

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
12. Januar 2017 (12.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/005284 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 7/00 (2006.01) C23C 22/52 (2006.01)  
C25D 5/48 (2006.01) C23C 22/63 (2006.01)  
C25D 5/50 (2006.01) C23C 22/82 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/065270

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juli 2015 (05.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **D. SWAROVSKI KG** [AT/AT];  
Swarovskistraße 30, 6112 Wattens (AT).

(72) Erfinder: **RAUCH, Martin**; Amraser-See-Straße 16, A-6020 Innsbruck (AT). **TRIENDL, Christoph**; Doktor-Felix-Bunzel-Straße 1a, A-6112 Wattens (AT).

(74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING WERNER**; Partnerschaft von Patentanwälten und Rechtsanwälten mbB, Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

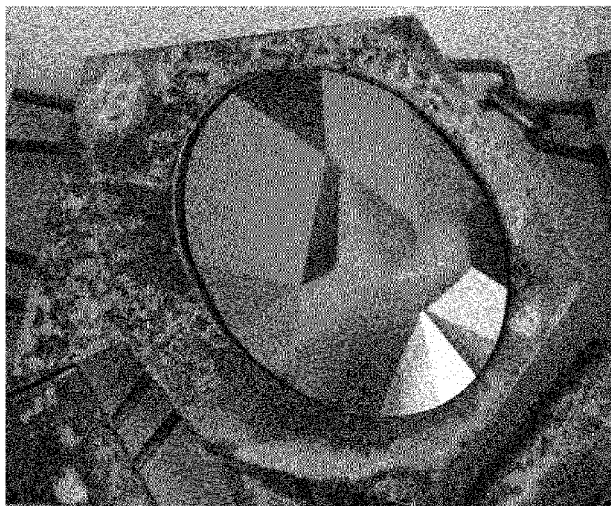
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COPPER-PATINATED GEMSTONE SETTING

(54) Bezeichnung : SCHMUCKSTEINFASSUNG MIT KUPFERPATINA



AA

Fig. 1: erfindungsgemäße Schmucksteinfassung mit Schmuckstein

AA Gemstone setting according to the invention, including a gemstone

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing artificial copper patina on a gemstone setting. The patina is characterized by an appearance that corresponds to a natural aging progression. The invention also relates to products produced by the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer künstlichen Kupferpatina auf einer Schmucksteinfassung. Die Patina zeichnet sich durch ein dem natürlichen Alterungsverlauf entsprechendes Erscheinungsbild aus. Die Erfindung betrifft auch Produkte, die mit diesem Verfahren hergestellt wurden.

WO 2017/005284 A1

## Schmucksteinfassung mit Kupferpatina

### Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer künstlichen Kupferpatina auf einer Schmucksteinfassung, welche eine kupferhaltige Schicht und eine Schutzschicht aufweist. Das Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass auf eine thermisch nachbehandelte Kupferschicht eine Schutzschicht aufgetragen wird.

10

### Stand der Technik

Für die Gestaltung von Schmucksteinfassungen ist es häufig erwünscht, dass die metallischen Schmuckteile ein durch Witterungseinflüsse und Alterung entstandenes charakteristisches Aussehen annehmen. Speziell Kupfer ist für sein durch Witterungseinflüsse und Alterung entstehendes charakteristisches blau-grünes Aussehen bekannt. Die Schicht, die sich dabei bildet, wird Patina genannt. Für die Bearbeitung von Schmuck dauert der natürliche Alterungsverlauf viel zu lange. Daher besteht großes Interesse, diesen Effekt auch künstlich herzustellen. Die Schmucksteinfassung selbst ist dabei nicht komplett aus Kupfer, da Kupfer für die Schmuckbearbeitung zu weich ist. Bei der Schmuckherstellung wird häufig ein Schmuckgrundkörper aus beispielsweise Messing, einer Kupfer-Zink-Legierung oder aus reinem Zink hergestellt. Diese Materialien lassen sich gut beschichten. Durch Tragen auf der Haut, wie es bei Schmuck meistens der Fall ist, würde der gewünschte „Vintage-Effekt“ infolge der Reaktion mit Hautschweiß schon nach kurzer Zeit sehr unansehnlich werden. Wünschenswert ist es daher, eine metallhaltige Schichtfolge zu entwickeln, welche insbesondere im Schmuckbereich den dekorativen Ansprüchen eines „Vintage-Effektes“ und den Trageerfordernissen, insbesondere einem Schutz vor Hautschweiß, genügt.

