sauerstoff verantwortlich sind, nur einen eingeschränkten Rahmen, so daß die Einhaltung eines konstanten pH-Wertes nur bedingt möglich war. Durch die 10 erfindungsgemäß vorgesehene Trennung der beiden Elektrolysevorgänge kann jedoch die Sauerstoffbildung und damit die Einstellung des pH-Wertes ohne Rücksichtnahme auf diejenigen Vorgänge stattfinden, die zur Abscheidung des in dem Ätzmittel angereicherten Metalles führen.

15 Die zweite Anode hat vorzugsweise die Form einer Vielzahl elektrisch parallel geschalteter Anodenstäbe und die zweite Kathode die Form einer Vielzahl elektrisch parallel geschalteter Kathodenstäbe. Hierdurch ergibt sich eine verhältnismäßig hohe Elektrodenoberfläche und eine günstige Feldverteilung zwischen den einzelnen Elektrodenstäben, weshalb 20 der Raumbedarf vergleichsweise gering ist. Da sich an diesen zweiten Elektroden effektiv keine Metalle abscheiden, braucht bei ihrer Geometrie nicht auf die Möglichkeit der 25 Abstreifung geachtet zu werden, wie dies bei der ersten Kathode der Fall ist.

Vorzugsweise sind die Anodenstäbe und die Kathodenstäbe in Hilfselektrodenanordnungen zusammengefaßt, in denen 30 beidseits einer mittleren Reihe von Anodenstäben jeweils eine Reihe von Kathodenstäben angeordnet ist. Derartige Hilfselektrodenanordnungen können modulartig nebeneinander (je nach der Größe und der Kapazität der Maschine) eingesetzt werden. Sie lassen sich elektrisch in Serie, vor- 35 zugsweise jedoch parallel schalten.

Damit tatsächlich an der zweiten Anode vorzugsweise Sauerstoff gebildet wird, empfiehlt sich, wenn die zweite Anode zumindest an ihrer Oberfläche aus einem Oxid oder Mischoxid der Metalle der Platingruppe (Platin, Titan, Tantal, Iridium, Rubidium) besteht.

Im gleichen Sinne wirkt es, wenn die Anode eine gasdurchlässige Umhüllung trägt. Bei dieser kann es sich beispielsweise um ein Polypropylen-Gewebe, ein Gewebe aus Fluorkunststoff, z.B. PTFE, oder aus Carbonfasern oder auch um einen Nadelfilz handeln.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß sich die Einstellung des pH-Wertes besonders leicht automatisieren läßt. Hierzu kann eine pH-Meßsonde vorgesehen sein, welche den pH-Wert im Ätzmittel überwacht und einen Regelkreis beaufschlagt, der seinerseits die zweite Gleichspannungsquelle so ansteuert, daß der pH-Wert im Ätzmittel auf einem im wesentlichen konstanten Wert gehalten wird. Die Regelgrößen in diesem Regelkreis hängen in keiner Weise von denjenigen Regelgrößen ab, in die im allgemeinen die zur Abscheidung des angereicherten Metalles führende Elektrolyse eingebunden ist.

25

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung näher erläutert; es zeigen

Figur 1: schematisch im Schnitt eine Vorrichtung zur elektrolytischen Regeneration eines Chlorid- und Metallionen enthaltenden Ätzmittels;

30

Figur 2: die Draufsicht auf eine Hilfselektrodenanordnung, wie sie bei der Vorrichtung von Figur 1 Verwendung findet;

35

Figur 3: einen Schnitt gemäß Linie III-III von Figur 1.

Die in Figur 1 dargestellte Vorrichtung dient der elektro-
05 lytischen Regeneration eines chloridhaltigen Ätzmittels,
welches bei der Herstellung von elektrischen Leiterplatten
eingesetzt wird und sich dabei mit abgeätzten Metallionen,
insbesondere Kupferionen, angereichert hat. Die chemischen
und elektrophysikalischen Vorgänge, die in diesem Zusammen-
10 hang ablaufen, und die hierbei entstehenden Probleme sind
in der oben beschriebenen EP-PS 01 41 905 ausführlich be-
schrieben. Hierauf wird Bezug genommen.

