

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

|                              |               |                |                  |           |
|------------------------------|---------------|----------------|------------------|-----------|
| (21) Anmeldenummer:          | GM 50023/2017 | (51) Int. Cl.: | <b>C25C 7/02</b> | (2006.01) |
| (22) Anmeldetag:             | 19.06.2012    |                | <b>C25C 7/08</b> | (2006.01) |
| (24) Beginn der Schutzdauer: | 15.04.2018    |                | <b>C25C 1/00</b> | (2006.01) |
| (45) Veröffentlicht am:      | 15.04.2018    |                |                  |           |

(60) Abzweigung aus EP 12802588.9

(30) Priorität:  
23.06.2011 FI 20110000210 beansprucht.

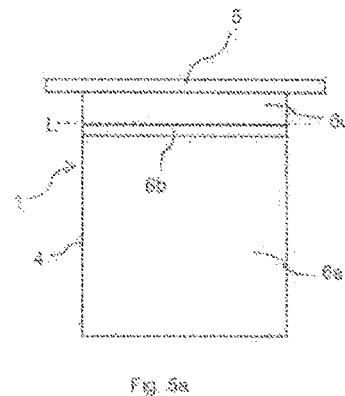
(56) Entgegenhaltungen:  
US 2006201586 A1  
US 2010078319 A1  
WO 0017419 A1  
CA 2677018 A1

(73) Gebrauchsmusterinhaber:  
Outotec Oyj  
02230 Espoo (FI)

(74) Vertreter:  
Wildhack & Jellinek Patentanwälte OG  
1030 Wien (AT)

(54) **Permanentkathode und Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Permanentkathode**

(57) Die Erfindung betrifft eine Permanentkathode (1), die als Elektrode bei der Elektrogewinnung von Metallen zu verwenden ist und die eine Permanentkathodenplatte (4) einschließt, die zumindest teilweise aus Stahl besteht, und die die Möglichkeit der elektrochemischen Abscheidung von Metall aus einer elektrolytischen Lösung auf ihre Oberfläche (6) bereitstellt, wobei die Abmessungen der Korngrenzen (7) an der Oberfläche (6) der Permanentkathodenplatte (4) so eingerichtet sind, dass sie für die Anhaftung von abgeschiedenem Metall an der Oberfläche und das Abziehen von Metall von der Oberfläche zumindest in einem Teil der Oberfläche, der in Kontakt mit dem Elektrolyten steht, geeignet sind. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Behandeln der Oberfläche einer Permanentkathode.



## Beschreibung

### PERMANENTKATHODE UND VERFAHREN ZUM BEHANDLN DER OBERFLÄCHE EINER PERMANENTKATHODE

#### GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Permanentkathode, die in den unabhängigen Ansprüchen definiert ist, zur Verwendung in der elektrolytischen Rückgewinnung und der Elektrogewinnung von Metallen. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Behandeln einer der Oberfläche einer Permanentkathodenplatte.

#### HINTEGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Wenn die Herstellung reinen Metalls wie etwa Kupfer beabsichtigt ist, werden hydrometallurgische Verfahren wie die elektrolytische Raffinierung oder Rückgewinnung verwendet. Bei der elektrolytischen Raffinierung werden unreine Kupferanoden elektrochemisch aufgelöst und das aus ihnen gelöste Kupfer wird an die Kathode reduziert. Bei der elektrolytischen Rückgewinnung wird das Kupfer direkt aus der elektrolytischen Lösung reduziert, die typischerweise eine Kupfersulfatlösung ist. Die Rate des Abscheidens des Metalls wie beispielsweise Kupfer an den Kathodenoberflächen hängt hauptsächlich von der verwendeten Stromdichte ab. Die in dem Prozess verwendeten Kathoden können Ausgangsbleche aus dem zu reduzierenden Metall sein oder Permanentkathoden aus Stahl zu Beispiel. Ein Übergang zur Verwendung von Permanentkathoden ist seit langer Zeit ein vorherrschender Trend in elektrolytischen Anlagen und in der Praxis basieren alle neuen Kupferelektrolyseprozesse auf dieser Technologie. Eine Permanentkathode an sich besteht aus einer Kathodenplatte und einer daran angebrachten Aufhängungsstange, mit deren Hilfe die Kathode im elektrolytischen Bad aufgehängt wird. Das Kupfer kann mechanisch von der Kathodenplatte der Permanentkathode gezogen werden, und die Permanentkathoden können wiederverwendet werden. Permanentkathoden können sowohl bei der elektrolytischen Raffinierung als auch bei der Rückgewinnung von Metallen verwendet werden. Die bloße Korrosionsbeständigkeit der als Permanentkathodenplatte in dem Elektrolyten verwendeten Stahlgüte reicht nicht aus, um zu garantieren, dass die von der Kathode geforderten Eigenschaften erfüllt werden. Den Adhäsionseigenschaften der Oberfläche der Kathodenplatten muss erhebliche Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Oberflächeneigenschaften einer Permanentkathodenplatte müssen geeignet sein, so dass sich das Abscheidemetall während des elektrolytischen Prozesses nicht spontan von der Oberfläche abschält, sondern ausreichend anhaftet, dass aber auch nicht das Entfernen des abgeschiedenen Metalls mit Hilfe von zum Beispiel einer Abziehmaschine verhindert wird. Die wichtigsten Eigenschaften, die bei einer Permanentkathodenplatte erforderlich sind, schließen Korrosionsbeständigkeit, Geradheit und Oberflächeneigenschaften in Bezug auf die Adhäsion und Entfernbareit der Abscheidung ein.

**[0003]** Ein Verfahren nach dem Stand der Technik ist die Herstellung von Permanentkathodenplatten aus Edelstahl. Edelstahl ist eine Legierung auf Eisenbasis, die mehr als 10,5 % Chrom und weniger als 1,2 % Kohlenstoff enthält. Das Chrom bildet eine dünne Oxidschicht auf der Stahloberfläche, die als passiver Film bekannt ist, der die Korrosionsbeständigkeit des Stahls erheblich verbessert. Andere Legierungselemente können ebenfalls verwendet werden, um die Eigenschaften des passiven Films und damit die Korrosionsbeständigkeit zu beeinflussen. Zum Beispiel verbessert Molybdän die Dauerhaftigkeit des passiven Films gegen durch Chloride verursachten Rostfraß, bei dem der passive Film lokal beschädigt wird. Legierungselemente werden außerdem verwendet, um andere Eigenschaften zu beeinflussen, zum Beispiel mechanische Eigenschaften und Fertigungseigenschaften wie beispielsweise Schweißbarkeit.