Aus der US 7,018,677 B2 und der US 8,007,866 B2 ist die künstliche Herstellung eines Erscheinungsbildes, welches dem der Patina ähnlich ist, bereits bekannt. Darin wird der Effekt aber nur mit Farbstoffen oder Farben realisiert. Um eine möglichst natürliche Kupferpatina künstlich herzustellen, ist es wünschenswert, Kupfer selbst zu verwenden. In der US 8,956,510 B2 wird die Beschichtung von Schmuck beschrieben. Die Herstellung von Beschichtungen ist zwar für Schmuck bekannt, aber die Erzeugung einer möglichst natürlichen Kupferpatina wird nicht angeführt.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine künstliche Kupferpatina auf einer Schmucksteinfassung zu realisieren, die gleichzeitig hautfreundlich ist, nicht mit Schweiß reagiert, eine gute Haftung aufweist und vor mechanischen Abtragungen, beispielsweise Kratzer, schützt.

40

## Beschreibung der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die natürliche Kupferpatina künstlich hergestellt werden kann und die Patina der Schmucksteinfassung durch die Verwendung eines Schutzlackes nicht mit Schweiß reagiert und vor dem Zerkratzen geschützt wird. Für Schmuck ist dies von großer Bedeutung, da die Schmucksteinfassungen durch den Schutzlack den Trageerfordernissen genügen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Beschichtung einer Schmucksteinfassung, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a) Optionales Reinigen der Oberfläche der Schmucksteinfassung,
- b) Aufbringen einer Kupferschicht auf die Schmucksteinfassung,
- c) Behandeln der verkupferten Schmucksteinfassung mit
  - c1) einer sauren oder basischen Kupfersalz-Lösung oder
  - c2) mit einer Säure oder einer Base und nachfolgend mit einer Kupfersalz-Lösung,
- d) thermische Nachbehandlung der verkupferten Teile,
- e) optionale Nachbehandlung mit einer Kupfersalzlösung sowie thermische Nachbehandlung in beliebiger Wiederholung beider Schritte,
- f) Aufbringen eines Schutzlackes.

### Schritt a):

Die Schmucksteinfassung wird in Verfahrensschritt a) vor der Verkupferung optional gereinigt bzw. entfettet. Unter Entfettung versteht man das Entfernen von anhaftenden Fetten, Ölen oder sonstigen Verunreinigungen mit Entfettungsmitteln. Dadurch wird die Haftung der Kupferschicht verbessert.

Die Reinigung kann mechanisch, beispielsweise durch Schleifen und Polieren, mit Lösungsmitteln, zum Beispiel Ethylacetat, oder auch mit Ultraschall, beispielsweise mit dem Gerät Evolution WP-K der Firma German Sonic, erfolgen. Eine weitere Möglichkeit für die Vorbehandlung ist die elektrolytische Entfettung. Bei der elektrolytischen Entfettung befindet sich die Schmucksteinfassung in einer Lösung und wird dann durch Anlegen eines Stromes gereinigt. Bei der elektrolytischen Entfettung unterscheidet man die kathodische und die anodische Entfettung. Die kathodische Entfettung läuft unter Wasserstoffentwicklung und die anodische Entfettung unter Sauerstoffentwicklung ab. Die kathodische Entfettung wird bevorzugt verwendet, da damit bei Schmuckgrundkörpern wie Messing eine sehr gute Reinigung erzielt werden kann.

Zusätzlich kann zur weiteren Verbesserung der Haftung der Metallschicht die Oberfläche der Schmucksteinfassung mit Säuren behandelt werden, um Oxidschichten zu entfernen. Für die Reinigung von Schmucksteinfassungen aus Messing hat sich Schwefelsäure als vorteilhaft erwiesen.

**Schritt b):**

5 Generell gibt es viele Verfahren zum Beschichten von Metallteilen, beispielsweise stromlose Verfahren in Lösung oder elektrolytische Prozesse oder auch Verfahren, wie die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) oder die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Dabei wird eine dünne Metallschicht an der Oberfläche eines zu beschichtenden Materials abgeschieden. All diese Verfahren sind prinzipiell erfindungsgemäß geeignet.

