

(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

7. November 2013 (07.11.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/164165 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 3/06 (2006.01) C23C 28/02 (2006.01)

C25D 3/08 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)

C25D 5/12 (2006.01) C25D 3/58 (2006.01)

C25D 5/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/057441

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. April 2013 (10.04.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102012008544.3 2. Mai 2012 (02.05.2012) DE

(71) Anmelder: UMICORE GALVANOTECHNIK GMBH  
[DE/DE]; Klarenbergstrasse 53-79, 73525 Schwaebisch-  
Gmuend (DE).

(72) Erfinder: WIRTH, Guenter; Pfarrer-Thimm-Weg 10,  
73560 Boebingen (DE). WIESER, Benjamin;  
Sonnenbergstrasse 2, 73433 Aalen (DE). NEUHAUS,  
Silvia; Am Remswasen 38, 73527 Schwaebisch Gmuend  
(DE). HUNKE, Norbert; Kirschblutenweg 21, 58640  
Iserlohn (DE). LEYENDECKER, Klaus;  
Bernhardusstrasse 7, 73557 Mutlangen (DE).

(74) Anwalt: RETZOW, Stefan; Umicore AG & Co. KG,  
Patente, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang  
(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, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: MULTI-LAYER SURFACE COATING HAVING CHROME COVER LAYER WITHOUT NICKEL LAYER

(54) Bezeichnung : MEHRSCHICHTIGE OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG MIT CHROMDECKSCHICHT OHNE  
NICKELSCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a composite material and to a corresponding method for producing said composite material.  
In particular, the present invention relates to composite materials that have a specific sequence of metals as a surface coating. Said  
materials are particularly suitable for use in the field of plumbing.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung ist auf einen Verbundwerkstoff und ein entsprechendes Verfahren zur  
Herstellung dieses Verbundwerkstoffes gerichtet. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbundwerkstoffe,  
welche eine bestimmte Abfolge von Metallen als Oberflächenbeschichtung aufweisen. Diese eignen sich besonders für den Einsatz  
im Sanitärbereich.



WO 2013/164165 A1

## MEHRSCHICHTIGE OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG MIT CHROMDECKSCHICHT OHNE NICKELSCHICHT

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verbundwerkstoff und ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung dieses Verbundwerkstoffes gerichtet. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbundwerkstoffe, welche eine bestimmte Abfolge von Metallen als Oberflächenbeschichtung aufweisen. Diese eignen sich besonders für den Einsatz im Sanitärbereich.

Gerade im Sanitärbereich werden heutzutage Verbundwerkstoffe aus Kunststoff oder Metall eingesetzt, welche eine ausreichend korrosionsbeständige Oberflächenbeschichtung aufweisen müssen und darüber hinaus dekorativ ansprechend aussehen sollten. Als eine Oberflächenbeschichtung, welche sich in diesem Bereich seit längerer Zeit schon durchgesetzt hat, ist die Beschichtung von Verbundwerkstoffen mit Chrom anzusehen. Häufig werden hier unter der äußeren Chromschicht besondere die Beständigkeit, das Aussehen oder die Haftung verbessernde Unterschichten insbesondere aus Nickel verwendet (EP 1918425; EP 1826296; DE 102005041375; EP2048265; Gaida et al., Technologie der Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, 1. Auflage, S. 214).

Seit 2001 ist der Verkauf von Gebrauchsgütern, die mit nickelhaltigen Veredelungslegierungen überzogen sind, in Europa gemäß EU-Richtlinie 94/27/EC nicht mehr zugelassen bzw. nur unter Beachtung strenger Auflagen möglich, da es sich bei Nickel und nickelhaltigen Metallschichten um Kontaktallergene handelt. Gerade im Sanitärbereich eröffnet sich hier das Problem, dass Verbundwerkstoffe, welche entsprechende Nickelschichten aufweisen, korrodieren können, und so dazu führen, dass zum Beispiel das Trinkwasser mit Nickelionen belastet wird. Demzufolge gibt es Bestrebungen, Nickel aus derartigen Verbundwerkstoffen zu entfernen und durch andere Metalle zu ersetzen, auf denen die äußere Chromschicht in entsprechender Art und Weise abgeschieden werden kann (Energie I Wasser-Praxis, 2010, 2, S.16ff.; <http://www.manager-magazin.de/lifestyle/wohnen/0,2828,50123,00.html>; [www.baumarkt.de/nxs/9148///baumarkt/schablone1/Metalle-im-Trinkwasser-ein-Problem-für-Kleinkinder-und-Babys.de](http://www.baumarkt.de/nxs/9148///baumarkt/schablone1/Metalle-im-Trinkwasser-ein-Problem-für-Kleinkinder-und-Babys.de); IKZ-Haustechnik, Ausgabe 12/2001, S. 27ff.; Norikazu Sugaya, SLNA Metal Surface Treatment For Rust Prevention and Lead and Nickel Percolation Resistance of Copper Alloy Piping Materials,).

Es ist bekannt, dass Chromschichten auch auf anderen Grundmaterialien als Nickel abgeschieden werden können. Sofern jedoch an eine Glanzverchromung gedacht wird, werden aus Korrosionsschutz- und dekorativen Gründen Nickelunterschichten vorgezogen. Die Nickelunterschichten bewirken in der Regel eine gewisse Einebnung der Oberflächenstruktur des Substrats, so dass die Unebenheiten/Rauheiten und damit deren Mattigkeit reduziert werden.

Allerdings ist ebenfalls bekannt, eine Deckschicht aus Chrom auf Zwischenschichten aus zum Beispiel Kupfer abzuscheiden (Die galvanische Verchromung, G. Lausmann, J. Unruh, S. 225; EP 1826296; DE 102005041375). Die Verwendung von Kupfer als dicke Zwischenschicht hat jedoch drei wesentliche Nachteile:

1. Es ist im Vergleich zu Nickel sehr weich. Die darauf aufgebraachte dünne, sehr harte Chromschicht ist aufgrund der weichen Unterlage nicht kratz- und abriebbeständig genug.
2. Die Farbe dieser dünnen Chromschichten wird vom darunter liegenden Kupfer beeinflusst und ist somit nicht mehr kompatibel mit der Kombination „Nickel + Chrom“.
3. Kupfer weist im Vergleich zu einer Nickelzwischenschicht eine wesentlich verringerte Korrosionsbeständigkeit in z.B. der Salznebelprüfung (DIN 50021-SS) auf.