**[0004]** Edelstähle werden weithin in Anwendungen verwendet, die eine gute Korrosionsbeständigkeit erfordern, wie beispielsweise in der verarbeitenden Industrie, der chemischen Industrie und der Zellstoff- und Papierindustrie. Aufgrund des großen Nutzungsumfangs werden Edel-

stähle gewöhnlich durch Heißwalzen hergestellt. Danach wird die Walzablagerung von der Stahloberfläche entfernt. Zum Herstellen von dünneren Platten mit strikteren Dickentoleranzen wird Kaltwalzen verwendet. Die Verarbeitung nach dem Kaltwalzen hängt von der gewünschten Oberflächenqualität ab. Der Standard SFS-EN 10088-2 definiert zum Beispiel, dass eine Oberfläche des Typs 2B kaltgewalzt, wärmebehandelt, gebeizt und leicht kaltnachgewalzt werden muss. 2B beschreibt somit den Fertigungsweg des Materials und legt damit die Oberflächeneigenschaften nur auf einer sehr allgemeinen Ebene fest, wobei die grundlegenden Parameter die Oberflächenglätte und der Glanz sind.

**[0005]** Zur Beschreibung von Oberflächen wird typischerweise Oberflächenrauigkeit verwendet. Für die Definition der Oberflächenrauigkeit gibt es unzählige verschiedene Möglichkeiten, zum Beispiel bezieht sich der weithin verwendete  $R_a$ -Index die mittlere Abweichung der Oberflächenrauigkeit. Er befasst sich jedoch überhaupt nicht mit dem Oberflächenprofil - ob die Oberflächenrauigkeit durch Erhöhungen oder Vertiefungen gebildet wird. Mit anderen Worten können Oberflächen sehr verschiedener Qualitäten exakt den gleichen  $R_a$ -Index haben. Dies ist in den Figuren 1a, 1b und 1c veranschaulicht.

**[0006]** Gemäß der Patentveröffentlichung US 7807028 B2 wird vorgeschlagen, dass eine Permanentkathodenplatte aus einer Legierung hergestellt werden kann, die teilweise aus Duplexstahl besteht. Eine Duplexgüte eines Stahls bezeichnet einen Stahl, der 30 % bis 70 % Austenit enthält, wobei der Rest von ferritischer Struktur ist. Die gewünschte Struktur kann durch entsprechende Legierung erzeugt werden. Gemäß der Veröffentlichung ist die Rauigkeit der Kathodenplattenoberfläche ein entscheidender Faktor für das Anhaften der Metallabscheidung. Die Veröffentlichung präsentiert außerdem Strukturen, die auf der Kathodenplattenoberfläche hergestellt werden sollen, um das Anhaften der Metallabscheidung zu gewährleisten. Derartige Strukturen schließen zum Beispiel verschiedene Arten von Löchern, Rillen und Vorsprüngen ein.

**[0007]** Gemäß der Patentveröffentlichung US 7807029 B2 wird vorgeschlagen, dass eine Permanentkathodenplatte aus Stahl der Güte 304 hergestellt wird. Die Güte ist ein universeller Edelstahl mit einer Zusammensetzung, die der Güte, die als säurefester Stahl bekannt ist, und einer Austenitstruktur sehr nahe kommt. Gemäß dieser Veröffentlichung ist die Rauigkeit der Kathodenplattenoberfläche ein entscheidender Faktor für das Anhaften der Metallabscheidung, und außerdem präsentiert diese Veröffentlichung Strukturen, die auf der Kathodenplattenoberfläche hergestellt werden sollen, um das Anhaften der Metallabscheidung zu gewährleisten. es wird ferner vorgeschlagen, dass der Stahl mit einem 2B-Finish gefertigt wird, um eine angemessene Adhäsion der Metallabscheidung zu erreichen.

**[0008]** Eine optimale Oberfläche ist typischerweise anhand von Parametern wie beispielsweise dem Oberflächenrauigkeitsparameter  $R_a$  definiert. Eine Möglichkeit zum Beschreiben einer Oberfläche mit einem bestimmten Finish ist der AISI 316 2B, der eine bestimmte Güte von Stahl beschreibt, der leicht kaltnachgewalzt wird. Der charakteristische Fertigungsweg erzeugt eine glatte, halbgänzende, aber nicht spiegelnde Oberfläche. Die Veröffentlichung US 7807028 B2 schlägt den Parameter 2B für das Finish der Kathodenoberfläche vor, was bedeutet, dass die Oberfläche mit Verfahren einschließlich Kaltwalzen, Wärmebehandlung und Beizen bearbeitet wurde. Die Materialbearbeitung und die Bearbeitungsparameter werden verwendet, um die Eigenschaften der endgültigen Oberfläche zu beeinflussen. Jedoch können die vorstehend genannten Möglichkeiten zur Definition der Oberfläche nicht als ausreichend zum Bestimmen einer optimalen Oberfläche für eine Permanentkathode betrachtet werden.

**[0009]** Bei der Elektroabscheidung steifer Metalle wie beispielsweise Nickel auf einer Permanentkathode ergeben sich mehrere Probleme. Die Anhaftung an der Kathodenplatte sollte sehr stark sein, da die Metallabscheidung leicht beginnt, sich von der Platte abzuschälen. Wenn andererseits die Anhaftung zu stark ist, ist es schwierig, die Abscheidung abzuziehen, da es fast unmöglich ist, ein Messer zwischen die Abscheidung und die Kathodenplatte einzuführen.

## AUFGABE DER ERFINDUNG

**[0010]** Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine neue Art von Permanentkathode zur elektrolytischen Aufreinigung und Rückgewinnung von Metall zu präsentieren, mit verwendbaren Eigenschaften und Präferenz gegenüber dem Stand der Technik. Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, die Parameter des Oberflächenfinishes für eine optimale Permanentkathodenplatte zu definieren, unter Berücksichtigung der vorstehend genannten Probleme bei der Verwendung von Permanentkathoden.

**[0011]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine verbesserte Permanentkathode zur Elektroabscheidung steifer Metalle bereitzustellen.

## KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die grundlegenden Eigenschaften der Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Ansprüchen.

**[0013]** Die Erfindung betrifft eine Permanentkathode, die als Elektrode bei der Elektrogewinnung von Metallen zu verwenden ist und die eine Permanentkathodenplatte einschließt, die zumindest teilweise aus Stahl besteht, und die die Möglichkeit der elektrochemischen Abscheidung von Metall aus einer elektrolytischen Lösung auf ihre Oberfläche bereitstellt. Die Korngrößenabmessungen der Oberfläche der Permanentkathodenplatte wurden so eingerichtet, dass sie für die Adhäsion von abgeschiedenem Metall auf der Oberfläche und das Abziehen von Metall von der Oberfläche zumindest auf einem Teil der Oberfläche, der sich in Kontakt mit dem Elektrolyten befindet, geeignet sind.

**[0014]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die Größe der Körner in der Permanentkathodenplatte 1 bis 40 Mikrometer, gemessen mit der Line-Intercept-Methode. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die durchschnittliche Korngrößenbreite  $W$  in der Permanentkathodenplatte 1 bis 3 Mikrometer. Die durchschnittliche Korngrözentiefe  $d$  in der Permanentkathodenplatte beträgt weniger als 1 Mikrometer. Gemäß der Erfindung kann eine optimale Permanentkathode erzeugt werden, indem die Korngrözeneigenschaften der Oberfläche der Permanentkathodenplatte beeinflusst werden.