10 Bei den elektrolytischen Prozessen handelt es sich um elektrochemische Abscheidungen von Metallschichten auf zu beschichtenden Oberflächen. Leitfähige Materialien, beispielsweise leitfähige Metalle, leitfähige Metall-Legierungen oder leitfähige Kunststoffe, eignen sich für diese Art der Oberflächenbeschichtung. Bei den elektrolytischen Prozessen wird das zu beschichtende Material in eine Lösung des Beschichtungsmaterials gegeben. Durch Anlegen eines äußeren Stromes lagert sich  
15 das Beschichtungsmaterial am zu beschichtenden Material ab.

Stromlose Beschichtungsverfahren in Lösung, beispielsweise reduktive, laufen ohne Anwendung einer äußeren Stromquelle ab. Eine derartige Metallabscheidung unter Zugabe von Reduktionsmitteln zum Elektrolyt basiert auf der Oxidation des Reduktionsmittels unter Abgabe von Elektronen, die zu einer  
20 Reduktion der Metallionen führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht bei Schmuck im Hinblick auf Ästhetik und Design sehr viele Gestaltungsmöglichkeiten. Die Kupferpatina kann elektrolytisch prinzipiell auf jedes leitfähige Material aufgebracht werden, beispielsweise auf Messing oder auch auf elektrisch leitfähige  
25 Kunststoffe. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Schmucksteinfassungen eingesetzt, die aus Messing oder einer messinghaltigen Legierung gefertigt sind, da sich Messing aus verarbeitungstechnischen Gründen besonders gut eignet. Messing lässt sich gut beschichten und ist mechanisch gut bearbeitbar. Messing und alle weiteren hier angeführten Metalle werden in der dem Fachmann bekannten Reinheit verwendet.

30 Soll eine Schmucksteinfassung aus Zinkdruckguss verkupfert werden, wird vorteilhafter Weise zuerst mit einem cyanidischen Kupferelektrolyten vorverkupfert. Die dabei entstandene, meist dünne Kupferschicht wird anschließend mit einem sauren Kupferelektrolyten verstärkt. Die Vorverkupferung ist notwendig, da es auf Grund des niedrigen pH-Wertes eines sauren Kupferelektrolyten nicht  
35 möglich ist, Zinkdruckgussteile direkt zu beschichten. Das Zink würde sich auflösen. Schmucksteinfassungen aus Messing können dagegen direkt mit einem sauren Kupferelektrolyten beschichtet werden.

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Kupferschicht bevorzugt elektrolytisch  
40 abgeschieden. Mit elektrolytischen Prozessen lässt sich die Kupferschicht gezielt abscheiden. Die

Dicke der abgeschiedenen Kupferschicht beträgt vorzugsweise 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5 bis 100  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 10 bis 50  $\mu\text{m}$ . Eine Mindestschichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  ist notwendig, da durch weitere Verfahrensschritte Material abgetragen wird. Eine Schichtdicke von mehr als 200  $\mu\text{m}$  ist wenig vorteilhaft, da keine zusätzlichen Vorteile damit verbunden sind.

5

**Schritt c):**

Die verkupferten Teile behandelt man in Verfahrensschritt c) mit einer Mischung aus Säure und Kupfersalzlösung oder Base und Kupfersalzlösung. Erfindungsgemäß bevorzugt wird als Säure Salpetersäure oder Essigsäure verwendet. Als Kupfersalz wird bevorzugt Kupfernitrat verwendet. Bei Verwendung von Salpetersäure und Kupfernitrat ergibt sich das beste Haftungsvermögen, weshalb diese Kombination besonders bevorzugt ist. Alternativ dazu kann auch die verkupferte Schmucksteinfassung zuerst mit der Säure bzw. Base und anschließend mit der Kupfersalzlösung behandelt werden. Die Verwendung der Mischung aus Säure bzw. Base und Kupfersalzlösung hat den Vorteil, dass zwei Verfahrensschritte in einem abgewickelt werden können. Alternativ zu Salpetersäure kann auch eine Base, bevorzugt Ammoniak, verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Kombination aus Ammoniak und Kupfersulfat. Die verkupferte Schmucksteinfassung verfärbt sich mit einer Lösung aus Ammoniak und Kupfersulfat bläulich und mit einer Lösung aus Essigsäure und Kupferacetat grünlich.