Chromschichten werden auf Gebrauchsgegenständen und Verbundwerkstoffen aus Elektrolyten mit dreiwertigem oder sechswertigem Chrom abgeschieden. So beschreibt zum Beispiel die US 4062737 eine Abscheidung von Chrom aus einem dreiwertigen Chromelektrolyten, welcher einen Komplex aus Chrom-(III) und Thiocyanaten aufweist. Auch die US 3954574 bezieht sich auf die Abscheidung von Chrom aus Elektrolyten aufweisend dreiwertiges Chrom. Hier werden als Additive Carbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe von Ameisensäure und Essigsäure in einem bestimmten Verhältnis zum Chrom eingesetzt. Ebenfalls vorhanden sein sollen Bromide und Ammoniumionen. Weitere Elektrolyte auf Cr-(III)-Basis finden sich in der US 4169022, der US 4278512 oder US 5194100. In letzterer Schrift werden Chrom-(VI)-Ionen im Elektrolyten durch bestimmte Zusätze wie zum Beispiel Methanol oder Ameisensäure zu Chrom-(III)-Ionen reduziert, um dann elektrolytisch abgeschieden zu werden.

Allerdings ist die elektrolytische Verchromung von Verbundwerkstoffen aus Elektrolyten mit sechswertigem Chrom auch historisch gesehen der häufigere Fall. Das „klassische“ Chrombad basiert auf einem Patent (DE398054) Erik Liebreichs von 1920, das er für

die Elektro-Chrom-Gesellschaft m. b. H. Berlin weiterentwickelte. Ein weiteres Patent (DE448526) aus dem Jahre 1924 gilt als das Schlüsselpatent für das Verchromen. Hierbei werden bei 50 A/dm<sup>2</sup> etwa 18 % Stromausbeute (= Wirkungsgrad, d. h. 82 % des Stromes erzeugt Wasserstoff) erreicht. Ein weiterer Elektrolyt mit sechswertigem Chrom wird in der US 4093522 angegeben. Dort werden stickstoffhaltige Heterozyklen in Form ihrer Halogenid- und/oder Sulfationen als Additive dem Bad zugegeben.

Es ist jedoch zu konstatieren, dass es bis heute offensichtlich nicht in ausreichendem Maße gelungen ist, Verbundwerkstoffe zum Beispiel für den Sanitärbereich bereitzustellen, die eine glänzende, dekorativ ansprechende und entsprechend persistente Oberschicht aus Chrom aufweisen und kein Nickel enthalten.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, derartige Verbundwerkstoffe und ein entsprechendes Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, wobei darauf zu achten ist, dass diese nickelfreie Beschichtungen aufweisen und vom ökonomischen wie ökologischen Standpunkt aus gesehen besonders vorteilhaft hergestellt werden können.

Diese und weitere sich in nahe liegender Weise aus dem Stand der Technik ergebenden Aufgaben werden durch einen Verbundwerkstoff mit den Merkmalen des gegenständlichen Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 4 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen befinden sich in den von diesen beiden Ansprüchen abhängigen Unteransprüchen. Ansprüche 8 und 9 sind auf eine bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe gerichtet.

Dadurch, dass man einen Verbundwerkstoff angibt, bei dem die dekorative Oberfläche im Wesentlichen aus Chrom besteht und welcher von innen nach außen folgende Werkstoffe aufweist:

- ein Substrat (1) bestehend aus Kunststoff oder Metall, insbesondere Messing, Aluminium, Zink oder Edelstahl,
- eine Beschichtung aus wenigstens einer Metallschicht (2) aufweisend Kupfer mit einer Schichtdicke von 0,01 – 30 µm,
- eine Beschichtung aus wenigstens einer Metallschicht (3) aufweisend eine Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink oder Kupfer und Zinn von 0,01 – 15 µm,
- eine Beschichtung als haftvermittelnde Schicht aus wenigstens einer Metallschicht aufweisend Chrom (4a), Kupfer (4b), Gold (4c), Palladium (4d) oder Eisen (4e) mit einer Schichtdicke von 0,001 – 0,5 µm,

- eine Oberflächenbeschichtung im Wesentlichen aus Chrom (5) mit einer Schichtdicke von 0,01 – 5 µm,

wobei im Falle einer haftvermittelnden Schicht aufweisend Chrom (4a), dieses aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden wird, welcher Chrom überwiegend in der 3-wertigen Oxidationsstufe aufweist. Die obere Chromschicht (5) wird aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden, der Chrom überwiegend in der 6-wertigen Oxidationsstufe aufweist. Hierdurch gelangt man äußerst überraschend, dafür aber nicht minder vorteilhaft zur Lösung der gestellten Aufgabe. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Schichtenfolge mit einer extrem dünnen haftvermittelnden Schicht (4) aus den angegebenen Metallen (a-e) gelingt es, die gesteckten Ziele sicher zu erreichen. Die so erhaltenen Gegenständen können u.a. auch im Sanitärbereich vorteilhaft eingesetzt werden, da sie ausreichend korrosionsresistent sind und auf der anderen Seite jedoch ihren dekorativ ansprechenden Chromcharakter über eine ausreichend lange Zeitspanne hinweg beibehalten. Dass dies mit entsprechend verchromten Verbundwerkstoffen ohne eine Nickelunterschicht möglich ist, war so dem bekannten Stand der Technik bis dato nicht zu entnehmen.