**[0015]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Permanentkathodenplatte zumindest teilweise ferritischer Stahl. Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist die Permanentkathodenplatte zumindest teilweise Austenitstahl. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Permanentkathodenplatte zumindest teilweise Duplexstahl. Die Oberflächeneigenschaften des Materials der Permanentkathodenplatte gemäß der Erfindung machen es möglich, verschiedene Stahlgüten für die Elektrogewinnung von Metallen zu verwenden.

**[0016]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die Permanentkathodenplatte einen Oberflächenbereich, der mit starken Anhaftungseigenschaften versehen ist, und einen Oberflächenbereich, der mit schwachen Anhaftungseigenschaften versehen ist, wobei die Anhaftungseigenschaften von den Abmessungen der Korngrößen in dem Oberflächenbereich abhängen. Vorzugsweise bildet der Oberflächenbereich mit schwachen Anhaftungseigenschaften einen Teil der Oberfläche, die in Kontakt mit dem Elektrolyten steht, und dieser Oberflächenbereich befindet sich an einem Punkt, an dem das Abziehen von Metallabscheidung beginnen soll.

**[0017]** Die Erfindung betrifft außerdem eine Anordnung, die zur Elektrogewinnung von Metallen verwendet werden soll, wobei die Anordnung ein elektrolytisches Bad aus einer elektrolytischen Lösung enthält, in dem Anoden und Permanentkathoden abwechselnd angeordnet sind, und die Permanentkathoden in dem Bad durch ein Halterungselement gehalten werden, wobei die Permanentkathode gemäß der Erfindung somit ein Teil der Anordnung ist.

**[0018]** Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Behandeln der Oberfläche einer Permanentkathodenplatte, wobei die Permanentkathodenplatte zumindest teilweise aus einer Stahlplatte gebildet ist. Gemäß dem Verfahren werden die Korngrößen der Oberfläche der Permanentkathodenplatte zumindest an einem Teil der Oberfläche, der in Kontakt mit dem

Elektrolyten steht, chemisch oder elektrochemisch behandelt, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften für die Anhaftung von abgeschiedenem Metall auf der Oberfläche und das Abziehen von Metall von der Oberfläche zu erzielen.

**[0019]** Gemäß einem charakteristischen Merkmal der Erfindung wird die Oberfläche der Permanentkathodenplatte behandelt, bis die gewünschte Trennkraft erreicht ist, zum Beispiel zur Ätzen der Oberfläche der Permanentkathodenplatte.

**[0020]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden unterschiedliche Bereiche der Oberfläche der Permanentkathodenplatte, die in Kontakt mit dem Elektrolyten stehen, unterschiedlich behandelt, um einen Bereich mit starker Anhaftung und einen Bereich mit schwacher Anhaftung zu erzeugen. Vorzugsweise wird der Bereich mit schwacher Anhaftung an einem Teil der Kathodenplattenoberfläche erzeugt, wo das Abziehen der Metallabscheidung beginnen soll.

#### LISTE DER FIGUREN

**[0021]** Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen ausführlicher beschrieben. Es zeigen:

**[0022]** Figuren 1a, 1b und 1c die Rauigkeit einer Oberfläche einer Permanentkathodenplatte,

**[0023]** Figur 2 eine Anordnung gemäß der Erfindung,

**[0024]** Figur 3a eine Permanentkathode,

**[0025]** Figur 3b die Oberfläche der Permanentkathode,

**[0026]** Figur 4 die Oberfläche eines Probestücks von einer Permanentkathodenplatte,

**[0027]** Figuren 5a und 5b Permanentkathoden mit Bereichen mit unterschiedlichen Anhaftungseigenschaften,

**[0028]** Figur 6 das Abziehen einer Abscheidung von der Permanentkathode,

**[0029]** Figur 7 den bevorzugten Bruchpfad zwischen der Abscheidung und der Kathodenplatte.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0030]** Die Figuren 1a, 1b und 1c veranschaulichen unterschiedliche Versionen der Oberflächenrauigkeit der Kathodenplatte 4 in einer Permanentkathode 1. Die Figuren 1a, 1b und 1c weisen den gleichen  $R_a$ -Index auf, der die Oberflächenrauigkeit beschreibt, auch wenn sie bei näherer Betrachtung unterschiedlich aussehen, wie es in den Figuren schematisch veranschaulicht ist. Gemäß der Erfindung reicht der bloße Oberflächenrauigkeitsindex nicht aus, um eine ausreichend optimale Permanentkathodenoberfläche zu erzielen.

**[0031]** Die Permanentkathode 1 gemäß der Erfindung ist in Figur 2 in ihrer Betriebsumgebung veranschaulicht. Die Permanentkathode ist für die Verwendung bei der Elektrogewinnung von Metallen vorgesehen. In diesem Fall wird die Permanentkathode in einer elektrolytischen Lösung in dem elektrolytischen Bad 3 abwechselnd mit Anoden 2 über die gesamte Länge des Bades platziert und das gewünschte Metall wird aus der elektrolytischen Lösung auf die Oberfläche der Kathodenplatte 4 in den Permanentkathoden 1 abgeschieden. Die Permanentkathodenplatte 4 wird mit Hilfe eines Halterungselements 5 in dem Bad gehalten.

**[0032]** Der Stand der Technik hat Permanentkathoden beschrieben, bei denen die Oberflächenrauigkeit einen entscheidenden Faktor für die Anhaftung der Metallabscheidung darstellt. Neben der Oberflächenrauigkeit, die durch den Fertigungsprozess bewirkt wird, weist die Metalloberfläche auch Korngrenzen auf, die eine entscheidende Rolle bei der Anhaftung von Kupfer an der Oberfläche spielen. Festes Metall weist eine kristalline Struktur auf, was bedeutet, dass die Atome dicht in einer regelmäßigen Anordnung gepackt sind und sich diese Anordnung über eine lange Strecke im Vergleich zum Abstand zwischen den Atomen erstreckt. Diese Kristalle werden zusammen als Körner bezeichnet. Die Körner bilden unregelmäßige Volumen-

bereiche, da ihr Wachstum durch benachbarte Körner begrenzt wird, die gleichzeitig wachsen. Bei mehrkörnigem Metall ist jedes Korn über seine Oberfläche an der Korngrenze eng mit seinen benachbarten Körnern verbunden. Die Korngrenze ist ein Bereich mit hoher Oberflächenenergie, in dem das sich abscheidende Kupfer hauptsächlich nukleiert. Daher muss der Anzahl und den Eigenschaften der Korngrenzen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

**[0033]** Korngrenzen sind mit einem optischen oder einem Rasterelektronenmikroskop zu sehen, doch eine Untersuchung der Abmessungen der Korngrenzen erfordert ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM). Ein AFM weist eine scharfe Sonde auf, die mit einem flexiblen Halterungsarm verbunden ist. Wenn die Sonde auf der Oberfläche des zu untersuchenden Probestücks bewegt wird, werden Interaktionen zwischen der Oberfläche und der Sonde als Beugungen des Halterungsarms registriert. Die Beugung kann mit einem Laserstrahl gemessen werden, was die Erzeugung eines dreidimensionalen Abbildes des Oberflächenprofils der Probe gestattet. Ein AFM kann zum Messen der Abmessungen, Tiefe und Breite, der Korngrenze verwendet werden. Die Breite und Tiefe von Korngrenzen variieren von Natur aus in einem gewissen Umfang. Diese Variierung kann als normale Abweichung dargestellt werden, was eine statistische Verarbeitung der Abmessung gestattet.