20

**Schritt d):**

In Schritt d) des Verfahrens wird die Schmucksteinfassung thermisch nachbehandelt. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die thermische Nachbehandlung bei Temperaturen im Bereich von 50°C – 190°C durchgeführt. Die thermische Nachbehandlung hat sich für die gewünschte Farbänderung als vorteilhaft erwiesen. Bei Temperaturen über 190°C verfärbt sich die Schmucksteinfassung in Richtung schwarz, was aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist.

25

**Schritt e):**

30

Die abgekühlte Schmucksteinfassung wird optional nochmals mit einer Kupfersalzlösung behandelt. Als Kupfersalz eignet sich erfindungsgemäß Kupfernitrat, Cu (II) acetat oder Kupfersulfat. Danach wird die Schmucksteinfassung im Temperaturbereich von 50°C – 190°C thermisch nachbehandelt. Der Verfahrensschritt e) kann in beliebiger Wiederholung ausgeführt werden und dient der Verstärkung des Kupferpatina-Effektes.

35

**Schritt f):**

In Schritt f) des Verfahrens wird auf die Schmucksteinfassung ein Schutzlack aufgebracht. Der Schutzlack verhindert, dass die Metallteile nicht mit dem Schweiß der Haut reagieren und verbessert

40

auch die Beständigkeit der Metallschichten. Unter Lack wird erfindungsgemäß ein flüssiger oder auch pulverförmiger Beschichtungsstoff verstanden, der dünn auf Gegenstände aufgetragen wird und durch chemische oder physikalische Vorgänge, beispielsweise Verdampfen des Lösungsmittels, zu einer durchgehenden, festen Schicht aufgebaut wird. Lacke enthalten häufig Bindemittel, Füllstoffe, Pigmente, Lösungsmittel, Harze und/oder Acrylate und Additive, wie Biozide. Erfindungsgemäß  
5 geeignet sind beispielsweise Acryllacke, Epoxidharzlacke oder Polyurethanlacke.

Acryllacke werden auf Basis von Acrylharzen hergestellt. Acrylharze sind Kunstharze und gelten als besonders haltbar. Acrylharze basieren auf Polymerisaten oder Copolymerisaten der Acrylsäure oder  
10 Methacrylsäure und deren Estern. Sie werden oft mit anderen ungesättigten Monomeren, wie Styrol oder Acrylnitril, copolymerisiert. Acryllacke werden entweder in Lösungsmitteln gelöst oder in Wasser dispergiert und auf die beschichtete Schmucksteinfassung aufgetragen. Acryllacke haben eine hohe Witterungsbeständigkeit und sind UV-beständig und sind daher erfindungsgemäß besonders gut  
15 geeignet.

Epoxidharzlacke enthalten häufig die beiden Komponenten Epoxidharz und Härter. Epoxidharze sind Polyaddukte aus Epichlorhydrin mit Bisphenol-Derivaten, beispielsweise A, F oder S. Diese werden mit einem Härter vernetzt. Üblicherweise werden erst kurz vor der Verarbeitung die beiden  
20 Komponenten Epoxidharz und Härter gemischt. Epoxidharzlacke zeichnen sich durch eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit aus, sind aber bezüglich UV-Beständigkeit nicht optimal.

Für Polyurethanlacke ist die Urethan-Gruppe charakteristisch. Sie sind als Ein- und Mehrkomponentenlacke im Handel, beispielsweise ist beim Einkomponentenlack der Härter bereits mit dem Stammlack vermischt, und beim Zweikomponentenlack sind Härter und Stammlack getrennt.  
25 Polyurethanlacke sind besonders hart, abriebfest und beständig gegen Wasser, Öle und Chemikalien.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird als Schutzlack ein Polyurethanlack verwendet. Polyurethanlacke haben gute Haftungseigenschaften und sind widerstandsfähig. Zweikomponenten-Polyurethan-Acrylharz-Lacke haben sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, insbesondere die Produkte  
30 DE 4259x der Firma Hesse und Lignal, da sie nach DIN 53160 speichel- und schweißbeständig sind. Sie können ohne thermische Nachbehandlung aufgebracht werden und sind lichtecht.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung sind Schmucksteinfassungen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind. Die bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens  
35 führen zu erfindungsgemäß bevorzugten Produkten.