Die Vorrichtung enthält in einem Maschinengehäuse 1 eine
15 Elektrolysekammer 2. Die Elektrolysekammer 2 ist bis zu
einem bestimmten Spiegel 3 mit dem zu regenerierenden Ätz-
mittel 4 angefüllt. Die Art der Zu- und der Abfuhr des Ätz-
mittels und die hiermit verbundenen Regelvorgänge sind
nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung und in der
20 Zeichnung auch nicht dargestellt. Hierfür kann beispiels-
weise auf die DE-OS 26 50 912 zurückgegriffen werden.

Eine Abscheidetrommel 5 taucht bis etwa zur Hälfte in das
Ätzmittel 4 ein. Sie besitzt einen Mantel aus Kupfer,
25 der mit einer Titanschicht 7 überzogen ist. Diese dient,
wie weiter unten noch ausführlicher dargelegt wird, als
Kathode der das Ätzmittel regenerierenden Elektrolyse.

Die Abscheidetrommel 5 ist am Maschinengehäuse 1 mittels
30 einer Achse 8 drehbar gelagert, wobei die Drehung von einem
nicht dargestellten Elektromotor besorgt wird. Die Achse
8 dient außerdem der Stromzufuhr zu der als Kathode dienen-
den Titanschicht 7 über die Stirnwände der Abscheidetrom-
mel 5.

Eine Anode 14 in Form eines Anodenkorbes aus parallelen Stäben oder einem Geflecht umgibt die Abscheidetrommel 5 als konzentrischer Kreisbogen. Sie steht über ein Kabel 9 mit dem Pluspol einer Gleichspannungsquelle 10 in Verbindung. In ähnlicher Weise ist die Achse 8 der Abscheidetrommel 5 über ein Kabel 11 mit dem Minuspol der Gleichspannungsquelle 10 verbunden.

In das Ätzmittel 4, welches die Elektrolysekammer 2 durchläuft, taucht eine Redoxelektrode 12 ein, die laufend das Redoxpotential des hier befindlichen Ätzmittels überwacht. Die Redoxelektrode 12 ist in Figur 1 direkt in der Elektrolysekammer 2 dargestellt; meßtechnisch günstiger ist jedoch die Anordnung in einem außerhalb der Elektrolysekammer 2 liegenden Strömungsweg, beispielsweise in der Rohrleitung (in der Zeichnung nicht dargestellt), welche den unterhalb der Elektrolysekammer 2 liegenden Sumpf 21 mit der Elektrolysekammer verbindet. Sie ist mit einem Regelkreis 13 verbunden, welcher seinerseits die Gleichspannungsquelle 10 so steuert, daß das Verhältnis der Konzentrationen von einwertigen und zweiwertigen Kupferionen, für welches das gemessene Redoxpotential ein Maß ist und das seinerseits als Hinweis für den Fortschritt der Regeneration des Ätzmittels dient, innerhalb bestimmter Grenzen konstant bleibt. Wegen Einzelheiten der Regelung dieser die metallische Abscheidung bewirkenden Elektrolyse wird wiederum auf die oben bereits erwähnte DE-OS 26 50 912 Bezug genommen. Auf die Art der Regelung kommt es jedoch im vorliegenden Zusammenhang nicht entscheidend an; von Bedeutung ist nur, daß diese Regelung ausschließlich unter Gesichtspunkt einer optimalen Entreichung des Ätzmittels von hierin enthaltenem, abgeätztem Metall betrieben werden kann und hierbei keine anderen Faktoren berücksichtigt zu werden brauchen. Insoweit liegen die Verhältnisse entscheidend anders als beim Gegenstand der EP-PS 01 41 905, wo durch eine einheitliche

Elektrolyse nicht nur der eigentliche Abscheidvorgang des Metalles sondern gleichzeitig eine bestimmte Sauerstoffzeugung an der Anode zur Wiederherstellung eines bestimmten pH-Wertes erfolgen soll.