**[0034]** Die Korngröße eines Materials kann auf verschiedene Art und Weise definiert werden. Eines der Verfahren ist das Line-Intercept-Verfahren (Metals Handbook, Desk Edition, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1998 pp. 1405-1409), bei dem die Korngröße  $1$

$$1 = 1/N_L$$

beträgt, wobei  $N_L$  die Anzahl der Korngrenzen, geteilt durch die Messdistanz, ist. Gemäß der Formel ist die Korngröße umgekehrt proportional zur Anzahl von Korngrenzen pro Längeneinheit.

**[0035]** Die Figuren 3 a und 3b veranschaulichen die Oberfläche 6 einer Permanentkathodenplatte 4 in einer Permanentkathode 1 gemäß der Erfindung und die schematische Zeichnung zeigt die Breite  $W$  und die Tiefe  $d$  der Korngrenze zwischen Körnern 8 in der Oberfläche. Die Korngrenzenbreite kann aus einem Abbild geschätzt werden, das mit Hilfe eines optischen Mikroskops oder eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen wurde, oder sie kann aus AFM-Ergebnissen gemessen werden. Gemäß der Erfindung wird zumindest ein Teil der Oberfläche der Permanentkathodenplatte 6, der in Kontakt mit dem Elektrolyten ist, behandelt. Die Korngrenzen 7 zwischen den Körnern 8 in der Oberfläche der Permanentkathodenplatte 6 werden so behandelt, dass sie für die Anhaftung von abgeschiedenem Metall auf die Oberfläche und für das Abziehen von Metall davon geeignet sind. Eine optimale Oberfläche für das Aufwachsen von Metall kann gemäß der Erfindung erzielt werden. Gemäß der Erfindung werden die Abmessungen von Korngrenzen 7 in der Oberfläche 6 modifiziert, um eine optimale Permanentkathodenoberfläche zu erzielen. Die Korngröße von Körnern 8 in der Oberfläche 6 einer optimalen Permanentkathodenplatte 4, gemessen anhand des Line-Intercept-Verfahrens, beträgt 1 bis 40 Mikrometer; die durchschnittliche Korngrenzenbreite  $W$  beträgt 1 bis 3 Mikrometer und die durchschnittliche Korngrenzentiefe  $d$  beträgt weniger als 1 Mikrometer. Eine Permanentkathodenplatte gemäß der Erfindung kann zum Beispiel aus Austenitstahl hergestellt werden. Gemäß der Erfindung wird die Oberfläche der Permanentkathodenplatte zum Beispiel durch Elektroätzen behandelt, bis die gewünschte Trennkraft erreicht ist. Die Trennkraft stellt die Trennbarkeit des abgeschiedenen Materials von der Oberfläche dar. Wenn die Trennkraft zu klein ist, wird die Metallabscheidung sich von selbst von der Oberfläche der Permanentkathodenplatte abziehen, während eine übermäßig große Trennkraft es schwierig macht, die Metallabscheidung von der Oberfläche der Permanentkathodenplatte abzu ziehen.

**[0036]** Da die vollständige Abscheidung von steifem Metall eine starke Anhaftung an der Kathodenoberfläche benötigt, um das Abschälen oder Selbst-Abziehen zu verhindern, macht diese auch den Beginn des Abziehens schwieriger. es kann schwierig sein, ein Messer zwischen die Kathodenplatte und die Abscheidung einzuführen, um die Abscheidung von der Platte abzu ziehen. Das Biegen der Platte ist wegen der Steifheit der Metallabscheidung möglicherweise unmöglich. Dieses Problem kann gelöst werden, indem ein Bereich mit geringerer Anhaftung nahe

dem Elektrolytpegel angeordnet wird, d. h. nahe der Höhe, an der die Abscheidung beginnt. Dieser Bereich mit schwacher Anhaftung lässt sich leicht abziehen und ergibt einen guten Startpunkt zum Abziehen der Abscheidung. Zwei oder mehr Bereiche mit unterschiedlichen Anhaftungseigenschaften können problemlos gefertigt werden, zum Beispiel durch Ätzen eines Bereichs und Nicht-Ätzen eines anderen Bereichs.

**[0037]** Figur 5a veranschaulicht eine Permanentkathode, die mit drei Oberflächenbereichen 6a, 6b und 6c mit unterschiedlichen Anhaftungseigenschaften versehen ist. Linie L zeigt die Höhe der elektrolytischen Lösung an, wenn die Permanentkathodenplatte 4 in ein elektrolytisches Bad eingetaucht ist. Der Hauptteil der Kathodenplattenoberfläche, Bereich 6a, wird derart geätzt, dass die gewünschten relative Abmessungen der Korngrenzen erzielt werden, um die Anhaftung von Metallabscheidung auf der Permanentkathodenplatte 4 zu verbessern. Der Teil der Permanentkathodenplatte 4 oberhalb der Elektrolythöhe L, Bereich 6c, kann nicht-geätzt oder leicht geätzt sein. Zwischen dem stärker geätzten Bereich 6a und dem nicht-geätzten oder leicht geätzten Bereich 6c, unterhalb der Elektrolythöhe L, befindet sich ein dritter Bereich 6b, der nicht-geätzt oder so geätzt ist, dass die Korngrenzenabmessungen nur eine schwache Anhaftung bewirken. Die Anhaftungseigenschaften der zwei nicht-geätzten oder leicht geätzten Bereiche 6b und 6c können ähnlich oder unterschiedlich sein. Es ist wichtig, dass die Permanentkathodenplatte 4 mindestens einen Bereich 6a mit starker Anhaftung und mindestens einen Bereich 6b mit schwacher Anhaftung aufweist, wobei der Bereich 6b mit schwacher Anhaftung zumindest teilweise unterhalb der Elektrolythöhe L liegt.

**[0038]** Figur 5b zeigt eine alternative Ausführungsform, bei der Bereich 6b mit schwacher Anhaftung im mittleren Bereich der Breite der Kathodenplatte 4 liegt und die Ränder des Bereichs unterhalb der Elektrolythöhe L einen Teil eines stärker geätzten Bereichs 6a bilden.

**[0039]** Die Ausführungsformen der Figuren 5a und 5b machen es einfach, das Abziehen zu beginnen, wenn der Hauptteil 6a der Permanentkathodenplatte 4 eine starke Abscheidungsanhaftung aufweist. Im Fall von Kupfer kann das Abziehen leicht begonnen werden, indem die Permanentkathodenplatte 4 gebogen wird, um die Anhaftung der Abscheidung auf der Platte zu lösen. Wenn jedoch Nickel als dicke Abscheidung unter Verwendung sogenannter Vollabscheidungs-Permanentkathoden abgeschieden wird, kann das Biegen der Permanentkathodenplatte 4 schwierig sein, da Nickel ein steifes Metall ist, das sich nicht leicht verformt.