## Allgemeine Verfahrensbeschreibung

- In Verfahrensschritt a) wird die Schmucksteinfassung optional gereinigt bzw. entfettet. Zur Entfettung von Messingteilen eignet sich besonders die kathodische, alkalisch elektrolytische Entfettung. Bei dieser Entfettung enthält die elektrolytische Lösung beispielsweise Natronlauge und Tenside. Die Entfettung wird während einer Dauer von mindestens 1 Minute, einer Temperatur von 35°C – 55°C und einer Stromdichte von mindesten 3 A/dm<sup>2</sup> beispielsweise mit dem Mittel 1018 der Firma IWG-Plating Wien ausgeführt.
- Um von der Messingoberfläche Oxidschichten zu entfernen, hat sich die Behandlung der Schmucksteinfassung mit 5 – 15 %iger Schwefelsäure (Gew.-%) als vorteilhaft erwiesen. Die Schmucksteinfassung wird ca. 1 Minute in die erfindungsgemäße Schwefelsäure getaucht. Danach wird die Schmucksteinfassung mit deionisiertem Wasser gereinigt. Unzureichende Reinigung kann sowohl die Elektrolyte als auch die Qualität der Kupferschicht schädigen.
- In Verfahrensschritt b) wird die Schmucksteinfassung elektrolytisch mit Kupfer beschichtet. Als Elektrolyt kann beispielsweise Cupracid® 210 der Firma Atotech verwendet werden. Beim Verkupfern der Metallteile wird besonders bevorzugt eine Kupferschichtdicke von 10 – 50 µm abgeschieden.
- Die Schmucksteinfassung wird in Schritt c) des Verfahrens mit einer wässrigen Lösung aus Säure oder Base und Kupfersalz behandelt, indem sie beispielsweise in die wässrige Lösung aus Säure oder Base und Kupfersalz eingetaucht wird. Für die Behandlung von Messing hat sich wegen guter Haftungseigenschaften Salpetersäure (ca. 0,1 - 1 mol/l) und Kupfernitrat (ca. 3 – 7 mol/l) erwiesen. Die Schmucksteinfassung wird üblicherweise ca. 30 Sekunden mit der wässrigen Lösung aus Salpetersäure und Kupfernitrat behandelt oder mit der wässrigen Lösung aus Essigsäure (ca. 3 - 5 Gew.-%) und Cu (II) acetat (ca. 0,5 - 1 mol/l). Eine weitere Alternative ist eine wässrige Lösung von Cu (II) SO<sub>4</sub> (ca. 0,1 – 0,3 mol/l) und Ammoniak (ca. 0,02 – 0,04 mol/l).
- Säure bzw. Base und Kupfersalz müssen nicht in einer Lösung verwendet werden. Die Schmucksteinfassung kann auch zuerst mit der Säure bzw. Base und dann in einem weiteren Schritt mit dem Kupfersalz behandelt werden. Die Verwendung der Säure bzw. Base und Kupfersalz in einer Lösung hat den Vorteil, dass zwei Verfahrensschritte in einem abgewickelt werden können.
- Nach Einwirkung der Säure bzw. Base und dem Kupfersalz wird die Schmucksteinfassung bei ca. 20°C – 30°C getrocknet und in Verfahrensschritt d) thermisch mit einem Heißluftgebläse im Bereich von 50°C – 190°C nachbehandelt.
- Die abgekühlte Schmucksteinfassung wird optional mit deionisiertem Wasser gereinigt und danach in Verfahrensschritt e) nochmals mit einer wässrigen Kupfersalzlösung behandelt, indem die Fassung eingetaucht wird. Als Kupfersalz eignet sich erfindungsgemäß Kupfernitrat, Cu (II) acetat oder

Kupfersulfat. Vorteilhaft für die Haftung hat sich insbesondere eine wässrige Kupfernitratlösung mit einer Konzentration von 1 – 7 mol/l, bevorzugt 1 – 3,5 mol/l erwiesen. Danach wird die Schmucksteinfassung abermals bei ca. 20°C - 30°C getrocknet und thermisch nachbehandelt. Für die thermische Nachbehandlung wird die Schmucksteinfassung abermals mit einem Heißluftgebläse im Bereich von 50°C – 190°C getrocknet. Der Verfahrensschritt e) kann beliebig oft wiederholt werden.