Als Substrate kommen alle dem Fachmann für die Verchromung geeignete Materialien in Frage. Diese können bevorzugt metallischer Natur sein, wobei das zu beschichtende Material vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zink, Kupfer, Zinn, Aluminium, Eisen, Magnesium, usw. oder entsprechenden Legierungen dieser Metalle wie beispielsweise Messing, Bronze, Stahl, usw., insbesondere Messing, Aluminium, Zink oder Edelstahl. Allerdings können auch Kunststoffe entsprechend beschichtet werden. Hierbei wird das Kunststoffteil, welches vorzugsweise aus ABS besteht, nach dem Fachmann bekannten Verfahren häufig zuerst mit einer metallenen Grundschrift versehen, bevor die Kupferschicht (2) oder die nachfolgenden Schichten erfindungsgemäß aufgebracht werden.

Die Schichtdicke der aufzubringenden, vorzugsweise im Wesentlichen Kupfer aufweisenden Metallschicht (2) kann zwischen 0,01 – 30 µm, vorzugsweise 0,1 – 20 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,5 – 15 µm betragen. Wie eine derartige Schicht auf den entsprechenden Substraten abgeschieden werden kann, ist dem Fachmann hinlänglich bekannt. Besonders bevorzugt besteht diese Schicht (2) nur aus Kupfer. Für die Abscheidung der aufzubringenden Kupferschicht auf Kunststoffe wird auf die Literatur verwiesen (Technologie der Galvanotechnik, Kap. 5 - Galvanisieren von Kunststoffen, Gaida, Aßmann, 1996, Leuze-Verlag). Bezüglich der Aufbringung der Kupfer-

schicht (2) auf Metalle als Substratgrundlage wird ebenfalls auf die Literatur verwiesen (Kupferschichten, Kanani, S. 62ff, 2000, Leuze Verlag). Vorzugsweise erfolgt die Abscheidung der Kupferschicht aus einem Elektrolyten unter reduzierenden Bedingungen (reduktiv) oder unter Einsatz eines Stromflusses (elektrolytisch). Bevorzugt ist die elektrolytische Abscheidung aus einem sauren Elektrolyten. Die hier besprochene Kupferschicht kann wie gesagt vorzugsweise im Wesentlichen aus reinem Kupfer bestehen.

In einem nächsten Schritt wird auf diese Schicht (2) eine entsprechend dicke Schicht (3) aus einer Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink oder Kupfer und Zinn abgeschieden. Diese Legierungsschicht kann dabei eine Dicke von 0,01 – 15 µm, vorzugsweise 0,1 – 10 µm und besonders bevorzugt 0,5 – 5 µm betragen. Wie eine derartige Schicht auf den entsprechenden Substraten abgeschieden werden kann, ist dem Fachmann hinlänglich bekannt. Vorzugsweise erfolgt die Abscheidung der Kupferlegierungsschicht aus einem Elektrolyten unter Einsatz eines Stromflusses (elektrolytisch). Bevorzugt ist die elektrolytische Abscheidung aus einem bevorzugt sauren Elektrolyten. Es wird im Übrigen auf die Literatur und dort enthaltende Zitate verwiesen (DE102011008836; DE102008032398; DE502007002479).

In einem weiteren Schritt wird eine als Haftvermittler dienende Zwischenschicht aufgebracht. Diese Zwischenschicht besteht vorzugsweise im Wesentlichen und besonders bevorzugt ausschließlich entweder aus Eisen (4e), Palladium (4d), Gold (4c), Kupfer (4b) oder Chrom (4a), vorzugsweise aus Kupfer, Eisen oder Chrom und besonders bevorzugt aus Chrom oder Eisen. Die haftvermittelnde Zwischenschicht, insbesondere der Metalle (4a-d) kann dabei eine Dicke von 0,001 – 0,5 µm, vorzugsweise 0,05 – 0,4 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,1 – 0,3 µm aufweisen. Die Abscheidung der dünnen Schichten 4d, 4c und 4b ist dem Fachmann bekannt (Edelmetallschichten, Schriftreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Hasso Kaiser, Eugen G. Leuze Verlag, 2002; Kupferschichten, Kanani, S. 62ff, 2000, Leuze Verlag).

Es ist jetzt ein im Falle der Schicht (4a) kennzeichnendes Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass diese haftvermittelnde Schicht aus einem Elektrolyten durch Stromfluss (elektrolytisch) abgeschieden wird, welcher Chrom überwiegend in der dreiwertigen Oxidationsstufe aufweist. Der Cr-III-Anteil im Elektrolyten sollte verglichen mit dem Cr-VI-Anteil erfindungsgemäß bevorzugt bei >60%, weiter bevorzugt bei >70% und mehr bevorzugt bei >80, ganz besonders bevorzugt bei >90% liegen. Im Rahmen des technisch Realisierbaren und wirtschaftlich Sinnvollen kann der Chromanteil im Elekt-

rolyten äußerst bevorzugt ausschließlich aus 3-wertigem Chrom bestehen. Durch eine derart hergestellte Zwischenschichten kann – wie auch mit den anderen angegebenen Metallschichten - gewährleistet werden, dass eine ausreichend ebene, glänzende und haftfeste Endsicht aufweisend Chrom entstehen kann. Die Abscheidung der unteren  
5 Chromschicht (4a) kann dabei nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen (Die galvanische Verchromung, G. Lausmann, J. Unruh, 2006, Leuze-Verlag).

Im Falle einer haftvermittelnden Zwischenschicht aus Eisen (4e) hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn diese Eisenschicht extrem dünn ausfällt. Es ist deshalb diesbezüglich bevorzugt die Eisenschicht mit einer Dicke von 0,001-0,5  $\mu\text{m}$ ,  
10 besonders bevorzugt mit einer Dicke von 0,005-0,4  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt mit einer Dicke von 0,01-0,2  $\mu\text{m}$  abzuscheiden. Entsprechende Elektrolyte hierzu sind dem Fachmann geläufig (Über die elektrolytische Abscheidung von Eisen, August Pfaff, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte Chemie, 1910, Vol. 16, 217-223).