05

Ein Abstreifmesser 18 liegt unter einem gewissen Druck und ggf. parallel zur Mantelfläche der Abscheidetrommel 5 oszillierend an der Titanschicht 7 an und streift von dort das abgeschiedene Kupfer ab. Das so erhaltene Kupferpulver fällt in eine Absackvorrichtung 19 und wird in gut handhabbare Gebinde 20 verpackt, die dann einem Wiederverwender zugeleitet werden.

Unterhalb der Elektrolysekammer 2 befindet sich im Maschinengehäuse 1 ein Sumpf 21, in welchem ebenfalls Ätzmittel 4 bis zu einem Spiegel 22 steht. Das in dem Sumpf 21 enthaltene Ätzmittel 4 ist in einer bestimmten, hier nicht näher interessierenden Weise in den Regelvorgang bei der Zufuhr bzw. Abfuhr von angereichertem oder abgereichertem Ätzmittel zu der Elektrolysekammer 2 eingeschaltet. Ein Beispiel hierfür, auf welches aber die vorliegende Erfindung nicht beschränkt ist, findet sich in der älteren Patentanmeldung P 38 39 651.3.

In das Ätzmittel 4, welches sich im Sumpf 21 befindet, taucht eine Hilfselektrodenanordnung 23 ein. Diese ist in den Figuren 2 und 3 vergrößert dargestellt, so daß die Einzelheiten besser erkennbar sind. Die Hilfselektrodenanordnung 23 umfaßt eine Reihe von Anodenstäben 24 sowie zwei Reihen von Kathodenstäben 25 beidseits der Anodenstäbe 24. Die Anordnung in Reihen ist insbesondere in Figur 2 gut zu erkennen. Die Anodenstäbe 24 sind an ihrem oberen Ende über eine Stromschiene 26 elektrisch miteinander verbunden. In entsprechender Weise ist die in Figur 3 linke Reihe von Kathodenstäben 25 an ihrem oberen Ende durch eine

Stromschiene 27 und die in Figur 3 rechte Reihe von Kathodenstäben 25 an ihrem oberen Ende durch eine Stromschiene 28 elektrisch miteinander verbunden. Außerdem besteht eine in der Zeichnung nicht dargestellte elektrische Verbindung
05 zwischen den beiden Stromschienen 27 und 28, über welche die beiden Reihen von Kathodenstäben 25 elektrisch gespeist werden.

Die Anodenstäbe 24 und Kathodenstäbe 25 sind in der be-
10 schriebenen Anordnung in einer Halteplatte 29 aus elektrisch isolierendem Material gehalten, die ihrerseits an dem Maschinengehäuse 1 mit Schrauben befestigt werden kann.

Die unteren Enden der Kathodenstäbe 25 sind an einer Gegen-
15 platte 30 verschraubt; die unteren Enden der Anodenstäbe 24 dagegen sind durch Bohrungen der Gegenplatte 30 frei hindurchgeführt; selbstverständlich besteht auch die Gegenplatte 30 aus elektrisch nicht leitendem Material.

20 Über die Breite des Sumpfes 21, also über die Dimension hinweg, die senkrecht auf der Zeichenebene von Figur 1 steht, sind mehrere derartige Hilfselektrodenanordnungen 23 angeordnet, die elektrisch in Reihe geschaltet sein können, vorzugsweise aber parallel geschaltet sind. Alle
25 Anoden der Hilfselektrodenanordnungen 23 sind über ein Kabel 31 mit dem Pluspol einer zweiten Gleichstromquelle 32 verbunden. In entsprechender Weise sind alle Kathoden der Hilfselektrodenanordnungen 23 über ein Kabel 33 mit dem Minuspol der Gleichstromquelle 32 verbunden.

30 In dem Ätzmittel 4, welches sich in dem Sumpf 21 befindet, ist eine pH-Meßsonde 34 angeordnet. Selbstverständlich kann diese aber auch in einer Rohrleitung, durch welche das Ätzmittel 4 gefördert wird, oder an einer anderen geeigneten
35 Stelle liegen. Die pH-Meßsonde 34 liefert ihr für den pH-