Auf die abgekühlte Schmucksteinfassung wird in Schritt f) ein Schutzlack aufgebracht, um beispielsweise die Reaktion von Hautschweiß mit der Schmucksteinfassung zu verhindern. Als Schutzlack kann Acryllack, Epoxidharzlack, zum Beispiel Duralit® 1516-754 S der Firma Rohm und Haas oder auch Polyurethanlack verwendet werden. Als vorteilhaft hat sich ein Zweikomponenten-Polyurethan-Acrylharz-Lack, zum Beispiel DE 42597-0040 der Firma Hesse & Lignal, erwiesen.

**Erfindungsgemäßes Beispiel (Fig. 1)**

Eine Schmucksteinfassung aus Messing wurde in folgender Weise mit einer Kupferpatina beschichtet.

- 5 Die Schmucksteinfassung aus der Legierung FRMSBR der Firma AGS Alpha Guss Metalle und Legierungen GmbH Pforzheim wurde elektrolytisch mit dem Mittel 1018 der Firma IWG-Plating Wien 5 Minuten lang, bei einer Temperatur von 45°C und einer Stromdichte von 5 A/dm<sup>2</sup> entfettet. Danach wurden die entfetteten Messingteile mit deionisiertem Wasser gewaschen.
- 10 Zur Entfernung von Oxidschichten wurde die Schmucksteinfassung aus Messing ca. 1 Minute in eine 10%-ige Schwefelsäure (Gew.-%) getaucht. Danach wurde die Schmucksteinfassung erneut mit deionisiertem Wasser gewaschen.

- Anschließend wurde die Schmucksteinfassung aus Messing noch nass in ein Kupferbad getaucht und  
15 in dem Glanzkupferbad Cupracid® 210 der Firma Atotech bei 25°C und einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup> ca. 20 Minuten beschichtet.

- Die verkupferte Schmucksteinfassung wurde ca. 20 Sekunden in eine wässrige Lösung von Salpetersäure (1 mol/l) und Kupfernitrat (7 mol/l) getaucht und anschließend ca. 20 Minuten bei  
20 ca. 25°C getrocknet. Daraufhin wurde die Fassung mit einem Heißluftgebläse und einer Temperatur von ca. 180°C thermisch nachbehandelt.

- Die abgekühlte Schmucksteinfassung wurde wiederum mit deionisiertem Wasser gewaschen und danach ca. 20 Sekunden in eine wässrige Kupfernitrat-Lösung (3 mol/l) getaucht. Anschließend wurde  
25 die Schmucksteinfassung ca. 20 Minuten bei ca. 25°C getrocknet und anschließend mit einem Heißluftgebläse bei ca. 180°C thermisch nachbehandelt.