Es ist jetzt ein im Falle der Schicht (4e) vorteilhaftes Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass diese haftvermittelnde Schicht aus einem Elektrolyten durch Stromfluss (elektrolytisch) abgeschieden wird, welcher Eisen überwiegend in der dreiwertigen Oxidationsstufe aufweist. Bevorzugt liegt das Eisen-III im Vergleich zum zweiwertigen Eisen in einem Überschuss von >60%, bevorzugt > 70%, weiter bevorzugt > 80% und ganz besonders bevorzugt > 90% vor. Im Rahmen des technisch Realisierbaren und  
20 wirtschaftlich Sinnvollen kann der Eisenanteil im Elektrolyten äußerst bevorzugt ausschließlich aus 3-wertigem Eisen bestehen. Zusätzlich kann dieser Elektrolyt noch weitere Bestandteile wie z.B. Leitsalze, Komplexbildner, Puffersubstanzen und diverse Glanzzusätze aufweisen. Die Gegenwart dieser weiteren Bestandteile des Elektrolyten sind vorteilhaft, um die gewünschte Eisenschicht in entsprechender Qualität abzu-  
25 scheiden. Durch eine derart hergestellte Zwischenschichten kann – wie auch mit den anderen angegebenen Metallschichten - gewährleistet werden, dass eine ausreichend ebene, glänzende und haftfeste Endsicht aufweisend Chrom entstehen kann.

Auf diese Zwischenschichten (4a-e) wird abschließend eine weitere, äußere Oberflächenschicht (5) aus im wesentlichen Chrom elektrolytisch aufgebracht, welche zumin-  
30 dest die Beständigkeit und die dekorative Ausstrahlung herkömmlicher Chromschichten aufweist. Die Schicht kann in einer Dicke von 0,01 – 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 – 2  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt zwischen 0,1 – 0,5  $\mu\text{m}$  im Verbundwerkstoff vorliegen. Erfindungsgemäß wird diese Schicht allerdings im Gegensatz zur eben beschriebenen Chromzwischenschicht (4a) nicht aus einem Elektrolyten abgeschieden, der Chrom

überwiegend in der Oxidationsstufe (III) aufweist. In dem hier beschriebenen Elektrolyten liegt das Chrom überwiegend in der 6-wertigen Form vor. Der Cr-VI-Anteil im Elektrolyten sollte verglichen mit dem Cr-III-Anteil erfindungsgemäß bevorzugt bei >60%, weiter bevorzugt bei >70% und mehr bevorzugt bei >80, ganz besonders bevorzugt bei >90% liegen. Im Rahmen des technisch Realisierbaren und wirtschaftlich Sinnvollen kann der Chromanteil im Elektrolyten äußerst bevorzugt fast ausschließlich aus 6-wertigem Chrom bestehen. Elektrolyte mit dem eine entsprechende Chromschicht auf den wie oben präparierten Verbundwerkstoff abgeschieden werden kann, ist dem Fachmann ebenfalls hinlänglich bekannt. Es wird diesbezüglich auf die bekannte Literatur verwiesen (Die galvanische Verchromung, G. Lausmann, J. Unruh, 2006, Leuze-Verlag). Die Schicht (5) wird vorzugsweise aus einem Elektrolyten abgeschieden, der folgende Bestandteile aufweist:

Chrom (VI) oxid, vorzugsweise in einer Konzentration von 240-260 g/l

96%ige Schwefelsäure, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 Gew.-%

15  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , vorzugsweise in einer Konzentration von 1,5 - 4 g/l.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Verbundwerkstoff, der die Metallschicht (2) mit einer Dicke von 1 – 20  $\mu\text{m}$ , die Metallschicht (3) mit einer Dicke von 1 – 5  $\mu\text{m}$ , und die Metallschicht (4a-d) mit einer Dicke von 0,1 – 0,4  $\mu\text{m}$ , oder die Metallschicht (4e) mit einer Dicke von 0,001-0,5  $\mu\text{m}$  aufweist, wobei die Oberflächenbeschichtung aus im Wesentlichen Chrom (5) eine Schichtdicke von 0,1 – 0,5  $\mu\text{m}$  aufweist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein entsprechend angepasstes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe. Es sei angemerkt, dass die verfahrensgegenständlichen Merkmale, welche auch zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe herangezogen worden sind, für das vorliegende Verfahren entsprechend gelten. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Verbundwerkstoffe ist daher dadurch gekennzeichnet, dass die untere haftvermittelnde Schicht Chrom (4a), Kupfer (4b), Gold (4c), Palladium (4d) oder Eisen (4e) aufweist.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird der Verbundwerkstoff wie folgt hergestellt:

- Abscheiden einer Grundschicht (2) aufweisend Kupfer auf das Substrat (1);
- den Verbundwerkstoff für den nächsten Schritt vorbereiten;

- auf diesen elektrolytisch eine Schicht (3) bestehend aus Kupfer und Zinn oder Kupfer-Zinn-Zink abscheiden;
- den Verbundwerkstoff für den nächsten Schritt vorbereiten
- die Metallschicht aufweisend Chrom (4a), Kupfer (4b), Gold (4c), Palladium (4d) oder
- 5 Eisen (4e) abscheiden;
- den Verbundwerkstoff für den nächsten Schritt vorbereiten;
- die Metallschicht (5) aufweisend Chrom abscheiden.

Hierbei gilt, dass im Falle von Chrom (4a) als Haftvermittler aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden wird, welcher Chrom überwiegend in der 3-wertigen Oxidationsstufe aufweist. Die obere Chromschicht (5) wird hingegen aus einem Elektrolyten

10 elektrolytisch abgeschieden, der Chrom überwiegend in der 6-wertigen Oxidationsstufe aufweist.