Wert im Ätzmittel 4 stehendes Signal an einen zweiten Regelkreis 35, der seinerseits die zweite Gleichstromquelle 32 aussteuert. Die Regelvorgänge laufen dabei grundsätzlich ähnlich ab, wie dies in der EP-PS 01 41 905 beschrieben ist: Steigt der pH-Wert als Folge der Luftoxidation des Ätzmittels insbesondere in der Ätzmaschine an, beispielsweise über den Sollwert von 2.0, so stellt dies die pH-Meßsonde 34 fest. Über den Regelkreis 35 aktiviert sie die zweite Gleichstromquelle 32, so daß sich zwischen den Anodenstäben 24 und den Kathodenstäben 25 in den Hilfselektrodenanordnungen 23 ein Elektrolysevorgang abspielt. Im Gegensatz zu der Vorrichtung, die in der EP-PS 01 41 905 beschrieben ist, können jedoch die Zeitdauer dieser Elektrolyse sowie die Verfahrensparameter der Elektrolyse, insbesondere also Spannung, Stromstärke und Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Elektroden (siehe hierzu unten) speziell und ausschließlich an den Zweck der Wiedereinstellung des pH-Wertes angepaßt werden. Die Regelvorgänge, welche einerseits in dem Regelkreis 35 zur Einstellung des pH-Wertes und andererseits in dem Regelkreis 13 zur Einstellung des Redoxpotentials in dem regenerierten Ätzmittel 4 ablaufen, sind voneinander vollständig unabhängig.

Bereits in der mehrfach erwähnten EP-PS 01 41 905 wurde angedeutet, daß durch eine spezielle Umhüllung der Anode die konkurrierende Entwicklung von Chlorgas und Sauerstoffgas in Richtung auf die Entwicklung von Sauerstoff verschoben werden kann. Aus demselben Grunde wird auch bei der hier beschriebenen Vorrichtung (vergl. Figur 3) eine Umhüllung 36 der Anodenstäbe 24 verwendet, die vorzugsweise aus einem Polypropylengewebe besteht. Durch die Art des Gewebes sowie die Art der Wicklung (Straffheit, Spalte zwischen den einzelnen Wicklungen) läßt sich in weiten Grenzen bestimmen, in welchem Ausmaße sich an den Anodenstäben 24 der Hilfselektrodenanordnungen 23 Sauerstoff bildet. Die unerwünschte

Freisetzung von Chlorgas an dieser Stelle wird praktisch vollständig vermieden.

05 In gleichem Sinne dient das Material, aus dem die Anodenstäbe 24 bestehen: Hier werden (zumindest an der Oberfläche) Oxide bzw. Mischoxide der Platingruppe (Platin, Titan, Tantal, Iridium, Rubidium) eingesetzt.

Patentansprüche

=====

05

1. Vorrichtung zur elektrolytischen Regeneration eines Chlorid- und Metallionen enthaltenden Ätzmittels mit einer Elektrolysekammer, in welcher eine erste Anode und eine erste Kathode angeordnet sind, mit einer ersten Gleichspannungsquelle, an welche die erste Anode und die erste Kathode angeschlossen sind, wobei sich an der ersten Kathode während des zwischen ihr und der ersten Anode stattfindenden Elektrolysevorganges Metall aus dem Ätzmittel abscheidet und wobei ferner zur Einstellung des pH-Wertes im Ätzmittel anodisch Wasser zersetzt und dabei Wasserstoffionen und Sauerstoff erzeugt werden,

gekennzeichnet durch

- 20 a) eine unabhängige zweite Anode (24) und eine unabhängige zweite Kathode (25);
- b) eine unabhängige zweite Gleichspannungsquelle (32), an welche die zweite Anode (24) und die zweite Kathode (25) angeschlossen sind,

wobei sich der Sauerstoff an der zweiten Anode (24) während des zwischen ihr und der zweiten Kathode (25) stattfindenden Elektrolysevorganges bildet.

30

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode die Form einer Vielzahl elektrisch parallel geschalteter Anodenstäbe (24) und die Kathode die Form einer Vielzahl elektrisch parallel geschalteter Kathodenstäbe (25) aufweist.