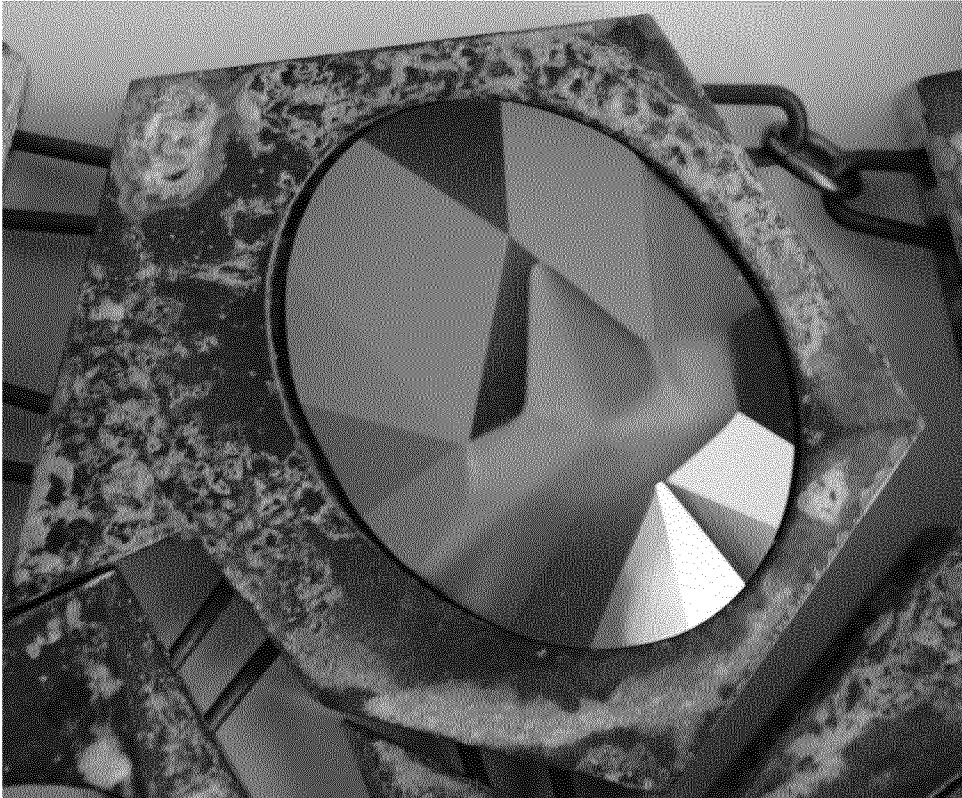
- Die abgekühlte Schmucksteinfassung wurde mit dem Schutzlack beschichtet, indem sie in den Zweikomponenten-Polyurethan-Acrylharz-Lack DE 42597-0040 der Firma Hesse & Lignal getaucht  
30 und bei ca. 25°C für eine Dauer von ca. 14 Stunden getrocknet wurde.

**Ansprüche****Schmucksteinfassung mit Kupferpatina**

- 5 1. Ein Verfahren zur Beschichtung einer Schmucksteinfassung, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
- 10 a) optionales Reinigen der Oberfläche der Schmucksteinfassung,  
b) Aufbringen einer Kupferschicht auf die Schmucksteinfassung,  
c) Behandeln der verkupferten Schmucksteinfassung mit  
c1) einer sauren oder basischen Kupfersalz-Lösung oder  
c2) mit einer Säure oder einer Base und nachfolgend mit einer Kupfersalz-Lösung,  
d) thermische Nachbehandlung der verkupferten Teile,  
e) optionale Nachbehandlung mit einer Kupfersalzlösung sowie thermische Nachbehandlung  
15 in beliebiger Wiederholung beider Schritte,  
f) Aufbringen eines Schutzlacks.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmucksteinfassung aus Messing oder einer messinghaltigen Legierung gefertigt ist.
- 25 3. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferschicht elektrolytisch abgeschieden wird.
- 30 4. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Kupferschicht 5 – 200 µm beträgt, vorzugsweise 5 – 100 µm und besonders bevorzugt 10 – 50 µm.
- 35 5. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure Salpetersäure verwendet wird.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure Essigsäure verwendet wird.

7. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Ammoniak verwendet wird.
- 5 8. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Kupfersalz Kupfernitrat verwendet wird.
- 10 9. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Nachbehandlung bei Temperaturen im Bereich von 50°C – 190°C durchgeführt wird.
- 15 10. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schutzlack ein Polyurethanlack ist.
11. Schmucksteinfassung, erhältlich durch ein Verfahren gemäß wenigstens einem der vorherigen Ansprüche.

20



5

Fig. 1: erfindungsgemäße Schmucksteinfassung mit Schmuckstein

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2015/065270

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C25D7/00 C25D5/48 C25D5/50 C23C22/52 C23C22/63  
 C23C22/82  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C25D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 167 444 A (RISIS PRIVATE LIMITED) 29 May 1986 (1986-05-29)	11
Y	abstract page 1, line 88 - page 2, line 12 page 2, lines 51-54, 86-93	1-6,8-10
X	US 6 212 745 B1 (PIERRE WILLIAM [FR] ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10)	11
	abstract figure 8 column 1, lines 12-15, 27-34 column 3, lines 11-15	
X	US 3 497 401 A (HANSON CHARLES KEITH ET AL) 24 February 1970 (1970-02-24)	11
Y	abstract examples 1-4 claim 1 column 2, lines 41-51	1-6,8-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  25 February 2016	Date of mailing of the international search report  23/05/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Lange, Ronny