**[0040]** Gute Anhaftungseigenschaften werden vorzugsweise durch Ätzen zumindest eines Teils der Kathodenplatte 4 erzielt. In den Ausführungsform der Figuren 5a und 5b wird der Teil 6b der Kathodenplatte 4, der direkt unterhalb der Elektrolythöhe L liegt, nicht geätzt oder nur leicht geätzt, um einen Bereich 6b mit viel schwächeren Anhaftungseigenschaften als der Hauptteil 6a der Kathodenplatte 4 zu erhalten. Die Fertigung dieser Art von Permanentkathodenplatte 4 ist im Grunde einfach. Die Bereiche 6b, 6c, die nicht geätzt werden sollen, werden zum Beispiel durch ein Klebeband abgedeckt oder noch einfacher wird die Platte nur bis einer bestimmten Tiefe in ein ätzendes Lösemittel eingetaucht.

**[0041]** Figur 6 veranschaulicht die Funktionsweise einer Permanentkathodenplatte 4 gemäß Figur 5a. In der Praxis befinden sich auf beiden Seiten der Kathodenplatte 4 Metallabscheidungen 11, doch der Einfachheit halber ist in Figur 6 nur eine Metallabscheidung 11 gezeigt.

**[0042]** Das Abziehen der Metallabscheidung 11 von der Permanentkathodenplatte 4 wird gestartet, indem ein Messer 10 oder Keil einer Abziehmaschine zwischen die Permanentkathodenplatte 4 und die Metallabscheidung 11 geschoben wird. Der Hauptteil der Metallabscheidung 11 haftet mit starker Anhaftung an der Oberfläche 6a der Kathodenplatte 4. Im oberen Teil der Metallabscheidung 11 befindet sich eine Abscheidung 11b mit nur einer schwachen Anhaftung an die Oberfläche 6b der Kathodenplatte 4. Demzufolge ist es in diesem Bereich leicht, das Messer 10 zwischen die Metallabscheidung 10b und die Platte 4 zu schieben. Dies ergibt einen guten Startpunkt zum Abziehen der Metallabscheidung 11.

**[0043]** Das Prinzip hinter der Funktionsweise des Startpunkts für das Abziehen kann theoretisch mit grundlegender Bruchmechanik erklärt werden. Die Kraft, die zum Erzeugen eines

Bruchs, d. h. zum Entfernen des abgeschiedenen Metalls 11 von der Permanentkathodenoberfläche 6a, 6b, erforderlich ist, kann näherungsweise mit folgender Formel dargestellt werden:

$$F = \frac{K_1}{1.12\sqrt{\pi a}} A$$

wobei F die erforderliche Kraft ist, A die abziehende Fläche ist,  $K_1$  der Spannungsintensitätsfaktor ist und a die anfängliche Rissgröße ist.

**[0044]** Wenn die anfängliche Rissgröße a sehr klein ist, wird die Kraft F infolgedessen sehr hoch. Wenn im Gegensatz dazu der Wert von a erhöht wird, zum Beispiel durch Erzeugen eines oben beschriebenen Startpunktes für das Abziehen, kann die Kraft F erheblich reduziert werden.

**[0045]** Figur 7 veranschaulicht die Selbstausrichtung des bevorzugten Bruchweges 13 in die Grenzfläche zwischen der Metallabscheidung 11 und der Permanentkathodenplatte 4, wenn bei Vorhandensein von kleinen Fehlern 12 am oberen Ende der Abscheidung 11 abgezogen wird. Da die Grenzfläche zwischen der Metallabscheidung 11 und der Kathodenplatte 4 der schwächste Punkt ist, wird der Bruch vorzugsweise entlang der Grenzfläche eintreten, selbst wenn die Ränder 12 der Metallabscheidung 11 „federartig“ wären, wie in Figur 7 dargestellt.

**[0046]** Im Folgenden wird die Erfindung mit Hilfe von Beispielen veranschaulicht.

**[0047]** Beispiel 1

**[0048]** Die verwendeten Permanentkathodenplatten wiesen Materialien mit unterschiedlichen Korngreneigenschaften auf. Die Materialien waren: AISI 316L (EN 1.4404) im Lieferzustand 2B (Probe 1), AISI 316L (EN 1.4404) stark geätzt (Probe 2), LDX 2101 (EN 1.4162) im Lieferzustand 2E (Probe 3) ja AISI 444 (EN 1.4521) 2B mit zwei verschiedenen Ätzgraden (Proben 4 und 5). Das Material AISI 316L wurde geätzt, um die Korngrenzen zu vergrößern, und das Material AISI 444 wurde geätzt, um die Korngrenzen zu öffnen. Das verwendete Ätzverfahren war elektrolytisches Ätzen. Von den Materialien der Permanentkathodenplatten wurden kleine Proben abgeschnitten und einer AFM-Prüfung unterzogen, um die Korngrenzenabmessungen der Materialien zu bestimmen. Die gemessenen Abmessungen sind in Tabelle 1 dargestellt. In der Tabelle bezieht sich W auf die Korngrenzenbreite und d bezieht sich auf die Korngrenzentiefe.

**[0049]** Tabelle 1. Durchschnittliche Korngrenzenabmessungen in den Materialien der Permanentkathodenplatten.

| Proben-<br>nr. | Material der<br>Permanentkathodenplatte | Korngrenzenabmessungen |            |     |     |
|----------------|-----------------------------------------|------------------------|------------|-----|-----|
|                |                                         | W/ $\mu$ m             | d/ $\mu$ m | W/d | d/W |
| 1              | AISI 316L 2B                            | 2,2                    | 0,5        | 4,2 | 0,2 |
| 2              | AISI 316L 2B, geätzt                    | 4,1                    | 1,4        | 2,8 | 0,4 |
| 3              | LDX 2101 2E                             | 2,8                    | 0,7        | 3,7 | 0,3 |
| 4              | 444 2B, geätzt                          | 1,5                    | 0,4        | 3,7 | 0,3 |
| 5              | 444 2B, geätzt                          | 2,2                    | 1,1        | 2,1 | 0,5 |

**[0050]** Elektrolyseversuche im Labormaßstab wurden durchgeführt, um Kupfer auf diese ausgewählten Permanentkathodenplattenoberflächen abzuscheiden. Die Permanentkathodenoberfläche wurde mit einer perforierten Kunststoffplatte abgedeckt, so dass es möglich war, in einem Elektrolyseversuch insgesamt vier Kupferscheiben mit 20 mm Durchmesser auf jede Permanentkathode abzuscheiden. Die in den Versuchen verwendete Anode war eine Platte, die aus Kupferkathodenblech ausgeschnitten wurde. Der Abstand zwischen den Kathoden- und Ano-

denoberflächen betrug 30 mm. Nach der Abscheidung wurden die Kupferscheiben von der Permanentkathodenplatte mit Hilfe einer speziellen Abziehvorrichtung getrennt, die die zur Trennung erforderliche Kraft messen konnte.