35

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Anodenstäbe (24) und die Kathodenstäbe (25)
in Hilfselektrodenanordnungen (23) zusammengefaßt sind,
05 in denen beidseits einer mittleren Reihe von Anodenstäben
(24) jeweils eine Reihe von Kathodenstäben (25) angeordnet
ist.
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die zweite Anode (24) zumindest
an ihrer Oberfläche aus einem Oxid oder Mischoxid der
Metalle der Platingruppe (Platin, Titan, Tantal, Iridium,
Rubidium) besteht.
- 15 5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Anode (24) eine gasdurchlässige
Umhüllung (36) trägt.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Umhüllung (36) ein Polypropylen-Gewebe ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Umhüllung (36) ein Gewebe aus Fluorkunststoff,
z. B. PTFE, ist.
25
8. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Umhüllung (36) eine Gewebe aus Carbonfasern ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Umhüllung (36) aus Nadelfilz besteht.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß eine pH-Meßsonde (34) vorgesehen
ist, welche den pH-Wert im Ätzmittel (4) überwacht und
35 einen Regelkreis (35) beaufschlagt, der seinerseits die

zweite Gleichspannungsquelle (32) so ansteuert, daß der pH-Wert im Ätzmittel auf einem im wesentlichen konstanten Wert gehalten wird.