Die hier beschriebenen Schritte zur Abscheidung einer Metallschicht auf den Verbundwerkstoff sind weiter oben und in der Literatur in ausreichendem Maße beschrieben. In

15 Bezug auf die Schritte, welche zur Vorbereitung des Verbundwerkstoffes zur Abscheidung einer weiteren Metallschicht durchgeführt werden, sei angemerkt, dass diese Vorbereitung nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden kann (Praktische Galvanotechnik, Autorenteam, 1984, Leuze-Verlag). In einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung umfasst diese Vorbereitung einen oder

20 mehrere Schritte ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus dem Spülen des Verbundwerkstoffes, dem Entfetten des Verbundwerkstoffes und dem Aktivieren des Verbundwerkstoffes. Besonders bevorzugt erfolgt auch die Entfettung des Verbundwerkstoffes auf elektrolytischem Wege. Die Verfahren zum Spülen, elektrolytischen Entfetten und dem Aktivieren des Verbundwerkstoffes sind dem Fachmann hinlänglich

25 bekannt (Reinigen und Entfetten in der Metallindustrie, Jelinek, 1999, Leuze-Verlag). Ganz besonders bevorzugt wird die Vorbereitung des Verbundwerkstoffes zum Abscheiden einer weiteren Metallschicht nach einem Verfahren durchgeführt, welches zuerst das Spülen des Werkstoffes vorsieht, anschließend das elektrolytische Entfetten, hiernach das erneute Spülen und abschließend das Aktivieren und finale Spülen

30 des Verbundwerkstoffes aufweist. Mithilfe dieser Reihenfolge an Vorbereitungsschritten werden die zu beschichtenden Verbundwerkstoffe optimal auf die folgende Metallabscheidung vorbereitet.

Nach dem der Verbundwerkstoff seine finale Chromabscheidung erhalten hat, kann sich vorteilhafter Weise nochmals ein Spülschritt anschließen, bevor der nun fertige

Verbundwerkstoff getrocknet wird. Auch das Trocknen kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine Trocknung des Verbundwerkstoffes im Luftstrom bei Temperaturen von 50 – 80 °C, vorzugsweise 55 – 75 °C und besonders bevorzugt bei 60– 70 °C.

- 5 Der so hergestellte Verbundwerkstoff enthält kein Nickel. Er weist aber überraschend eine entsprechend dekorative Ausstrahlung auf und ist gegenüber den bekannten nickelhaltigen Verbundwerkstoffen nicht weniger haltbar, insbesondere wenn es um die optische Erscheinung und Korrosionsbeständigkeit geht. Es war vor dem Hintergrund des bekannten Standes der Technik nicht zu vermuten, dass die erfindungsgemäße
- 10 Abfolge von Kupferschicht, Kupferlegierungsschicht, dünner haftvermittelnder Zwischenschicht und Chromschicht ein mit den nickelhaltigen und verchromten Verbundwerkstoffen vergleichbares Ergebnis zu liefern im Stande ist. Auf Basis dieser Erkenntnisse finden die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe insbesondere im Bereich der sanitären Einrichtungen bzw. bei allen Gegenständen, die mit der Haut in Kontakt
- 15 kommen können ihrer vorteilhaften Verwendungen.

**Beispielhafte Elektrolyte zur Herstellung der einzelnen Schichten:**

Zur Erzeugung der Kupferschicht (2) – z.B. Umicore Kupfer 836, Fa. Umicore Galvanotechnik:

## Komponenten:

- 5
- Kupfer 60 g/l (55 – 65 g/l), Zugabe z.B. als Kupfersulfat
  - Schwefelsäure 32 ml/l (27 – 37 ml/l)
  - Chlorid 60 mg/l (30 – 120 mg/l), Zugabe z.B. als Salzsäure
  - Weitere Komponenten nach Herstellerangabe

## 10 Arbeitsbedingungen:

- pH-Wert < 1
- Temperatur 22 °C (20 – 40 °C)
- Stromdichte 5 A/dm<sup>2</sup> (3 – 8 A/dm<sup>2</sup>)

15 Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangabe.

Zur Erzeugung der Legierungsschicht (3) – z.B. MIRALLOY 2843, Fa. Umicore Galvanotechnik

## 20 Komponenten:

- Kupfer 8.5 g/l (7,5 – 9,5 g/l)
- Zinn 34 g/l (30 – 40 g/l)
- Zink 1 g/l (0,8 – 1,2 g/l)
- Kaliumcyanid 50 g/l frei (45 – 55 g/l)
- 25 • Kaliumhydroxid 20 g/l (15 – 25 g/l)
- Weitere Komponenten nach Herstellerangabe

## Arbeitsbedingungen:

- 30
- pH-Wert > 13
  - Temperatur 60 °C (58 – 62 °C)
  - Stromdichte 2 A/dm<sup>2</sup> (1,5 – 2,5 A/dm<sup>2</sup>)

Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangabe.

Zur Erzeugung der haftvermittelnden Kupferschicht (4b), z.B. Umicore Kupfer 830, Fa. Umicore Galvanotechnik

#### Komponenten

- Kupfer 60 g/l (57 – 63 g/l)
- 5 • Kaliumcyanid 35 g/l frei (30 – 40 g/l)
- Weitere Komponenten nach Herstellerangabe

#### Arbeitsbedingungen:

- pH-Wert 10,5 (10 – 11)
- Temperatur 58 °C (55 – 60 °C)
- 10 • Stromdichte 2 A/dm<sup>2</sup> (1 – 3 A/dm<sup>2</sup>)

Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangaben.

Zur Erzeugung der haftvermittelnden Goldschicht (4c), z.B. AURUNA 311, Fa. Umicore Galvanotechnik

#### 15 Komponenten

- Gold 2 g/l (2 – 4 g/l)
- Weitere Komponenten nach Herstellerangabe

#### Arbeitsbedingungen:

- pH-Wert 0,6 (0,1 – 0,8)
- 20 • Temperatur 35 °C (20 – 40 °C)
- Stromdichte 3 A/dm<sup>2</sup> (2 – 6 A/dm<sup>2</sup>)

Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangaben.

Zur Erzeugung der haftvermittelnden Palladiumschicht (4d), z.B. PALLUNA 457, Fa. Umicore Galvanotechnik

#### Komponenten

- Palladium 10 g/l (8 – 12 g/l)
- 5 • Weitere Komponenten nach Herstellerangabe

#### Arbeitsbedingungen:

- pH-Wert 7,7 (7,2 – 8,2)
- Temperatur 42 °C (40 – 45 °C)
- Stromdichte 3 A/dm<sup>2</sup> (2 – 6 A/dm<sup>2</sup>)
- 10 Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangaben.