**[0051]** Die Elektrolyseausrüstung bestand aus einer 3-Liter-Elektrolysezelle und einem 5-Liter-Umwälztank. Der Elektrolyt wurde aus dem Umwälztank in die elektrolytische Zelle gepumpt, von wo sie durch Überfließen in den Umwälztank zurückkehrte, bei einer Lösungsumwälzrate von 7 Litern pro Minute. Der Umwälztank war mit einer Heizvorrichtung und einem Rührwerk ausgestattet.

**[0052]** Der für die Versuche verwendete Elektrolyt bestand aus Kupfersulfat und Schwefelsäure und enthielt 50 g/l Kupfer und 150 g/l Schwefelsäure. Auch Salzsäure wurde dem Elektrolyten zugesetzt, so dass der Elektrolyt einen Chloridgehalt von 50 mg/l aufwies. Knochenleim und Thioharnstoff wurden als Zusatzstoffe verwendet und kontinuierlich als wässrige Lösung in den Umwälztank gespeist. Die Elektrolyttemperatur in der elektrolytischen Zelle wurde durch Regulieren der Elektrolyttemperatur im Umwälztank bei 65 °C gehalten. Die Stromdichte der Kathode in den Versuchen betrug 30 mA/cm<sup>2</sup>, was gut der Stromdichte entspricht, die in der Elektrolyse im großtechnischen Maßstab verwendet wird. Die Elektrolysedauer betrug in jedem Versuch 20 Stunden. Nach der Elektrolyse wurde die Maskierplatte von der Permanentkathode entfernt und die Kupferscheiben wurden nach einer festen Zeitspanne nach Ende des Versuchs von der Permanentkathode getrennt. Die zur Trennung erforderliche Kraft wurde gemessen und die Kräfte sind in Tabelle 2 als Relativkräfte dargestellt, wobei AISI 316L im Lieferzustand 2B als Bezugspunkt diente. Die Wahl des Bezugspunktes basiert auf der Tatsache, dass ein derartiges Permanentkathodenmaterial im Allgemeinen in Kupferelektrolyseanlagen verwendet wird.

**[0053]** Auf Basis der Versuchsergebnisse ist die Höhe der Trennkraft eindeutig abhängig von den Korngrenzenabmessungen des Permanentkathodenmaterials. Das Ätzen kann verwendet werden, um die Korngrenzen der Materialien sowohl in Breite- als auch in Tieferichtung weiter zu öffnen. Das Duplexmaterial LDX 2101 wurde vor den Versuchen gar nicht behandelt, und auch die auf diesem Material gemessene Trennkraft ist größer als die an dem Bezugsmaterial gemessene Trennkraft.

**[0054]** Tabelle 2. Trennkräfte, die an verschiedenen Permanentkathodenmaterialien gemessen wurden

| Proben-nr. | Material der Permanentkathodenplatte | Relative Trennkraft |
|------------|--------------------------------------|---------------------|
| 1          | AISI 316L 2B                         | 1,0                 |
| 2          | AISI 316L 2B, geätzt                 | 3,9                 |
| 3          | LDX 2101 2E                          | 1,8                 |
| 4          | 444 2B, geätzt                       | 0,8                 |
| 5          | 444 2B, geätzt                       | 2,5                 |

**[0055]** Ein Vergleich der gemessenen Trennkräfte mit den in der AFM-Analyse gemessenen Korngrenzenabmessungen (Tabelle 1) zeugt, dass je breiter und tiefer die Korngrenzen, desto größere Trennkraft ist erforderlich. Insbesondere die Beziehung zwischen der Breite und der Tiefe der Korngrenzen hat eine erhebliche Wirkung auf die erforderliche Trennkraft.

**[0056]** Die Oberflächenrauigkeit ( $R_a$ -Indexe) der für die Trennversuche gewählten Permanentkathodenmaterialien wurde ebenfalls gemessen und die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Ätzbehandlung neben anderen Dingen die Oberflächenrauigkeit in gewissem Maß verändert hat. in einem Vergleich der Oberflächenrauigkeiten

und der Messergebnisse aus den Trennversuchen ist jedoch keine klare Korrelation zu erkennen. Der Oberflächenrauigkeitsindex misst nicht die Korngrenzenabmessungen. Daher kann der Rauigkeitsindex allein nicht als ausreichendes Kriterium zum Erreichen der gewünschten Anhaftung und Trennkraft betrachtet werden.

**[0057]** Tabelle 3.  $R_a$ -Indexe der Materialien der Permanentkathodenplatten.

| Proben-nr. | Material der Permanentkathodenplatte | Oberflächenrauigkeit, $R_a/\mu\text{m}$ |
|------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1          | AISI 316L 2B                         | 0,2                                     |
| 2          | AISI 316L 2B, geätzt                 | 0,8                                     |
| 3          | LDX 2101 2E                          | 2,8                                     |
| 4          | 444 2B, geätzt                       | 0,1                                     |
| 5          | 444 2B, geätzt                       | 0,8                                     |

**[0058]** Des Weiteren wurden die durchschnittlichen Korngrößen der verschiedenen Permanentkathodenmaterialien mit Hilfe eines Mikroskops und des Line-Intercept- Verfahrens gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

**[0059]** Tabelle 4. Korngrößen der Materialien der Permanentkathodenplatten.

| Proben-nr. | Material der Permanentkathodenplatte | Korngröße/ $\mu\text{m}$ |
|------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 1          | AISI 316L 2B                         | 16                       |
| 2          | AISI 316L 2B, geätzt                 | 24                       |
| 3          | LDX 2101 2E                          | 8                        |
| 4          | 444 2B, geätzt                       | 19                       |
| 5          | 444 2B, geätzt                       | 22                       |

**[0060]** Beispiel 2

**[0061]** Als die Permanentkathoden bei der großtechnischen Kupferelektrolyse getestet wurden, trat unmittelbar nach dem Anfahren ein Phänomen auf, das Selbst-Abschälung genannt wird. Das bedeutet, dass das auf der Permanentkathodenoberfläche abgeschiedenen Kupfer sich spontan von der Oberfläche der Permanentkathodenplatte abschält, entweder während des Abscheidungsprozesses oder wenn die Permanentkathode aus dem elektrolytischen Bad gehoben wird. Das Phänomen verursacht natürlich Probleme in einer elektrolytischen Anlage und derartige Permanentkathoden können nicht verwendet werden. Ein Probestück wurde von der selbst-ablösenden Permanentkathode (Material AISI 316L) zwecks Analyse seiner Oberfläche abgeschnitten. Die Oberflächenstruktur der Permanentkathodenplatte ist in Figur 4 als Abbild von einem Rasterelektronenmikroskop dargestellt.

**[0062]** Die Oberflächenstruktur der Permanentkathodenplatte zeigt sofort auf, dass sich die Korngrenzen des Materials während des Beizens zu sehr geöffnet haben und keine angemessene Anhaftungsfläche für Kupfer mehr vorhanden ist. Der Lieferzustand der Permanentkathodenplatte lautete 2B und gemäß Messungen variierte der  $R_a$ -Index ihrer Oberfläche zwischen

0,4 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Die Korngrenzenbreite der Probe, gemessen anhand eines Abbildes von einem Rasterelektronenmikroskop, betrug 8 bis 10  $\mu\text{m}$ .