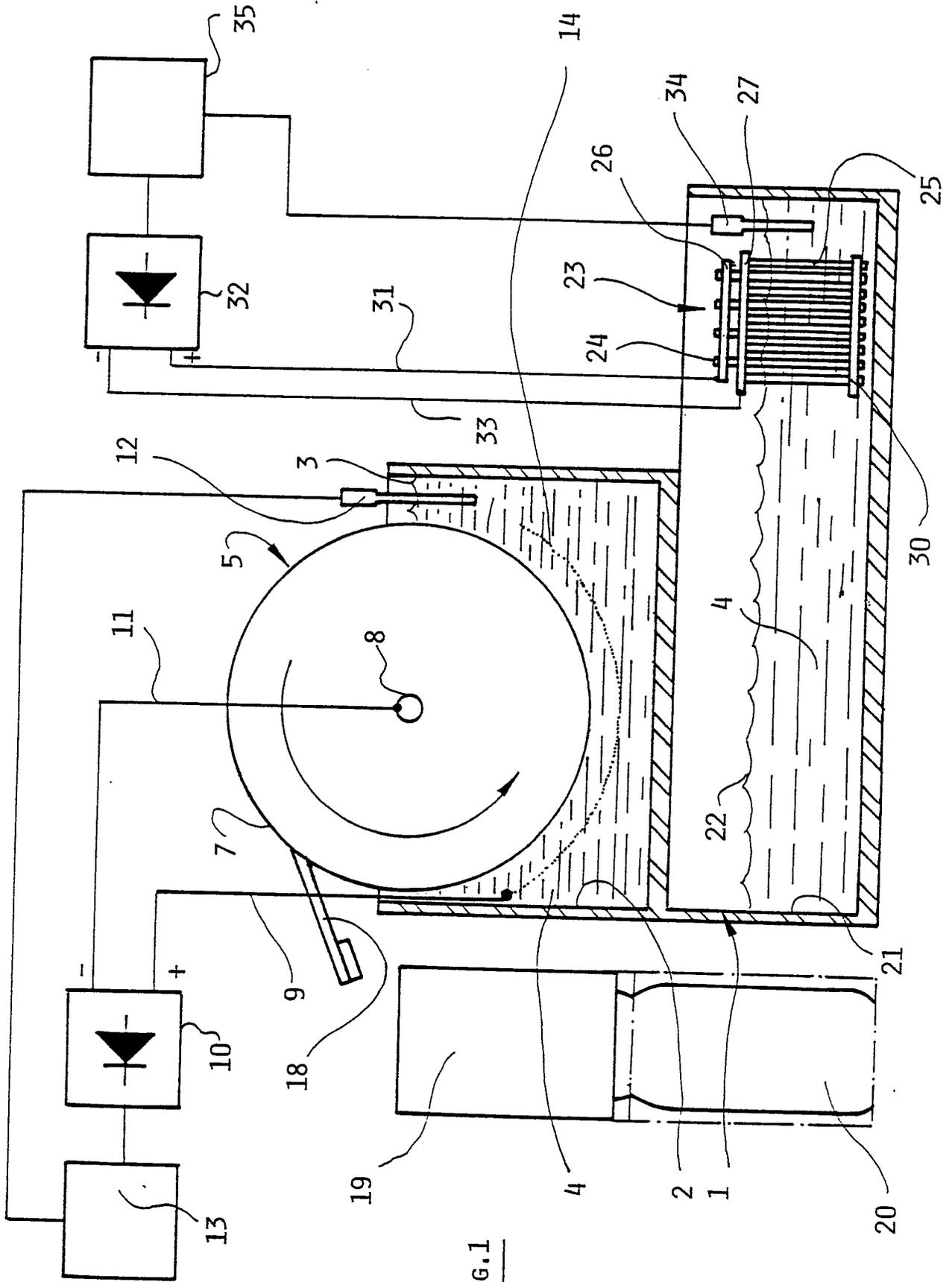