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2015/065270

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see the supplemental sheet

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see annex

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

PCT/ISA/210

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2167444	A	29-05-1986	GB 2167444 A
			SG 59488 G
			29-05-1986
			16-06-1989
-----			
US 6212745	B1	10-04-2001	AT 202458 T
			CN 1237093 A
			DE 69705418 D1
			DE 69705418 T2
			EP 0930835 A1
			ES 2159881 T3
			FR 2754152 A1
			GR 3036697 T3
			IL 129369 A
			PT 930835 E
			US 6212745 B1
			WO 9815202 A1
			15-07-2001
			01-12-1999
			02-08-2001
			29-05-2002
			28-07-1999
			16-10-2001
			10-04-1998
			31-12-2001
			13-09-2001
			28-12-2001
			10-04-2001
			16-04-1998
-----			
US 3497401	A	24-02-1970	NONE
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2015/065270

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C25D7/00 C25D5/48 C25D5/50 C23C22/52 C23C22/63  
 C23C22/82  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C25D C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 167 444 A (RISIS PRIVATE LIMITED) 29. Mai 1986 (1986-05-29)	11
Y	Zusammenfassung Seite 1, Zeile 88 - Seite 2, Zeile 12 Seite 2, Zeilen 51-54, 86-93	1-6,8-10
X	US 6 212 745 B1 (PIERRE WILLIAM [FR] ET AL) 10. April 2001 (2001-04-10) Zusammenfassung Abbildung 8 Spalte 1, Zeilen 12-15, 27-34 Spalte 3, Zeilen 11-15	11
X	US 3 497 401 A (HANSON CHARLES KEITH ET AL) 24. Februar 1970 (1970-02-24)	11
Y	Zusammenfassung Beispiele 1-4 Anspruch 1 Spalte 2, Zeilen 41-51	1-6,8-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "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)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "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
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. Februar 2016	23/05/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Lange, Ronny
--	---

**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

**Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:  
see annex

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 5, 6(vollständig); 1-4, 8-11(teilweise)

Erfindung I betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer Schmucksteinfassung, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte: a) optionales Reinigen der Oberfläche der Schmucksteinfassung, b) Aufbringen einer Kupferschicht auf die Schmucksteinfassung, c) Behandeln der verkupferten Schmucksteinfassung mit c1) einer sauren Kupfersalz-Lösung oder c2) mit einer Säure und nachfolgend mit einer Kupfersalz-Lösung, d) thermische Nachbehandlung der verkupferten Teile, e) optionale Nachbehandlung mit einer Kupfersalzlösung sowie thermische Nachbehandlung in beliebiger Wiederholung beider Schritte, f) Aufbringen eines Schutzlacks.

---

2. Ansprüche: 7(vollständig); 1-4, 8-11(teilweise)

Erfindung II betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer Schmucksteinfassung, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte: a) optionales Reinigen der Oberfläche der Schmucksteinfassung, b) Aufbringen einer Kupferschicht auf die Schmucksteinfassung, c) Behandeln der verkupferten Schmucksteinfassung mit c1) einer basischen Kupfersalz-Lösung oder c2) mit einer Base und nachfolgend mit einer Kupfersalz-Lösung, d) thermische Nachbehandlung der verkupferten Teile, e) optionale Nachbehandlung mit einer Kupfersalzlösung sowie thermische Nachbehandlung in beliebiger Wiederholung beider Schritte, f) Aufbringen eines Schutzlacks.

---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/065270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2167444	A	29-05-1986	GB 2167444 A 29-05-1986
			SG 59488 G 16-06-1989
-----			
US 6212745	B1	10-04-2001	AT 202458 T 15-07-2001
			CN 1237093 A 01-12-1999
			DE 69705418 D1 02-08-2001
			DE 69705418 T2 29-05-2002
			EP 0930835 A1 28-07-1999
			ES 2159881 T3 16-10-2001
			FR 2754152 A1 10-04-1998
			GR 3036697 T3 31-12-2001
			IL 129369 A 13-09-2001
			PT 930835 E 28-12-2001
			US 6212745 B1 10-04-2001
			WO 9815202 A1 16-04-1998
-----			
US 3497401	A	24-02-1970	KEINE
-----			