**[0063]** Das Auftreten des Selbst-Abschälens an der Kathode zeigt, dass der Lieferzustand und die Oberflächenrauigkeitsindexe einer Permanentkathodenplatte keine ausreichenden Kriterien für eine korrekte Funktionsweise der Platte bei der Kupferelektrolyse sind, sondern dass die Korngrenzenabmessungen gesteuert werden müssen.

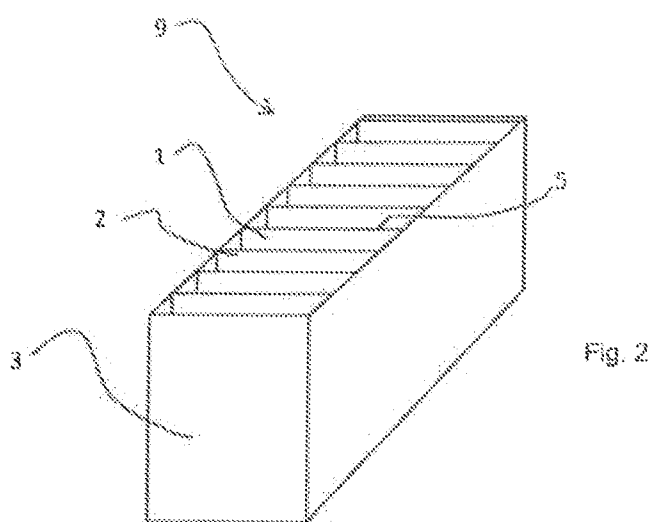
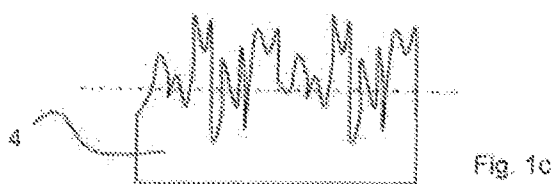
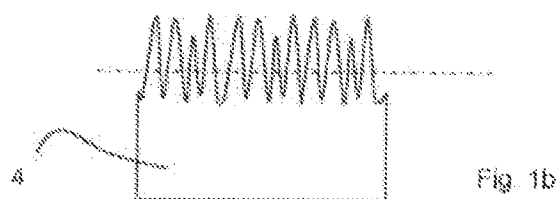
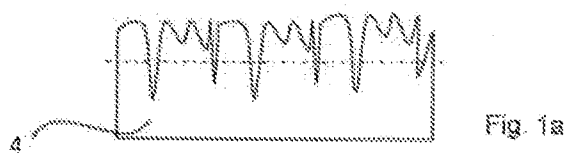
**[0064]** Für Fachleute ist es offensichtlich, dass mit dem Fortschritt der Technologie der Grundgedanke der Erfindung auf verschiedene Art und Weise umgesetzt werden kann. Somit sind die Erfindung und ihre Ausführungsformen nicht auf die beschriebenen Beispiele beschränkt, sondern können im innerhalb des Geltungsumfangs der Ansprüche variieren.

## Ansprüche

1. Permanentkathode (1), zur Verwendung als Elektrode bei der Elektrogewinnung von Metallen, die eine Permanentkathodenplatte (4) umfasst, die zumindest teilweise aus Stahl besteht, und die die Möglichkeit der elektrochemischen Abscheidung von Metall aus einer elektrolytischen Lösung auf ihre Oberfläche (6, 6a, 6b) bereitstellt, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Permanentkathodenplatte (4) einen Oberflächenbereich (6a) umfasst, der starke Anhaftungseigenschaften aufweist und der in Kontakt mit dem Elektrolyten steht und der geätzt ist, **dadurch**, dass die Permanentkathodenplatte (4) einen Oberflächenbereich (6b) umfasst, der schwache Anhaftungseigenschaften aufweist und der in Kontakt mit dem Elektrolyten steht und nicht geätzt ist, **dadurch**, dass die Abmessungen auf der Oberfläche (6) der Permanentkathodenplatte (4) bei der Oberfläche (6a), die starke Anhaftungseigenschaften und die in Kontakt mit dem Elektrolyten steht und geätzt ist, folgende sind:
  - (i) die Korngröße (l) der Körner (8), gemessen mit der Formel
$$l = 1/N_L$$
wobei  $N_L$  die Anzahl der Korngrenzen (7), geteilt durch die Messdistanz, ist, beträgt 1 bis 40 Mikrometer,
  - (ii) die durchschnittliche Korngrenzenbreite (W) der Permanentkathodenplatte, gemessen mit einem Rasterkraftmikroskop, beträgt 1 bis 3 Mikrometer, und
  - (iii) die durchschnittliche Korngrenzentiefe (d) der Permanentkathodenplatte, gemessen mit einem Rasterkraftmikroskop, beträgt weniger als 1 Mikrometer,und dadurch, dass der Oberflächenbereich (6b), der schwache Anhaftungseigenschaften aufweist und der in Kontakt mit dem Elektrolyten steht und nicht geätzt ist, an einem Punkt liegt, an dem das Abziehen der Metallabscheidung (11) beginnen soll.
2. Permanentkathode nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Permanentkathodenplatte (4) zumindest teilweise ferritischer Stahl ist.
3. Permanentkathode nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Permanentkathodenplatte (4) zumindest teilweise Austenitstahl ist.
4. Permanentkathode nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Permanentkathodenplatte (4) zumindest teilweise Duplexstahl ist.
5. Anordnung (9), die zur Elektrogewinnung von Metallen verwendet werden soll und die ein elektrolytisches Bad (3) einschließt, das eine elektrolytische Lösung enthält und in dem Anoden (2) und Permanentkathoden abwechselnd angeordnet sind, wobei die Permanentkathoden in dem Bad durch ein Halterungselement (5) gehalten werden, **gekennzeichnet dadurch**, dass die Anordnung eine Permanentkathode (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 einschließt.