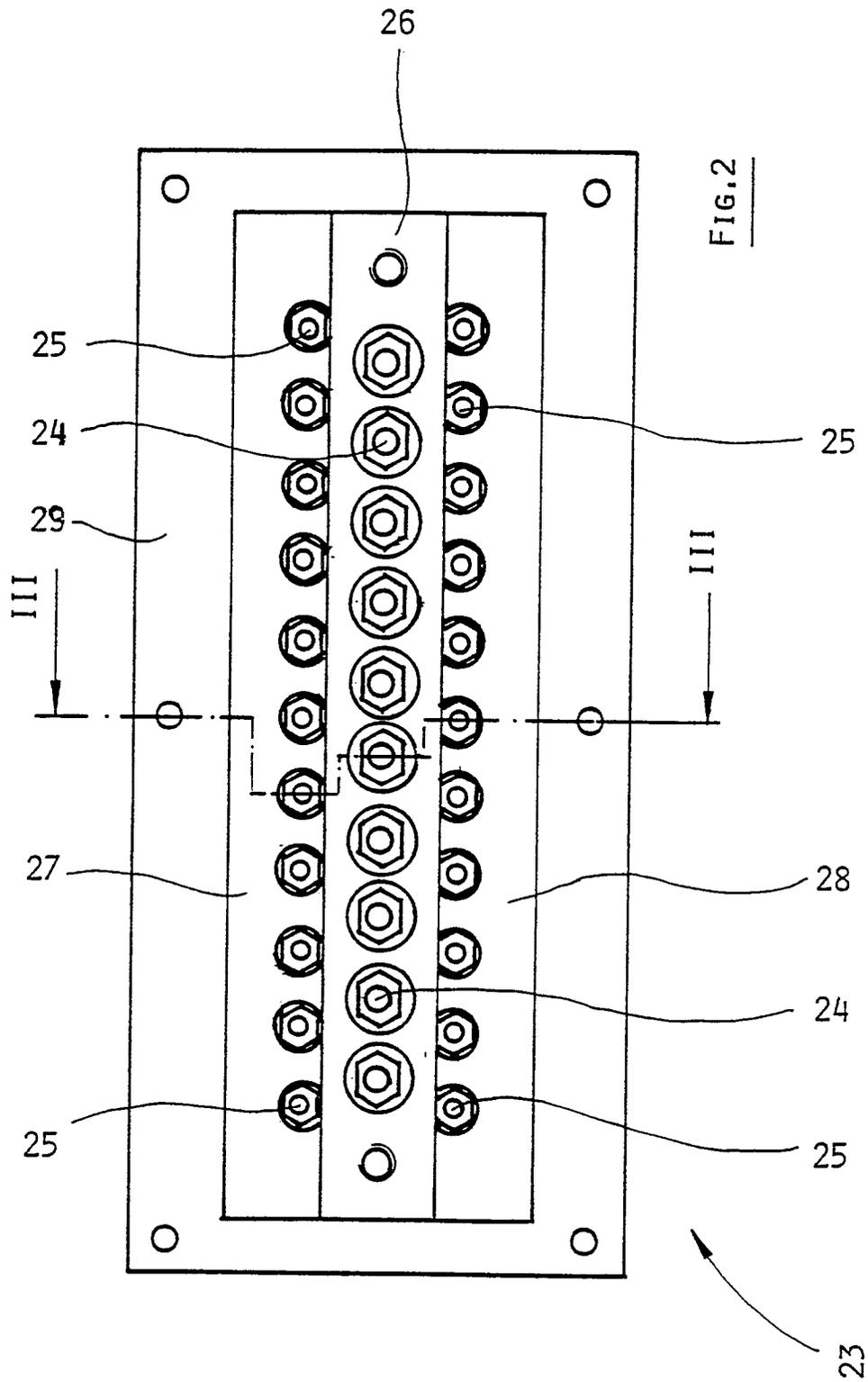