Zur Erzeugung der haftvermittelnden Chromschicht (4a), z.B. SLOTOCHROM DR 60, Fa. Schlötter

#### Komponenten

- 15 • Leitsalz Slotochrom DR 61 260 g/l (235 – 285 g/l)
- Ansatzlösung Slotochrom DR 62 100 ml/l (90 – 110 ml/l)
- Ansatzlösung Slotochrom DR 63 10 ml/l (9 – 11 ml/l)
- Weitere Komponenten nach Herstellerangabe

#### 20 Arbeitsbedingungen:

- pH-Wert 3,5 (3,3 – 3,7)
- Temperatur 50 °C (45 – 55 °C)
- Stromdichte 7 A/dm<sup>2</sup> (4 – 10 A/dm<sup>2</sup>)
- 25 Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangabe.

Zur Erzeugung der haftvermittelnden Eisenschicht (4e), Fa. Umicore

#### Komponenten

- |   |                                             |         |                 |
|---|---------------------------------------------|---------|-----------------|
|   | • Palluna ACF- 600 Dichtekorrektursalz      | 130 g/l | (100 – 200 g/l) |
|   | • Auruna Eisenkorrekturlösung 2             | 4 ml/l  | (1 – 10 ml/l)   |
| 5 | • Puffersubstanz                            | 55 g/l  | (20 – 60 m/l)   |
|   | • Umicore Netzmittel 26                     | 1 ml/l  | (0,1 – 2ml/l)   |
|   | • Weitere Komponenten nach Herstellerangabe |         |                 |

#### Arbeitsbedingungen:

- |    |               |                     |                             |
|----|---------------|---------------------|-----------------------------|
| 10 | • pH-Wert     | 4                   | (2 – 5)                     |
|    | • Temperatur  | 60 °C               | (20 – 70 °C)                |
|    | • Stromdichte | 5 A/dm <sup>2</sup> | (1 – 10 A/dm <sup>2</sup> ) |

Die Abscheidung erfolgt nach Herstellerangabe.

15

Zur Erzeugung der Chromschicht (5), z.B. SLOTOCHROM DC 150, Fa. Schlötter

#### Komponenten

- |    |                                             |          |                    |
|----|---------------------------------------------|----------|--------------------|
|    | • Chromsäure                                | 150 g/l  | (125 – 300 g/l)    |
|    | • Chrom (III)oxid                           | 3 g/l    | (2 – 6 g/l)        |
| 20 | • Schwefelsäure                             | 0,4 ml/l | (0,27 – 1,06 ml/l) |
|    | • Weitere Komponenten nach Herstellerangabe |          |                    |

#### Arbeitsbedingungen:

- |    |               |                      |                              |
|----|---------------|----------------------|------------------------------|
|    | • pH-Wert     | < 1                  |                              |
| 25 | • Temperatur  | 45 °C                | (40 – 50 °C)                 |
|    | • Stromdichte | 15 A/dm <sup>2</sup> | (10 – 25 A/dm <sup>2</sup> ) |

Die Abscheidung erfolgt laut Herstellerangabe.

**Optisches Erscheinungsbild im Vergleich zu Standard**

| <b>Typ</b>                                          | <b>Schichtfolge</b>                                                                                          | <b>Ergebnisse</b>                                                                                 |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Standard                                            | Substrat<br>Kupfer (0,5 µm)<br>Nickel (15 µm)<br>Chrom (5) (0,3 µm)                                          | Hochglänzende, bläuliche chromfarbene Oberfläche                                                  |
| Ersatz Nickel durch Kombination „Kupfer und Bronze“ | Substrat<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze* (3), (4 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm)                                | Mausgraue, matte, Oberfläche - unbrauchbar                                                        |
| Ersatz Chrom (5) durch Chrom (4a)                   | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze* (3), (4 µm)<br>Chrom (4a), (0,2 µm)                           | Hochglänzende, hellgraue Oberfläche – nicht geeignet, da ein Farbunterschied zu Standard besteht. |
| Erfindungsgemäße Schichtfolge                       | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze (3), (4 µm)<br>Chrom (4a), (0,2 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm)     | Hochglänzende, bläuliche, chromfarbene Oberfläche – Erscheinungsbild identisch zu Standard        |
| Erfindungsgemäße Schichtfolge                       | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze (3), (4 µm)<br>Kupfer (4b), (0,2 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm)    | Hochglänzende, bläuliche, chromfarbene Oberfläche – Erscheinungsbild identisch zu Standard        |
| Erfindungsgemäße Schichtfolge                       | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze (3), (4 µm)<br>Gold (4c), (0,2 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm)      | Hochglänzende, bläuliche, chromfarbene Oberfläche – Erscheinungsbild identisch zu Standard        |
| Erfindungsgemäße Schichtfolge                       | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze (3), (4 µm)<br>Palladium (4d), (0,2 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm) | Hochglänzende, bläuliche, chromfarbene Oberfläche – Erscheinungsbild identisch zu Standard        |
| Erfindungsgemäße Schichtfolge                       | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>Bronze (3), (4 µm)<br>Eisen (4e), (0,01 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm)    | Hochglänzende, bläuliche, chromfarbene Oberfläche – Erscheinungsbild identisch zu Standard        |

**Ergebnisse von Korrosionsuntersuchungen**

|                                            | <b>A</b>                                                            | <b>B</b>                                                                                                         | <b>C</b>                                                                                                         |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Schichtfolge                               | Substrat (1)<br>Kupfer (0,5 µm)<br>Nickel (15 µm)<br>Chrom (0,3 µm) | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>CuSnZn-Schicht (3), (4 µm)<br>Chrom (4a), (0,2 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm) | Substrat (1)<br>Kupfer (2), (15 µm)<br>CuSnZn-Schicht (3), (4µm)<br>Eisen (4e), (0,01 µm)<br>Chrom (5), (0,3 µm) |
| Kesternichtest<br>(DIN 50018)              | ++                                                                  | +                                                                                                                | ++                                                                                                               |
| CASS<br>(DIN 50021 – CASS)                 | ++ - +++                                                            | ++                                                                                                               | +                                                                                                                |
| Temperaturwechseltest<br>(DIN IEC 60747-2) | +++                                                                 | +++                                                                                                              | +++                                                                                                              |
| Salznebelprüfung<br>(DIN 50021 – SS)       | +++                                                                 | +++                                                                                                              | +                                                                                                                |

Bewertung: +++...sehr gut, ++ ...gut, +...befr.