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

1/4



2/4

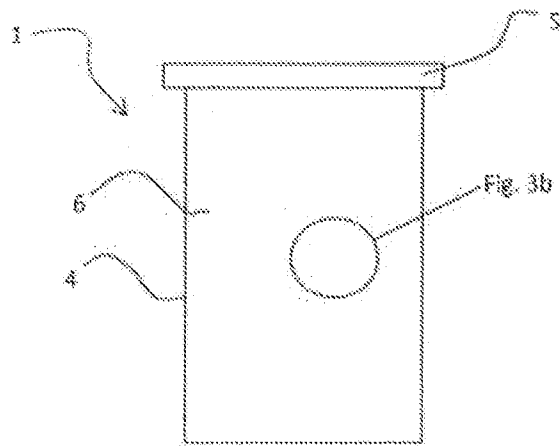


Fig. 3a

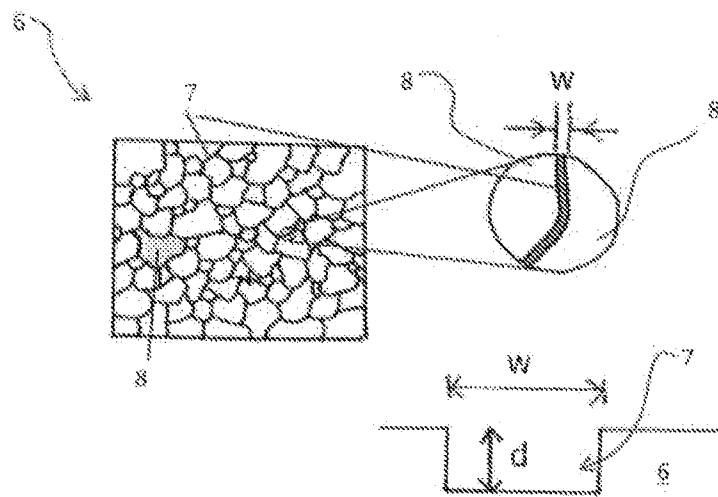


Fig. 3b

3/4

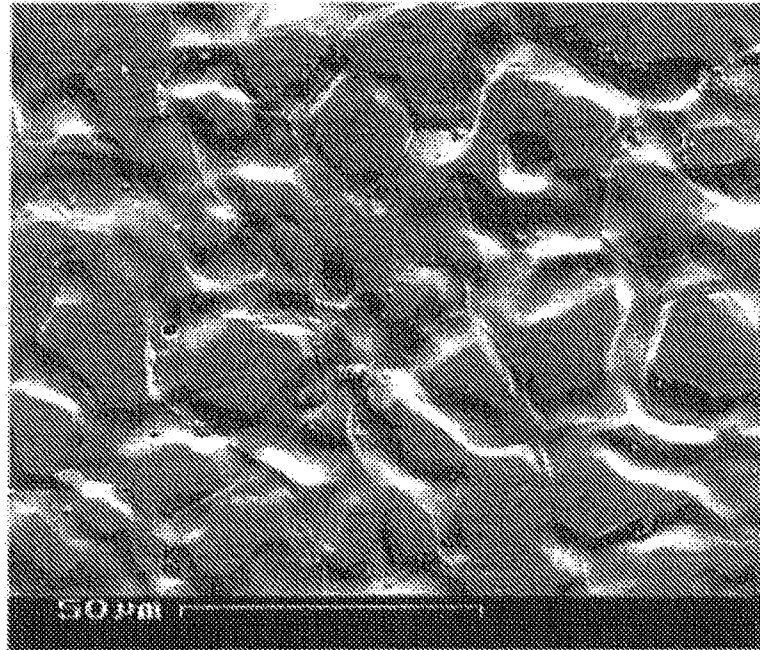


Fig. 4

4/4

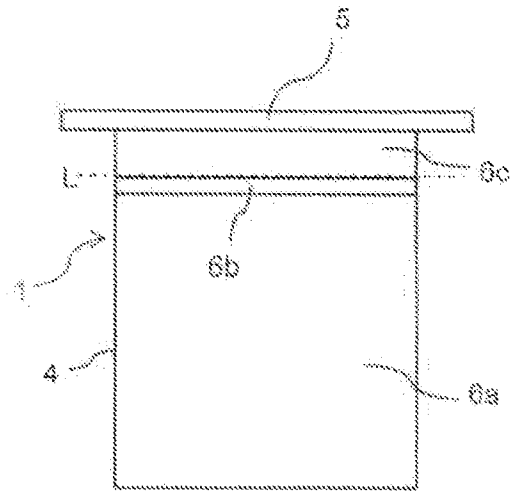


Fig. 5a

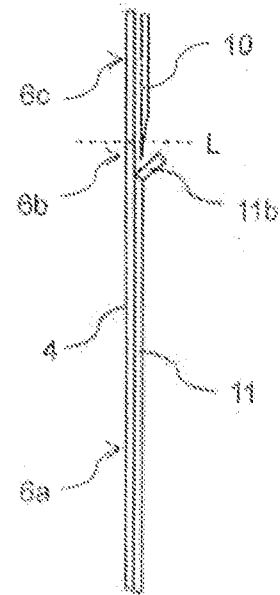


Fig. 6

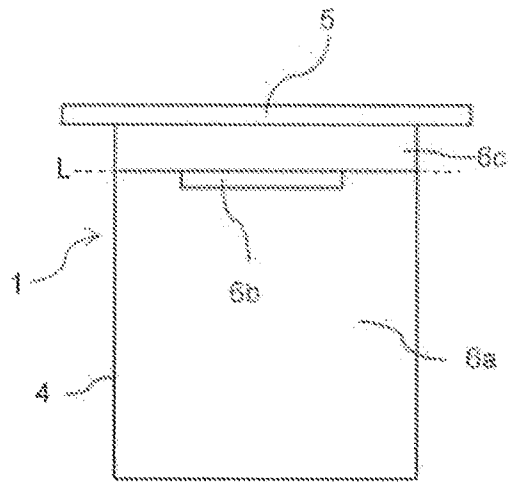


Fig. 5b

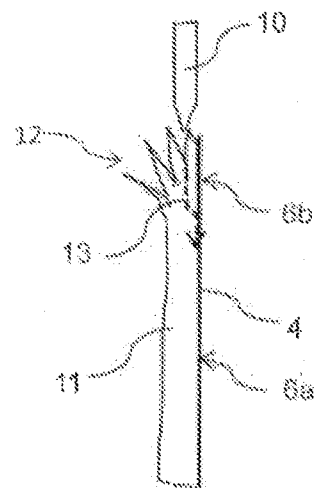


Fig. 7

## Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:

C25C 7/02 (2006.01); C25C 7/08 (2006.01); C25C 1/00 (2006.01)

## Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:

C25C 7/02 (2016.05); C25C 7/08 (2013.01); C25C 7/08 (2013.01)

## Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

C25C

## Konsultierte Online-Datenbank:

WPIAP, EPODOC, PAJ, PATDEW, Espacenet, combi

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **10.02.2017** eingereichten Ansprüchen **1-5** erstellt.

| Kategorie <sup>1)</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung:<br>Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungs-<br>datum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich | Betreffend<br>Anspruch |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| A                       | US 2006201586 A1 (WEBB WAYNE K ) 14. September 2006<br>(14.09.2006)<br>ganzes Dokument                                                                                   | 1-5                    |
| A                       | US 2010078319 A1 (PALMU LAURI ) 01. April 2010 (01.04.2010)<br>Ganzes Dokument                                                                                           | 1-5                    |
| A                       | WO 0017419 A1 (OUTOKUMPU OY ) 30. März 2000 (30.03.2000)<br>Anspruch 1, Zusammenfassung                                                                                  | 1-5                    |
| A                       | CA 2677018 A1 (OUTOTEC OYJ ) 21. August 2008 (21.08.2008)<br>Ansprüche 1 und 11, Figur 1                                                                                 | 1-5                    |

Datum der Beendigung der Recherche:  
29.08.2017

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

STEPANOVSKY Martin

<sup>1)</sup> Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.