FIG.1



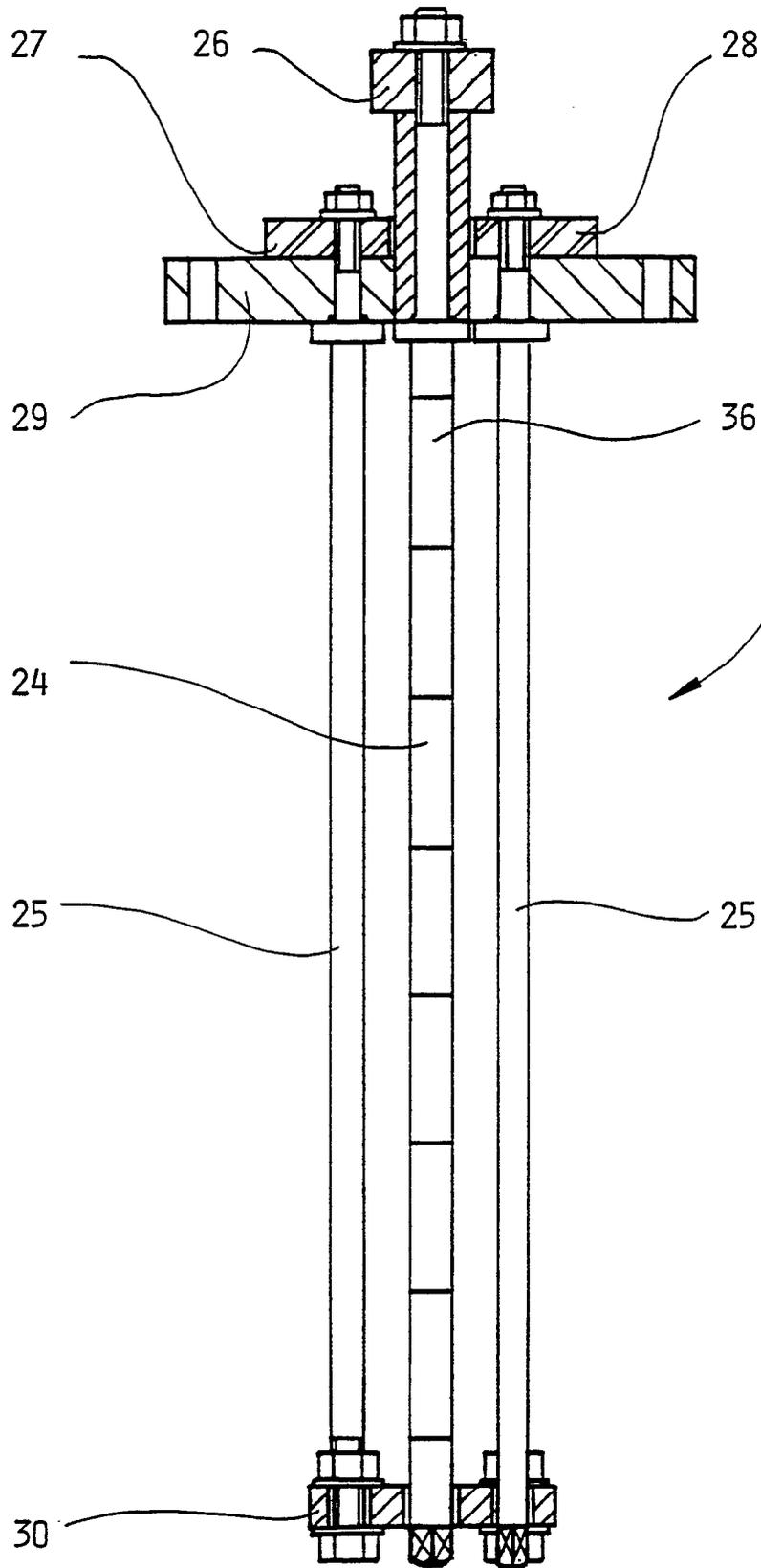


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00340

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 23 F 1/46		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 23 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X,Y	Patent Abstracts of Japan, volume 12, No. 110, (C-486)(2957), 8 April 1988, & JP, A, 62235482 (NEC CORP.) 15 October 1987, see abstract ---	1,4-6
Y	EP, A, 0141905 (ROBERT BOSCH GmbH) 22 May 1985, see claims 1-4 (cited in the application) ---	4-6
A	DE, B, 2008766 (LICENTIA PATENT -VERWALTUNGS- GmbH) 29 July 1971 ---	
A	DE, A, 2241462 (BACH & CO.) 7 March 1974 ---	
A	DE, A, 2650912 (H. HOLLMÜLLER MASCHINENBAU) 18 May 1978 (cited in the application) ---	
	./...	
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
3 June 1991 (03.06.91)	16 July 1991 (16.07.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	DE, A, 3738996 (VEB KOMBINAT ROBOTRON) 30 June 1988 ---	
A	FR, A, 2168605 (DART INDUSTRIES INC.) 31 August 1973 -----	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

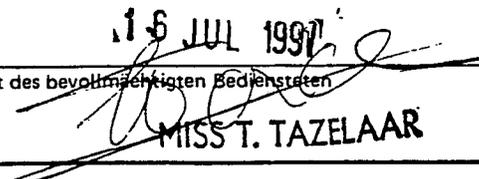
EP 9100340
SA 44701

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/07/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0141905	22-05-85	DE-A- 3330349	14-03-85
DE-B- 2008766	29-07-71	None	
DE-A- 2241462	07-03-74	None	
DE-A- 2650912	18-05-78	None	
DE-A- 3738996	30-06-88	None	
FR-A- 2168605	31-08-73	CA-A- 970717	08-07-75
		CH-A- 581703	15-11-76
		DE-A- 2256286	02-08-73
		GB-A- 1411293	22-10-75
		JP-A- 48081795	01-11-73
		US-A- 3764503	09-10-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00340

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 23 F 1/46		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 23 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X, Y	Patent Abstracts of Japan, Band 12, Nr. 110 (C-486)(2957), 8. April 1988, & JP, A, 62235482 (NEC CORP.) 15. Oktober 1987 siehe Zusammenfassung --	1, 4-6
Y	EP, A, 0141905 (ROBERT BOSCH GmbH) 22. Mai 1985 siehe Ansprüche 1-4 in der Anmeldung erwähnt --	4-6
A	DE, B, 2008766 (LICENTIA PATENT -VERWALTUNGS- GmbH) 29. Juli 1971 --	
A	DE, A, 2241462 (BACH & CO.) 7. März 1974 --	
	./.	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
3. Juni 1991	16 JUL 1991	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 MISS T. TAZELAAR	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A, 2650912 (H. HÖLLMÜLLER MASCHINENBAU) 18. Mai 1978 in der Anmeldung erwähnt --	
A	DE, A, 3738996 (VEB KOMBINAT ROBOTRON) 30. Juni 1988 --	
A	FR, A, 2168605 (DART INDUSTRIES INC.) 31. August 1973 -----	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100340
 SA 44701

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 09/07/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0141905	22-05-85	DE-A- 3330349	14-03-85
DE-B- 2008766	29-07-71	Keine	
DE-A- 2241462	07-03-74	Keine	
DE-A- 2650912	18-05-78	Keine	
DE-A- 3738996	30-06-88	Keine	
FR-A- 2168605	31-08-73	CA-A- 970717	08-07-75
		CH-A- 581703	15-11-76
		DE-A- 2256286	02-08-73
		GB-A- 1411293	22-10-75
		JP-A- 48081795	01-11-73
		US-A- 3764503	09-10-73

EPO FORM P0473

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