- 5 \* Bronze = Weißbronze = Legierungsschicht aus Kupfer, Zinn und Zink oder Kupfer und Zinn.

.

**Patentansprüche**

1. Verbundwerkstoff mit dekorativer Oberflächenbeschichtung im Wesentlichen aus Chrom aufweisend:
- ein Substrat (1) bestehend aus Kunststoff oder Metall, insbesondere Messing, Aluminium, Zink oder Edelstahl,
  - eine Beschichtung aus wenigstens einer Metallschicht (2) aufweisend Kupfer mit einer Schichtdicke von 0,01 – 30 µm,
  - eine Beschichtung aus wenigstens einer Metallschicht (3) aufweisend eine Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink oder Kupfer und Zinn von 0,01 – 15 µm,
  - eine Beschichtung als haftvermittelnde Schicht aus wenigstens einer Metallschicht aufweisend Chrom (4a), Kupfer (4b), Gold (4c), Palladium (4d) oder Eisen (4e) mit einer Schichtdicke von 0,001 – 0,5 µm,
  - eine Oberflächenbeschichtung im Wesentlichen aus Chrom (5) mit einer Schichtdicke von 0,01 – 5 µm,
- wobei im Falle einer haftvermittelnden Schicht aufweisend Chrom (4a), diese aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden wird, welcher Chrom überwiegend in der 3-wertigen Oxidationsstufe aufweist und die obere Chromschicht (5) aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden wird, der Chrom überwiegend in der 6-wertigen Oxidationsstufe aufweist.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- der Elektrolyt für die untere Chromschicht (4a) Chrom fast ausschließlich in der 3-wertigen Oxidationsstufe aufweist und der Elektrolyt für die obere Chromschicht (5) Chrom überwiegend in der 6-wertigen Oxidationsstufe aufweist.
3. Verbundwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Metallschicht (2) mit einer Dicke von 1 – 20 µm,
  - die Metallschicht (3) mit einer Dicke von 1 – 5 µm, und
  - die Metallschicht (4a-d) mit einer Dicke von 0,1 – 0,4 µm aufweist, oder
  - die Metallschicht (4e) mit einer Dicke von 0,001-0,5 µm aufweist,
- wobei die Oberflächenbeschichtung aus im Wesentlichen Chrom (5) eine Schichtdicke von 0,1 – 0,5 µm aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die haftvermittelnde Schicht ausschließlich Chrom (4a), Kupfer (4b), Gold (4c),  
5 Palladium (4d) oder Eisen (4e) aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
man:
- auf das Substrat (1) eine Grundsicht aus Kupfer elektrolytisch oder stromlos  
10 abscheidet;
  - den Verbundwerkstoff für den nächsten Schritt vorbereitet;
  - die Metallschicht (2) aufweisend Kupfer abscheidet;
  - auf diesen elektrolytisch eine Schicht (3) bestehend aus Kupfer und Zinn oder  
Kupfer, Zinn und Zink abscheidet;
  - 15 - den Verbundwerkstoff für den nächsten Schritt vorbereitet
  - die Metallschicht aufweisend Chrom (4a), Kupfer (4b), Gold (4c), Palladium  
(4d) oder Eisen (4e) abscheidet;
  - den Verbundwerkstoff für den nächsten Schritt vorbereitet;
  - die Metallschicht (5) aufweisend Chrom abscheidet;
  - 20 wobei im Falle der Chromschicht (4a), diese aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden wird, welcher Chrom überwiegend in der 3-wertigen Oxidationsstufe aufweist und jedenfalls die obere Chromschicht (5) aus einem Elektrolyten elektrolytisch abgeschieden wird, der Chrom überwiegend in der 6-wertigen Oxidationsstufe aufweist.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 4 und/oder Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Abscheidung der Chromschicht (5) aus einem wässrigen Elektrolyten erfolgt, der einen pH-Wert von kleiner 1 aufweist und folgende Bestandteile enthält:
- 30 Chrom (IV) oxid, vorzugsweise in einer Konzentration von 240-260 g/l  
Schwefeläure, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 Gew.-%  
H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, vorzugsweise in einer Konzentration von 1,5 - 4 g/l.
7. Verwendung der Verbundwerkstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in sanitären Einrichtungen.

8. Verwendung der Verbundwerkstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 bei Gegenständen, die mit der Haut in Kontakt kommen können.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/057441

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                     |                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C25D3/06      C25D3/08      C25D5/12      C25D5/14      C23C28/02<br>ADD. C25D3/38      C25D3/58                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2008/003216 A1 (BYD CO LTD [CN]; CHEN LIANG [CN]; GONG QING [CN]; YI YUNBO [CN]; LIU F) 10 January 2008 (2008-01-10)<br>pages 9-11; example 1<br>pages 11-12; examples 2,3<br>page 1, lines 7-24 | 1-4,7,8               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | DE 11 26 215 B (SEMOTAL S A)<br>22 March 1962 (1962-03-22)<br>column 3, lines 33-62<br>column 4, lines 11-44<br>column 4, line 65 - column 5, line 13                                               | 1,4                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2010/167085 A1 (SUN JIPENG [CN] ET AL)<br>1 July 2010 (2010-07-01)<br>abstract<br>paragraphs [0015] - [0025]                                                                                     | 1                     |
| -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent 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> </div> <div style="flex: 1;"> <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 when the document is taken alone</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>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                     |                       |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report                                                                                                                                                  |                       |
| 13 June 2013                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 20/06/2013                                                                                                                                                                                          |                       |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Authorized officer<br><br>Haering, Christian                                                                                                                                                        |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/057441

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                           |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
| X                                                    | DE 197 24 013 A1 (ALFRED R FRANZ FA [DE])<br>10 December 1998 (1998-12-10)<br>abstract<br>column 1, lines 3-35<br>claims 1-4<br>-----                     | 1                     |
| A                                                    | EP 1 533 397 A2 (ENTHONE [US])<br>25 May 2005 (2005-05-25)<br>abstract<br>paragraphs [0001] - [0004]<br>paragraphs [0009] - [0011]<br>claims 1-8<br>----- | 1-8                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/057441

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date |      | Patent family<br>member(s) |  | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|------|----------------------------|--|---------------------|
| WO 2008003216                             | A1 | 10-01-2008          | CN   | 101096769 A                |  | 02-01-2008          |
|                                           |    |                     | EP   | 2035602 A1                 |  | 18-03-2009          |
|                                           |    |                     | US   | 2009202862 A1              |  | 13-08-2009          |
|                                           |    |                     | WO   | 2008003216 A1              |  | 10-01-2008          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| DE 1126215                                | B  | 22-03-1962          | NONE |                            |  |                     |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| US 2010167085                             | A1 | 01-07-2010          | CN   | 101768768 A                |  | 07-07-2010          |
|                                           |    |                     | EP   | 2370615 A1                 |  | 05-10-2011          |
|                                           |    |                     | US   | 2010167085 A1              |  | 01-07-2010          |
|                                           |    |                     | WO   | 2010072121 A1              |  | 01-07-2010          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| DE 19724013                               | A1 | 10-12-1998          | NONE |                            |  |                     |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |
| EP 1533397                                | A2 | 25-05-2005          | CN   | 1619012 A                  |  | 25-05-2005          |
|                                           |    |                     | DE   | 10354760 A1                |  | 23-06-2005          |
|                                           |    |                     | EP   | 1533397 A2                 |  | 25-05-2005          |
|                                           |    |                     | JP   | 2005154902 A               |  | 16-06-2005          |
|                                           |    |                     | KR   | 20050049404 A              |  | 25-05-2005          |
|                                           |    |                     | US   | 2005178668 A1              |  | 18-08-2005          |
| -----                                     |    |                     |      |                            |  |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/057441

| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>INV. C25D3/06 C25D3/08 C25D5/12 C25D5/14 C23C28/02<br>ADD. C25D3/38 C25D3/58                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                 | Betr. Anspruch Nr.                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2008/003216 A1 (BYD CO LTD [CN]; CHEN LIANG [CN]; GONG QING [CN]; YI YUNBO [CN]; LIU F) 10. Januar 2008 (2008-01-10)<br>Seiten 9-11; Beispiel 1<br>Seiten 11-12; Beispiele 2,3<br>Seite 1, Zeilen 7-24<br>----- | 1-4,7,8                                                           |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | DE 11 26 215 B (SEMOTAL S A)<br>22. März 1962 (1962-03-22)<br>Spalte 3, Zeilen 33-62<br>Spalte 4, Zeilen 11-44<br>Spalte 4, Zeile 65 - Spalte 5, Zeile 13<br>-----                                                 | 1,4                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2010/167085 A1 (SUN JIPENG [CN] ET AL)<br>1. Juli 2010 (2010-07-01)<br>Zusammenfassung<br>Absätze [0015] - [0025]<br>-----<br>-/--                                                                              | 1                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"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<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>13. Juni 2013                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                    | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts<br>20/06/2013 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                    | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Haering, Christian               |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                |                    |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                             | Betr. Anspruch Nr. |
| X                                                     | DE 197 24 013 A1 (ALFRED R FRANZ FA [DE])<br>10. Dezember 1998 (1998-12-10)<br>Zusammenfassung<br>Spalte 1, Zeilen 3-35<br>Ansprüche 1-4<br>-----              | 1                  |
| A                                                     | EP 1 533 397 A2 (ENTHONE [US])<br>25. Mai 2005 (2005-05-25)<br>Zusammenfassung<br>Absätze [0001] - [0004]<br>Absätze [0009] - [0011]<br>Ansprüche 1-8<br>----- | 1-8                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/057441

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung |       | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |  | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-------|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| WO 2008003216                                      | A1 | 10-01-2008                    | CN    | 101096769 A                       |  | 02-01-2008                    |
|                                                    |    |                               | EP    | 2035602 A1                        |  | 18-03-2009                    |
|                                                    |    |                               | US    | 2009202862 A1                     |  | 13-08-2009                    |
|                                                    |    |                               | WO    | 2008003216 A1                     |  | 10-01-2008                    |
| -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
| DE 1126215                                         | B  | 22-03-1962                    | KEINE |                                   |  |                               |
| -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
| US 2010167085                                      | A1 | 01-07-2010                    | CN    | 101768768 A                       |  | 07-07-2010                    |
|                                                    |    |                               | EP    | 2370615 A1                        |  | 05-10-2011                    |
|                                                    |    |                               | US    | 2010167085 A1                     |  | 01-07-2010                    |
|                                                    |    |                               | WO    | 2010072121 A1                     |  | 01-07-2010                    |
| -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
| DE 19724013                                        | A1 | 10-12-1998                    | KEINE |                                   |  |                               |
| -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
| EP 1533397                                         | A2 | 25-05-2005                    | CN    | 1619012 A                         |  | 25-05-2005                    |
|                                                    |    |                               | DE    | 10354760 A1                       |  | 23-06-2005                    |
|                                                    |    |                               | EP    | 1533397 A2                        |  | 25-05-2005                    |
|                                                    |    |                               | JP    | 2005154902 A                      |  | 16-06-2005                    |
|                                                    |    |                               | KR    | 20050049404 A                     |  | 25-05-2005                    |
|                                                    |    |                               | US    | 2005178668 A1                     |  | 18-08-2005                    |
| -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |