

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 873643 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **873643**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C25D 1/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.12.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.08.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.08.1987**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **23.12.1986 PCT/US1986/002797**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

24.12.1985 US 813097

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Gould Inc., 10 Gould Center, Rolling Meadows, Ill. United States, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Luce, Betty L., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Berdan, Betty L., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Tampereen Patenttitoimisto Oy, Visiokatu 1, 33720 Tampere

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja laitteisto kuparikalvon galvanoisemiseksi.

Förfarande och anläggning för galvanisering av kopparfilm.

Menetelmä ja laitteisto kuparikalvon galvanoinniseksi
Förfarande och anläggning för galvanering av koppar-
film

Keksinnön tausta

5 Tämä nykyinen keksintö kohdistuu galvanointiin ja erityisesti menetelmään kuparin elektrolyyttisten saostumien tuottamiseen, jotka ovat erityisen käyttökelpoisia painettujen piirien valmistamiseen.

10 Tämä keksintö soveltuu sekä perinteisen elektrolyttisesti saostetun kuparikalvon muodostamiseen että ns. "ultraohuiden" elektrolyyttisesti saostettujen kuparikalvojen muodostamiseen alumiinikantajalle. Keksintöä kuvataan pääasiassa perinteisten ilman tukea olevien kalvojen yhteydessä, mutta tarkoituksena ei ole missään tapauksessa rajoittaa sitä tällaisiin kalvoihin, vaan tarkoituksena on myös sisällyttää 15 alumiinilla tai muulla kantajalla olevat kuparikalvot. Näillä ilman tukea olevilla kalvoilla voi olla paksuus, joka on suuruusluokkaa n. 12-35 mikronia tai enemmän, kun taas ns. tuetut kalvot ovat tavallisesti 20 suuruusluokkaa n. 5-12.0 mikronia ja ne saostetaan tavallisesti 50-75 mikronin alumiinikalvolle. Tässä esityksessä termi "tuki" sulkee piiriinsä minkä tahansa sopivan alustan, kun taas termi "alumiini" sulkee piiriinsä kaupallisesti puhtaan metallin sekä 25 metalliseokset, jotka ovat suurimmaksi osaksi alumiinia.

30 Tunnettu perustekniikka painettujen piirilevyjen valmistamiseksi käsittää kuparin saostuksen pyörivälle rummulle tai väliaikaiselle kantajalle kuten alumiinikalvolle; mahdollisesti käsittelypäällysteen

- sivelemisen kuparikalvon paljaalle pinnalle (kuten on esitetty esim. US-patentissa 3 585 010); paljaan tai käsitellyn kuparipinnan levittämisen painetulle piirilevylle, kuten epoksihartsilla impregnoidulle lasikuitumatolle tai -alustalle; kuparipinnan kiinnittämisen epoksihartsiin käyttämällä lämpöä ja painetta, ja tämän jälkeen mahdollisen väliaikaisen kantajan poiston.
- 10 Jotta tämä kuparikalvolaminaatti hartsia sisältävällä kantajalla saisi aikaan korkealaatuisen painetun piirilevyn, kalvon pitää olla muiden ominaisuuksien ohella erittäin huokosetonta ja kiinnitettävissä lujasti alustaan, tämä on erityisen kriittinen tekijä
- 15 ohuilla kalvoilla. Yksi tapa parantaa sidosta kuparikalvon ja alustan välillä on saada aikaan nystyrämainen paljas pinta kuparikalvoon, esim. muodostamalla dendriittinen ulkopinta.
- 20 US-patentin 3 293 109 ensimmäisenä esittämässä ja US-patentin 3 990 926 myöhemmin soveltamassa tekniikan tasossa on kaksi- tai useampivaiheinen kuparin sähkösaostus ollut välttämätön, jotta saataisiin aikaan erittäin huokoseton ja lujasti hartsipitoiseen alustaan kiinnittyvä kalvo. Tälle on ominaista se, että
- 25 ensimmäinen kuparikalvanointi muodostaa n. 50 mikrotuuman paksuuden yhtenäisen kuparialustan varmistamiseksi ja tämän jälkeen ainakin yhdessä lisäkylvyssä ja/tai erilaisessa virrantiheydessä aiheutetaan tarvittava suurempi paksuuden lisäys ja muodostetaan
- 30 nystyröitä kuparin ulkopintaan sidoslujisuuden lisäämiseksi kalvon ja sen alustan välillä, johon se kiinnitetään tai laminoidaan.

Aikaisemmin on tarvittu näin ollen kuparin monivaiheista sähkösaostusprosessia, jotta saataisiin aikaan erittäin huokoseton kalvo, joka on lujasti kiinnitet-
 tävissä hartsipitoiseen alustaan tai jolla toisin sa-
 5 noen on suuri "kuoriutumislujuus". "Kuoriutumislujuus" on perinteisesti käytetty termi, joka viittaa kalvon ja hartsipitoisen alustan välisen sidoksen lujuuteen. Kuoriutumislujuutta, joka on yli n. 7 lbs/tuumaa standardoidun mittausmenetelmän ASTM D/1867
 10 mukaan on yleensä pidetty riittävänä painettujen piirien vaatimuksille.

Vaikkakin monivaiheprosessissa kyetään saamaan aikaan huoko-
 seton kalvo, jossa on nystyrämäinen ulkopinta,
 15 sillä on haittana tarkan valvonnan ja säätelyn tarve vaiheiden välillä. Kukin vaihe ei ainoastaan vaadi huolellista valvontaa, vaan myös jokaisen vaiheen prosessimuuttujat, kuten kylvyn koostumus, virran tiheys kylvyssä, lämpötila jne täytyy huolellisesti
 20 sovittaa yhteen kunkin toisen vaiheen muuttujien kanssa. Esimerkiksi käytettäessä kaksivaiheista prosessia, jossa kylvyn koostumusta muutetaan toisessa vaiheessa, tarvitaan tarkkaa kylvyn koostumuksen ja muiden ensimmäisen vaiheen muuttujien yhteensovittamista toisen vaiheen uuden kylvyn koostumuksen kans-
 25 sa. Nämä valvonnan ja yhteensovituksen asettamat vaatimukset eivät mahdollista yksinkertaista prosessia. Vaikka tätä monivaiheista prosessia valvotaan huolellisesti, sen monimutkaisuus aiheuttaa usein ongelmia luotettavuuden suhteen. Lisäksi vaiheiden moninaisuus aiheuttaisi lisätilan ja lisälaitteiden tarvetta ja niihin liittyviä vastaavia kustannuksia.

Tämän mukaisesti nykyisen keksinnön tarkoituksena on
 35 saada aikaan parannettu kalvon galvanointiprosessi.

Toinen nykyisen keksinnön tarkoitus on saada aikaan yksivaiheinen kuparigalvanointiprosessi, joka tuottaa yhtenäisen, käytännöllisesti katsoen huokosettoman kuparikalvon, jossa on nystyrämäinen pinta voimakasta tarttumista varten epoksihartsilla impregnoituun lasikuitupiirilevyyn.

Lisäksi nykyisen keksinnön tarkoitus on saada aikaan prosessi, joka lisää kuparialkioiden muodostumista alussa ja saa aikaan nystyrämäisen ulkopinnan.

Lisäksi nykyisen keksinnön tarkoitus on saada aikaan parannettu prosessi kuparin elektrolyyttiseksi saostamiseksi kantajalle.

Nykyisen keksinnön yksi lisätarkoitus on vielä saada aikaan parannettu prosessi huokosettoman kuparin galvanoinniseksi alumiinikantajalle, jossa on nystyrämäinen pinta vahvaa tarttumista varten epoksihartsilla impregnoituun lasikuitupiirilevyyn.

Muut nykyisen keksinnön tarkoitukset ja edut selviävät sen seuraavasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta, joka sisältää keksinnön toteuttamiseksi tarkoitetun parhaan suoritusmuodon.

Piirustusten lyhyt selostus

Kuva 1 on kaavamainen kuvaus osittaisena poikkileikkauksena yhdestä nykyisen keksinnön toteuttamiseen soveltuvasta laitteistosta.

Kuva 2 on kaavamainen kuvaus osittaisena poikkileikkauksena toisesta nykyisen keksinnön toteuttamiseen soveltuvasta laitteistosta.

Kuva 3 on kaavamainen kuvaus osittaisena poikkileikkauksena vielä yhdestä nykyisen keksinnön toteuttamiseen soveltuvasta laitteistosta.

5 Yhteenveto keksinnöstä

Yleisesti ottaen nykyinen keksintö koskee prosessia, jossa kuparia galvanoidaan yhdessä ainoassa vaiheessa, jossa saadaan aikaan erittäin huokoseton ultraohut kalvo, jolla on nystyrämäinen ulkopinta.

Yhtenä osana nykyinen keksintö käsittää prosessin, joka on erityisen sopiva erittäin huokosettoman kalvon valmistamiseen kuparigalvanoinnilla, jolloin kalvossa on nystyrämäinen pinta lujaa tarttumista varten painettuun piirilevyyn, valmistuksen tapahtuessa yhdessä vaiheessa happamassa kuparikylvyssä, jossa käytetään ainakin kahta erilaista virrantiheyttä. Tämä prosessi suoritetaan tyypillisesti käyttämällä rumpua tai kantajamateriaalia kuten alumiinia katodipintana, ja ainakin kahta anodia, ainakin yhtä primääristä anodia ja ainakin yhtä käsittelyanodia.

Toisena osana nykyinen keksintö koskee prosessia kuparikalvon galvanoinniseksi, joka kalvo lisää kupari-alkioiden alkumuodostusta huokosetonta kalvoa varten ja saa aikaan nystyrämäisen ulkopinnan.

Vielä yhtenä osana nykyiseen keksintöön liittyy prosessi pintakäsittelyn metallikalvon aikaansaamiseksi, jolloin prosessi käsittää seuraavat vaiheet:

- muodostetaan elektrolyysikenno, jossa on elektrolyyttiä ja katodipinta upotettuna mainittuun elektrolyyttiin, jossa on metalli-ionikonsentraatio;

- käytetään ensimmäistä virrantiheyttä ensimmäisessä vyöhykkeessä mainitun katodipinnan päällystämiseksi galvaanisesti suhteellisen sileällä metallikalvosaostumalla ja
- 5 - superponoidaan mainittuun ensimmäiseen virrantiheyteen toisessa vyöhykkeessä toinen virrantiheys, joka on suurempi kuin raja-
- 10 virrantiheys ja joka muodostaa useita dendriittejä mainittuun metallisaostumaan, jolloin mainittu ensimmäinen virrantiheys päällystää galvaanisesti metallin lisäsaostumalla mainitun metallikalvon mainittujen dendriittien sitomiseksi lujasti mainittuun
- 15 metallikalvoon mainitussa toisessa vyöhykkeessä.

Perinteisissä tai ilman tukea suoritettavissa kalvo-

menetelmissä kuparikalvo galvanoidaan pyörivän rumpu-

20 katodin pinnalle happamassa kuparikylvyssä käyttäen ainakin yhtä primääristä anodia ja lisäksi ainakin yhtä käsittelyanodia eli suuren virrantiheyden anodia, joka aiheuttaa suuren virrantiheyden nystyrämais-

25 virrantiheyden anodin aikaansaama käsittely suoritetaan edullisesti kuparikalvon ulosmenokohdassa kylvystä tai tämän kohdan lähellä.

Galvanoitaessa ultraohuita kalvoja kantaja toimii katodipintana. Normaalisti alumiinikantaja puhdistetaan, syövytetään emäksisessä liuoksessa, huuhdotaan ja tämän jälkeen esikäsitellään emäksisellä alkalimetallisinkaan vesiliuoksella, joka sisältää yhtä tai

30

useampaa vesiliukoista suolaa, jotka on valittu rauta-, koboltti- ja nikkeli-suoloista koostuvasta ryhmästä. Tämä päällyste poistetaan tämän jälkeen käytännöllisesti katsoen kokonaan käsittelemällä se happolla, ja yhtenäinen ohut eristyskerros oksidista saadaan aikaan alumiiniin. Tämä eristyskerros, jota selostetaan täydellisemmin tämän hakemuksen haltijan US-patentissa 3 969 199, joka on otettu mukaan tähän viittauksen vuoksi, saa aikaan alumiinipinnan, joka soveltuu yhtenäiseen tiheään kuparialkioiden muodostukseen kuparin elektrolyyttisen saostuksen aikana.

Koska kuparin metalliatomit eivät saostu jatkuvana kalvona, vaan pikemminkin saostus alkaa "suosituista kohdista" ja leviää sivusuunnassa, kunnes jatkuva kalvo muodostuu, on erittäin toivottavaa saada aikaan alussa suuri määrä alkiomuodostuskeskuksia. Tämä on erityisen tärkeää erittäin huokosettomien kalvojen aikaansaamiseksi galvanoidaessa ohuita kalvoja. Ultraohut kuparikalvo, joka on huokoseton ja jossa on nystyrämäinen pinta voimakasta tarttumista varten painettuun piirilevyyn, muodostetaan kantajaan yksivaiheisen prosessin jälkeen. Yhden tai useamman suuren virrantiheyden käsittelyanodin sijoitus kylvyn sisään tulopäähän voi huomattavassa määrin parantaa alkiomuodostuskohtien syntymistä.

Kuviin viitaten kuvassa 1 esitetty laitteisto käsittelee elektrolyysikennon, jossa on sopivasta inertistä materiaalista, kuten lyijystä tai ruostumattomasta teräksestä muodostettu säiliö 10. Haluttaessa säiliö 10 voidaan muodostaa sopivasta eristemateriaalista,

kuten betonista ja se voidaan vuorata metallilla, kuten lyijyllä tai ruostumattomalla teräksellä tai epämetallisella materiaalilla, kuten polyvinyylikloridilla tai kumilla. Rumpukatodi 12 on asennettu pyöriväksi sopivien perinteisten kiinnitysselinten avulla, joita ei ole esitetty. Rumpukatodi voidaan muodostaa mistä tahansa sopivasta sähköä johtavasta metallista tai metalliseoksesta mukaanlukien lyijy, ruostumaton teräs, niobi, tantaali, titaani ja niiden seokset.

Edullisessa rakenteessa rumpukatodi käsittää ruostumatonta terästä olevan rummun, jossa on kiilloitettu galvanointipinta, joka on muodostettu titaanista, kromista, niobista, tantaalista tai niiden seoksesta. Rumpukatodia 12 voidaan pyörittää millä tahansa sopivalla alalla tunnetulla käyttömoottorijärjestelmällä (ei esitetty).

Rumpukatodi 12 asennetaan säiliöön 10 niin, että se on ainakin osittain uponneena elektrolyyttiliuokseen 14. Edullisessa järjestelyssä n. puolet rumpukatodista ulottuu elektrolyytin 14 pinnan alle.

Elektrolyytti 14 käsittää yleisesti happaman liuoksen, jossa on sähköisesti saostettavan metallin ionien konsentraatio. Esimerkiksi tapauksessa, jossa saostetaan sähköisesti kuparia, elektrolyytissä 14 on kupari-ionien konsentraatio. Edullisessa suoritusmuodossa nystyrämäisen kuparikalvon tai korallikuparin muodostamiseksi käyttämällä tämän keksinnön mukaista laitteistoa elektrolyytti 14 käsittää kuparisulfaatti-rikkihappo-liuoksen. Toiminnan aikana huoneenlämpötilassa sekoitettu liuos pidetään edullisesti hie-
man korkeammassa lämpötilassa. Kun liuosta pidetään oleellisesti huoneenlämpötilassa, siinä on edullisesti kuparisulfaatin muodossa kuparikonsentraatio

- arvosta n. 10 grammaa/litra kuparisulfaatin muodossa, jäljempänä g/l, arvoon n. 60 g/l, edullisesti n. 15 g/l - n. 40 g/l. Rikkihappoa voi olla elektrolyytissä 14 siihen konsentraatioon asti, joka aiheuttaa kuparin saastumisen pois kuparisulfaattina. Edullisessa suoritustyydossa rikkihapon konsentraatio oleellisesti huoneenlämpötilassa olevaa elektrolyyttiä varten on n. 10 g/l - n. 100 g/l.
- 10 Tulee huomata, että edellä mainitut kuparisulfaatin ja rikkihapon pitoisuudet ovat riippuvaisia elektrolyytin lämpötilasta. Edullisessa suoritustyydossa säiliössä 10 on elimet, joita ei ole esitetty, elektrolyytin lämpötilan pitämiseksi halutulla tasolla.
- 15 Lämpötilan ylläpitoelimet voivat käsittää mitä tahansa alalla tunnettuja sopivia elimiä, kuten lämmitys- ja/tai jäähdytyskierukan. Kohonneissa lämpötiloissa kuparisulfaattikonsentraation aluetta voidaan lisätä edellä mainitun konsentraatioalueen ulkopuolelle,
- 20 koska sen liukoisuus lisääntyy lämpötilan myötä. Haluttaessa voidaan lisätä proteiinimateriaalia, kuten gelatiinia, ja/tai sopivaa pinta-aktiivista ainetta, kuten on tunnettua alalla, kuparisulfaatti-rikkihappo-elektrolyyttiin pintakäsittelyprosessin helpottamiseksi edelleen.
- 25 Ainakin yksi kaaren muotoinen liukenematon primääri-anodi on asennettu tankkiin 10 lähelle pyörivää rum-pukatodia 12. Primääri-anodin tai -anodien tarkoitus on galvanoida rummun pintaan 30 suhteellisen sileä metallisaostuma elektrolyytistä 14. Voidaan käyttää mitä tahansa määrää primääri-anodeja, mutta on edullista käyttää kahta kaaren muotoista anodia 16 ja 17, kuten kuvassa 1 on esitetty. On myös edullista

- järjestää primäärianodit 16 ja 17 oleellisesti samankeskisiksi pyörivän rumpukatodin 12 kanssa ja järjestää kumpikin anodi n. 4-25 mm etäisyydelle rummun pinnasta 30. Jokainen anodi on edullisimmin etäisyydellä n. 5-15 mm rummun pinnasta 30. Primäärianodit 16 ja 17 voidaan asentaa säiliöön 10 minkä tahansa sopivan perinteisen kiinnityselimen tai -elimien avulla, joita ei ole esitetty.
- 10 Sen lisäksi, että primäärianodit 16 ja 17 on järjestetty lähelle pyörivää rumpukatodia 12, ne on järjestetty toisiinsa nähden siten, että ne muodostavat elektrolyytin kulkuväylän 18. Kalvon valmistusprosessin aikana elektrolyytti saatetaan virtaamaan kulkuväylän 18 kautta primäärianodiin 16 ja 17 ja rummun pinnan 30 välisiin rakoihin pumpulla, joka ei ole esitetty. Tämän elektrolyytin virtauksen aikaansaamiseen voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa alalla tunnettua pumppua. Haluttaessa voidaan jakoputkisto, jota ei ole esitetty, järjestää säiliöön 10 kulkuväylän 18 alaosan lähelle edistämään elektrolyytin jakaantumista kulkuväylään 18.
- Primäärianodit 16 ja 17 voidaan muodostaa mistä tahansa sopivasta alalla tunnetusta sähköä johtavasta materiaalista. Esimerkiksi ne voidaan muodostaa useista metalleista, erityisesti lyijystä tai sen seoksista, jotka ovat alalla hyvin tunnettuja. Anodeja 16 ja 17 voidaan kutsua myös muotokestäviksi anodeiksi "dimensionally stable anodes" eli "DSA", kuten anodit, jotka on esitetty US-patenteissa 3 265 526, 3 632 498 ja/tai 3 711 385. Molemmat anodit 16 ja 17 on sähköisesti kytketty yhteiseen tehonsyöttölaitteeseen 22. Mikä tahansa sopiva sähköinen kytkentä voidaan suorittaa tehonsyöttölaitteen 22 ja anodiin 16

ja 17 välillä. Primäärianodien 16 ja 17 toimintaa kalvonvalmistusprosessin aikana on käsitelty jäljempänä.

- 5 Tämän keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti suuren virrantiheyden vyöhyke dendriittisen kerroksen aikaansaamiseksi elektrolyyttisesti saostettuun kalvoon synnytetään yhdellä tai useammalla käsittelyanodilla 24 anodin 17 loppuosassa. Jokainen
- 10 käsittelyanodi 24 voi olla sähköisesti eristetty anodista 17 ilmaraon tai sopivan eristemateriaalin avulla (ei esitetty), joka erottaa sen täysin anodista 17. Tapauksissa, joissa käytetään eristemateriaalia, voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa alalla tunnettua
- 15 eristemateriaalia.

- Elektrolyytin sekoituksen edistämiseksi kaikkien valmistusvaiheiden aikana jokainen käsittelyanodi 24 on
- 20 liitetty anodiin 17 siten, että muodostuu oleellisesti sileä anodipinta 32, jonka kaikki osat ovat oleellisesti samalla etäisyydellä rummun pinnasta 30. Käytettäessä useita käsittelyanodeita kylvyn ulosmenotai sisääntulopäässä jokaisen käsittelyanodin väli seuraavaan on edullisesti n. 1 - n. 3 kertaa anodipinnan ja rummun pinnan välinen rako. Edullisimmin
- 25 käsittelyanodien väli on n. 1.0 - n. 2.5 kertaa anodin ja katodin pintojen 32 ja 30 välinen rako.

- Jokainen käsittelyanodi 24 kytketään sähköisesti tehonsyöttölaitteeseen, joka on erillinen ja eri kuin primäärinen tehonsyöttölaite. Käyttämällä eri tehonsyöttölaitteita primääri- ja käsittelyanodeita varten on mahdollista jäljempänä selitettävistä syistä synnyttää samanaikaisesti eri virrantiheyksiä käsittelyvyöhykkeelle. Anodi tai anodit 24 voidaan kytkeä
- 30
- 35

erilliseen tehonsyöttölaitteeseen millä tahansa alalla tunnetulla sopivalla tavalla.

Mitä tahansa sopivaa alalla tunnettua tehonsyöttölaitetta voidaan käyttää tehonsyöttölaitteena. Esimerkiksi kukin tehonsyöttölaite voisi olla tasasuuntaaja tasavirran käyttämiseksi tai säädettävä tehonsyöttölaite, jossa on elimet sellaisen virran synnyttämiseksi, jossa on säännöllisesti toistuva sykkivä aalto, kuten siniaalto, neliöaalto, kolmioaalto tai jokin muu haluttu aaltomuoto.

Tämän keksinnön mukaisen laitteiston toiminnan aikana elektrolyyttiä 14 pumpataan kulkuväylään 18 ja primäärianodien 16 ja 17 ja pyörivän rumpukatodin 12 välisiin rakoihin 20 halutulla virtausnopeudella. Primääritehonsyöttölaitteen avulla käytetään primäärianodeissa 16 ja 17 ensimmäistä virtaa, joka on riittävä synnyttämään halutun perusvirrantiheyden. Kuten aikaisemmin on esitetty, perusvirrantiheys tulisi olla rajavirrantiheyden alapuolella. Primäärianodeissa käytettävän virran johdosta metallia saostuu elektrolyytistä 14 rummun pinnalle 30 primäärissä galvanointivyöhykkeessä. Koska perusvirrantiheys on edullisesti pienempi kuin rajavirrantiheys, paksuudeltaan oleellisesti yhtenäinen suhteellisen sileä metallisaostuma, esim. metallikalvo muodostuu rummun pinnalle 30.

Juuri ennen sähköisesti saostetun metallikalvon saapumista alussa käsittelyvyöhykkeelle tai suuren virrantiheyden vyöhykkeelle, käsittelyanodissa tai -anodeissa 24 käytetään toista virtaa. Toisen virran tulisi olla riittävä synnyttämään käsittelyvyöhykkeessä

toisen virrantiheyden, joka on suurempi kuin rajavirrantiheys. Haluttaessa toinen virta voi olla sykkivä virta, jossa ensimmäisen osuuden aikana toinen virrantiheys on suurempi kuin rajavirrantiheys ja toisen osuuden aikana toinen virrantiheys on pienempi kuin rajavirrantiheys. Samanaikaisesti kun toista virtaa käytetään anodissa tai anodeissa 24, ensimmäistä virtaa käytetään anodissa tai anodeissa 24 ja ensimmäistä virtaa käytetään vielä edullisesti anodissa 17.

10

Käsitellyn kuparikalvon tai koraalikuparin muodostamiseksi edellä esitetyn kuparisulfaatti-rikkihappoelektrolyyttiliuoksen avulla elektrolyytin 14 tulisi virrata kulkuväylän 18 ja rakojen 20 kautta virtausnopeudella, joka on alueella n. 0.1 m/s - n. 4 m/s, edullisesti n. 1 m/s - n. 2.5 m/s. Perusvirrantiheyden tulisi olla n. 0.2 A/cm² - n. 2 A/cm², edullisesti n. 0.75 A/cm² - n. 1.5 A/cm². Käsittelyvyöhykkeellä perusvirrantiheyteen superponoidun toisen virrantiheyden keskimääräisen virrantiheyden arvo tulisi olla n. 1.1 A/cm² - n. 6 A/cm², edullisesti n. 2 A/cm² - n. 3 A/cm².

Virrantiheys on osaltaan elektrolyytin virtauksen funktio, ja jos elektrolyytin virtausnopeus lisääntyy, voidaan käyttää suurempaa virrantiheyttä muuttamatta saostettavan metallikalvon ominaisuuksia. Yleisesti ottaen tässä käytetyllä (ellei se muuten selviä asiayhteydestä) termillä "pieni virrantiheys" tarkoitetaan virrantiheyttä, joka on rajavirran alapuolella ja yleisesti alueella n. 0.4 A/cm² - n. 2 A/cm², ja termillä "suuri virrantiheys" tarkoitetaan raja-arvoa suurempaa virrantiheyttä ja yleisesti alueella n. 1.1 A/cm² - n. 6 A/cm², jolloin on ymmärrettävää, että nämä alueet ovat suhteessa suuremmat käytettäessä sykkivää virtaa.

Sen jälkeen kun käsittely on suoritettu loppuun, käsitelty metallikalvo 28 voidaan poistaa rumpukatodilta 12 jollain alalla tunnetulla sopivalla tavalla.

- 5 Esimerkiksi kaavinterää, jota ei ole esitetty, voidaan käyttää kuorimaan käsitelty kalvo rumpukatodilta. Tämän jälkeen kalvo voidaan huuhtoa, kuivata, leikata sopivan kokoiseksi, kääriä vastaanottokelalle 13 ja/tai johtaa yhteen tai useampaan käsittelyvyöhykkeeseen yhtä tai useampaa lisäkäsittelyä varten, 10 kuten esim. edellä mainitussa US-patentissa 3 585 010 on esitetty.

- Kuvan 1 kenno on esitetty kaksi primäärianodia 16 ja 15 17 käsittävänä, jotka anodit muodostavat keskisen kulkuväylän 18 nesteelle, mutta anodien 16 ja 17 sijasta voidaan käyttää yhtä liukenematonta kaaren muotoista anodia, jota ei ole esitetty. Jos käytetään yhtä anodia, anodin keskiosa tulisi varustaa yhdellä 20 tai useammalla aukolla elektrolyytin virtauksen mahdollistamiseksi pyörivän rummun pinnan ja anodipinnan väliseen rakoon. Luonnollisesti käsittelyanodi tai -anodit sijaitsisivat kuten edellä muodostaen käsittelyvyöhykkeen.

- 25 Vaikka keksintöä on edellä selostettu käsitellyn kalvon jatkuvan tuotantojärjestelmän pohjalta, käsiteltyä metallikalvoa voidaan valmistaa myös erissä, jos näin halutaan. Tällaisessa erävalmistusjärjestelmässä voitaisiin käyttää käsittelyanodin tai -anodien 30 sijasta sykkivää virtaa, jota käytetään ainakin yhden primäärianodin osassa kalvon saattamiseksi dendriittikäsittelyyn. Sykkivässä virrassa on ensimmäinen osa, jonka aikana saadaan aikaan ensimmäinen virrantiheys, joka ylittää rajavirrantiheyden, ja toinen 35

osa, jonka aikana saadaan aikaan toinen virrantiheys, joka on pienempi kuin rajavirrantiheys. Ennen sykkivän virran käyttöä metallikalvo saostetaan sähköisesti normaalilla tavalla elektrolyyttiin upotetulle
 5 liikkuvalla katodipinnalle. Sykkivää virtaa metallikalvon saattamiseksi dendriittikäsittelyyn käytetään tämän jälkeen suhteellisen lyhyenä ajanjaksona verrattuna ajanjaksoon, joka tarvitaan saamaan aikaan metallikalvo. Sykkivällä virralla täytyy olla riittä-
 10 vä tiheys ja työjakso (ajallisesti) kuparidendriittien saostamiseksi. Yleisesti sykkivän virran tiheys on alueella n. 2000 - n. 10000 ampeeria/neliöjalkaa ja työjakso (duty cycle) on n. 10-90%, edullisesti n. 40-60%.

15

Kuvassa 2 esitetyssä suoritustavassa käytetään kahta suuren virrantiheyden vyöhykettä, toista kylvyn ulosmenopäässä käyttämällä anodia 24, kuten kuvan 1 suoritustavassa, ja toista suuren virrantiheyden vyöhykettä kylvyn sisääntulopäässä käyttäen anodia 25, joka on rakenteen ja eristyksen puolesta samanlainen kuin edellä anodiin 24 viitaten on esitetty.

Anodin 25 avulla käytettävä suuren virrantiheyden
 25 vyöhyke sisääntulopäässä saa aikaan erittäin toivottavia em. alkionmuodostuskeskuksia, jotka edistävät huokosettoman kalvon muodostumista. Anodi 25 voi toimia samassa virrantiheyden arvossa kuin anodi 24, tai kolmatta tehonsyöttölaitetta käyttäen suuremmassa tai
 30 pienemmässä virrantiheyden arvossa kuin anodi 24. Lisäksi anodi 25 voidaan yhdistää kytkinelimeen, jota ei ole esitetty, jolloin se voidaan valinnaisesti yhdistää toiseen tai kolmanteen tehonsyöttölaitteeseen toimimaan suuressa virrantiheyden, arvossa tai pri-
 35 määriin tehonsyöttölaitteeseen, jolloin se toimii pienemmässä virrantiheyden arvossa ja siitä tulee tosiasiassa primäärianodin 16 jatke.

- Kuva 3 havainnollistaa vielä yhtä tämän keksinnön suoritusmuotoa, jossa anodina 16 ja anodina 17 käytetään useita litteitä tankoelementtejä, joihin on viitattu kirjaimilla a-h. Yksi tai useampi anodin 17 tankoelementeistä a-b ja/tai c voidaan eristää muista anodin 17 muodostavista tankoelementeistä ja sopivasti toiseen tehonsyöttölaitteeseen yhdistettyinä ne voivat toimia sen sijaan suuren virrantiheyden anodina 24. Samoin yksi tai useampia anodin 16 tankoelementeistä a-b, ja/tai c voidaan eristää anodin 16 muodostavista muista tankoelementeistä ja sopivasti toiseen tai kolmanteen tehonsyöttölaitteeseen yhdistettyinä ne voivat toimia sen sijaan suuren virrantiheyden anodina 25. Käytettäessä useita tankoelementtejä saattaa olla toivottavaa sijoittaa eristeet jokaisen tankoelementin väliin oleellisesti sileän kokonaispinnan 30 aikaansaamiseksi anodille 17 (tai anodille 16).
- 20 Jos suuri virrantiheys on lähellä optimia, dendriittien kasvu saostumasta aiheutetaan jo katodipinnalla ja ne tarttuvat hyvin kiinni pohjakalvoon. Jos virrantiheys ylittää optimin, saostumasta tulee jauhemaisempi kuin dendriiteistä, ja sileän kuparin lisäsaostaminen saattaa olla tarpeen "jauhemaisten" dendriittien kiinnitarttumisen varmistamiseksi.
- Tämän keksinnön mukaisesti tuotettu käsitelty metallikalvo voidaan laminoida sopivaan alustaan. On selvää, että laminaatissa käytetty tietty alusta vaihtelee riippuen laminaatin käyttötarkoituksesta ja niistä olosuhteista, joissa laminaattia tullaan käyttämään. Erityisen sopiviin alustoihin kuuluvat polytetrafluorietyleenillä impregnoitu lasikuitu, polyimidi, tietyillä fluoraatuilla hiilivetytuotteilla,

kuten trifluorokloorietyleenin polymeereillä ja tiettyillä kopolymeereillä impregnoitu lasikuitu, ja vastaavat. Kiinnitettäessä kalvoa epoksialustaan on erittäin toivottavaa järjestää kuparikalvoon rajapääällyste, kuten hakijan aikaisemmassa US-patentissa 3 585 010 on esitetty. Tarvittaessa voidaan käyttää liimaa kiinnittämään käsitelty kalvo alustaan. Mitä tahansa perinteistä alalla tunnettua tekniikkaa voidaan käyttää käsitellyn kalvon kiinnityksessä alustaan.

Vaikka keksinnön edullista suoritusmuotoa on kuvattu kuparikalvon tuotannon yhteydessä, nykyisen keksinnön tekniikka on yhtä hyvin sovellettavissa muiden metallien elektrolyyttiseen saostukseen, joihin metalleihin kuuluu lyijy, tina, sinkki, rauta, nikkeli, kulta ja hopea, metallien olematta rajoitettu näihin. Luonnollisesti elektrolyytin laatua, elektrolyytin metalli- ja happopitoisuuksia, virtausnopeutta ja käytettyjä virrantiheyksiä täytyy vaihdella galvanoitavan metallin mukaan.

Vaikka galvanointilaitteiston katodi on kuvattu pyöriväksi rumpukatodiksi, on mahdollista, kuten edellä on mainittu, suorittaa nykyisen keksinnön mukainen prosessi käyttämällä päättymättömän hihnan tyyppistä katodia, t.s. kantajatuokea.

Vaikka käsittelyanodit on kuvattu litteään tangon muotoisiksi, ne voivat, kuten mainittu, olla pyöreitä tai niillä voi olla neliömäinen, ovaali, pitkänomainen tai mikä muu tahansa sopiva muoto.

Selityksessä esitetyt patentit, patenttihakemus ja ulkomaiset patenttijulkaisut on otettu mukaan viittausten vuoksi.

- 5 On selvää, että tämän keksinnön mukaisesti on esitetty prosessi ja laitteisto pintakäsitellyn metallikalvon tuottamiseksi, joka kalvo tyydyttää täydellisesti edellä esitetyt tarkoitukset, keinot ja edut. Keksintöä on kuvattu sen erityisten suoritusmuotojen yhteydessä, mutta on selvää, että monet vaihtoehdot, muunnokset ja variaatiot ovat alan ammattimiehille ilmeisiä edellisen selostuksen valossa. Tämän mukaisesti on tarkoituksena sulkea keksinnön piiriin kaikki sellaiset vaihtoehdot, muunnokset ja variaatiot, jotka
10 kuuluvat oheisten patenttivaatimusten piiriin ja henkeen.
15

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä pintakäsittelyn metallikalvon valmistamiseksi menetelmän käsittäessä seuraavat vaiheet:

- 5 - muodostetaan elektrolyysikenno (10), jossa on elektrolyyttiä (14) ja liikkuva katodipinta (12) upotettuna mainittuun elektrolyyttiin, jossa on metalli-ionikonsentraatio;
- käytetään ensimmäistä, rajavirrantiheyden alapuolella olevaa virrantiheyttä ensimmäisessä vyöhykkeessä (16,17) mainitun katodipinnan (12) galvaaniseksi päällystämiseksi suhteellisen sileällä metallikalvosaostumalla ja
- 10 - käytetään toisessa vyöhykkeessä toista, rajavirrantiheyttä suurempaa virrantiheyttä, **tunnettu** siitä, että toisessa vyöhykkeessä (24), joka katodipinnan (12) liikesuunnassa on ensimmäisen vyöhykkeen muodostavien primäärianodien (16, 17) loppupään ja elektrolyyttikylvyn ulosmenopään välillä, käytetään erillään ensimmäisestä virrantiheydestä toisen, rajavirrantiheyttä suuremman virrantiheyden pulssien jatkuvaa sarjaa, jolloin mainittu toinen virrantiheys muodostaa mainittuun metallikalvosaostumaan ilman lisämetallisaostumaa
- 20 - kiinnittyviä nystyröitä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa kennossa käytetään ainakin yhtä liukenematonta primäärianodia (16, 17) ja ainakin yhtä käsittelyanodia (24) sijoitettuna mainitun primäärianodin perään, jolloin mainittua toista virtaa käytetään kuhunkin mainittuun käsittelyanodiin (24).

3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittua elektrolyyttiä (14) sekoitetaan mainituissa ensimmäisessä ja toisessa vyöhykkeessä (16, 17, 24).

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa kennossa (10) käytetään

- 5 - ainakin kahta primäärianodia (16, 17), jolloin ne on sijoitettuina välimatkan päähän mainitusta katodipinnasta (12) ja toisistaan tilan (20) muodostamiseksi kunkin mainitun primäärianodin ja mainitun katodipinnan väliin ja ainakin yhden
- 10 nesteen kulkuväylän muodostamiseksi, ja
- mainitussa sekoituksessa mainitun elektrolyytin annetaan virrata halutulla nopeudella ainakin yhden mainitun nesteen kulkuväylän (18) ja kunkin mainitun primäärianodin (16, 17) ja mainitun
- 15 katodipinnan (12) välisen mainitun tilan (20) läpi.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että

- 20 - mainittu elektrolyytti käsittää kuparisulfaattirikkihappo-liuoksen;
- mainittua ensimmäistä virrantiheyttä käyttävässä vaiheessa käytetään ensimmäistä virrantiheyttä, joka on alueella n. 0.4 A/cm^2 - n. 2 A/cm^2 ja
- 25 - mainittua toista virrantiheyttä käytetään alueella n. 1.1 A/cm^2 - n. 6 A/cm^2 .

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että

- 30 - mainittu ensimmäinen virrantiheys on alueella n. 0.75 A/cm^2 - n. 1.5 A/cm^2 ja
- mainittu toinen virrantiheys on alueella n. 2 A/cm^2 - n. 3 A/cm^2 .

35 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että

- ensimmäisen vyöhykkeen ensimmäisessä vyöhykkeessä (25) käytetään ensimmäisen suuren virrantiheyden

jatkuvaa pulssien sarjaa alkionmuodostuskohtien tuottamiseksi mainittuun katodipintaan (12), ja

- ensimmäisen vyöhykkeen toisessa vyöhykkeessä (16, 17) käytetään rajavirrantiheyttä pienempää pientä virrantiheyttä mainitun katodipinnan galvaaniseksi päällystämiseksi suhteellisen sileällä metallikalvosaostumalla.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitussa kennossa (10) käytetään ainakin kahta primäärianodia (16, 17), jolloin ne on sijoitettuina välimatkan päähän mainitusta katodipinnasta (12) ja toisistaan kunkin mainitun primäärianodin ja mainitun katodipinnan välisen tilan (20) muodostamiseksi ja ainakin yhden nesteen kulkuväylän (18) muodostamiseksi, ja suoritetaan sekoitus saattamalla mainittu elektrolyytti virtaamaan halutulla nopeudella ainakin yhden mainitun nesteen kulkuväylän (18) ja kunkin mainitun primäärianodin ja mainitun katodipinnan välisen mainitun tilan (20) läpi.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu virtausnopeus on n. 0.1 m/s - n. 4 m/s.

10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että

- mainittu elektrolyytti käsittää kuparisulfaattirikkihappo-liuoksen;
- mainitussa toista virrantiheyttä käyttävässä vaiheessa käytetään virrantiheyttä, joka on alueella n. 0.2 A/cm² - n. 2 A/cm² ja
- mainitut pulssit käsittävät virrantiheyden, joka on alueella n. 0.5 A/cm² - n. 6 A/cm².

11. Laitteisto pintakäsittelyn metallikalvon valmistamiseksi laitteiston käsittäessä:

- elektrolyysikennon (10), joka sisältää elektrolyyttiä (14), jossa on metalli-ionien konsentraatio;
- ainakin osittain mainittuun elektrolyyttiin (14) upotetun liikkuvan katodipinnan (12);
- ensimmäiset anodielimet (16, 17) ensimmäisen, rajavirrantiheyden alapuolella olevan virrantiheyden käyttämiseksi ensimmäisessä vyöhykkeessä mainitun katodipinnan (12) galvaaniseksi päällystämiseksi suhteellisen sileällä metallikalvosaaostumalla, ja
- elimet (24) toisen, rajavirrantiheyttä suuremman virrantiheyden aikaansaamiseksi, **tunnettu** siitä, että elimet (24) on järjestetty toisen rajavirrantiheyttä suuremman virrantiheyden pulssien jatkuvan sarjan käyttämiseksi erillään ensimmäisestä virrantiheydestä mainitun ensimmäisen virrantiheyden jälkeen toisessa vyöhykkeessä, joka katodipinnan (12) liikesuunnassa on ensimmäisen vyöhykkeen muodostavien primäärianodien (16, 17) loppupään ja elektrolyyttikylvyn ulosmenopään välillä, jolloin mainitut toisen virrantiheyden elimet (24) muodostavat mainittuun metallisaostumaan useita nystyröitä, jotka kiinnittyvät mainittuun metallikalvoon ilman lisämetallisaostuman tarvetta mainittuun metallikalvoon.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että

- mainitut elimet ensimmäisen virrantiheyden käyttämiseksi käsittävät ainakin yhden liukenemattoman primäärianodin (16, 17) mainituksa kennossa (10) ja elimet ensimmäisen virran käyttämiseksi kussakin mainituksa primäärianodissa, ja
- mainitut toiset anodielimet (24) käsittävät ainakin yhden käsittelyanodin, joka on sijoitettu mainittuun kennoon mainittujen ensimmäisten anodielinten

perään ja elimet toisen virran pulssien jatkuvan sarjan käyttämiseksi erillään ensimmäisestä virran-tiheydestä ainakin yhdessä mainitussa käsittelyanodissa (24).

5

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on useampia käsittelyanodeita (a, b, c).

10

14. Patenttivaatimusten 12 tai 13 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että se käsittää elimet mainitun elektrolyytin sekoittamiseksi mainitussa ensimmäisessä ja toisessa vyöhykkeessä.

15

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on

- ainakin kaksi primäärianodia (16, 17) mainitussa kennossa (10), jolloin mainitut primäärianodit on sijoitettu välimatkan päähän mainitusta katodipinnasta ja toisistaan ainakin yhden nesteen kulkuväylän (18, 20) muodostamiseksi, ja
- mainitut sekoituselimet käsittävät elimet, jotka saavat aikaan mainitun elektrolyytin virtauksen halutulla nopeudella mainitun kulkuväylän (18) ja kunkin mainitun primäärianodin ja mainitun katodipinnan välisen mainitun tilan (20) läpi.

20

25

16. Jonkin patenttivaatimuksen 13-15 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on elimet kunkin mainitun käsittelyanodin varustamiseksi virrantiheydellä, joka muodostuu virtapulsseista, joilla on n. 0.05 - 50 ms kestävä työvaihe, jota seuraa n. 0.05 - 50 ms kestävä lepovaihe.

30

35

17. Jonkin patenttivaatimuksen 13-15 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että siinä on elimet kunkin mainitun käsittelyanodin varustamiseksi virrantiheydellä, joka muodostuu virtapulsseista, joilla on

n. 0.10 - 10 ms kestävä työvaihe, jota seuraa n. 0.10 - 10 ms kestävä lepovaihe.

18. Patenttivaatimuksen 11 mukainen laitteisto,
5 **tunnettu** siitä, että siinä on

- elimet (25) suuren virrantiheyden jatkuvan pulssien sarjan käyttämiseksi ensimmäisen vyöhykkeen ensimmäisessä vyöhykkeessä alkionmuodostuskohtien synnyttämiseksi mainittuun katodipintaan (12), ja
- 10 - elimet (16, 17) toisen, pienen virrantiheyden käyttämiseksi ensimmäisen vyöhykkeen toisessa vyöhykkeessä mainitun katodipinnan (12) galvaaniseksi päällystämiseksi suhteellisen sileällä metallikalvosaostumalla.

15

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto,
tunnettu siitä, että

- mainitut elimet ensimmäisen virrantiheyden käyttämiseksi käsittävät ainakin yhden liukenemattoman primäärianodin mainitussa kennossa ja elimet
- 20 ensimmäisen virran käyttämiseksi kussakin mainitussa primäärianodissa, ja
- toisen, suuren virrantiheyden elimet käsittävät ainakin yhden käsittelyanodin (24), joka on sijoitettu mainitun primäärianodin perään.
- 25

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto,
tunnettu siitä, että siinä on useita suurta virrantiheyttä käyttäviä käsittelyanodeita (a, b, c).

30

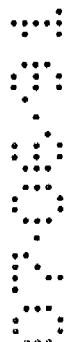
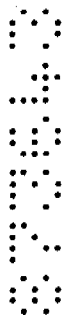
21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto,
tunnettu siitä, että siinä on ainakin kaksi primäärianodia (16, 17) mainitussa kennossa (10), jolloin mainitut primäärianodit on sijoitettu välimatkan päähän mainitusta katodipinnasta (12) ja toisistaan

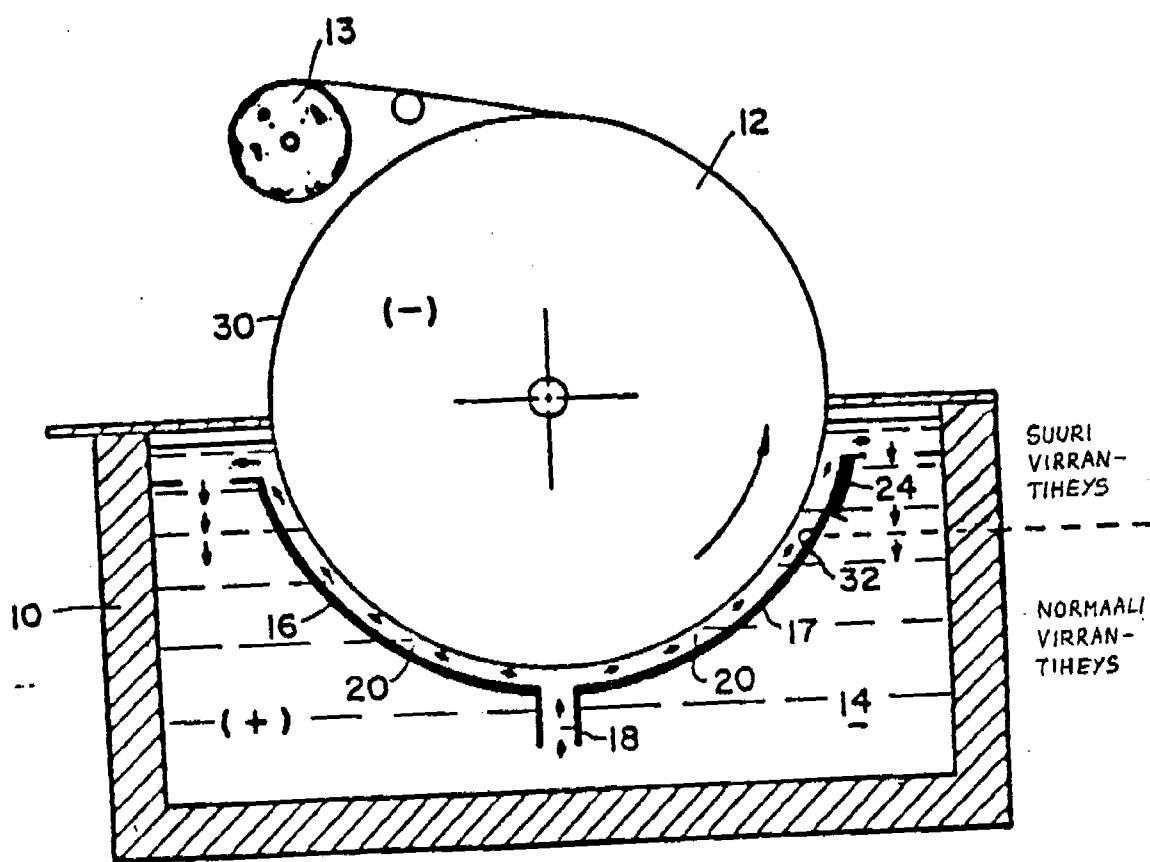
35 ainakin yhden nesteen kulkuväylän (18, 20) muodostamiseksi ja sekoituselimet, jotka käsittävät elimet, jotka saavat aikaan mainitun elektrolyytin virtauksen

halutulla nopeudella mainitun kulkuväylän (18) ja kunkin mainitun perimäärianodin ja mainitun katodipinnan väisen mainitun tilan (20) läpi.

5 22. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että mainittu katodipinta (12) käsittää pyörivän rummun.

23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laitteisto,
10 **tunnettu** siitä, että mainittu katodipinta käsittää alumiinikantajan.





2/3

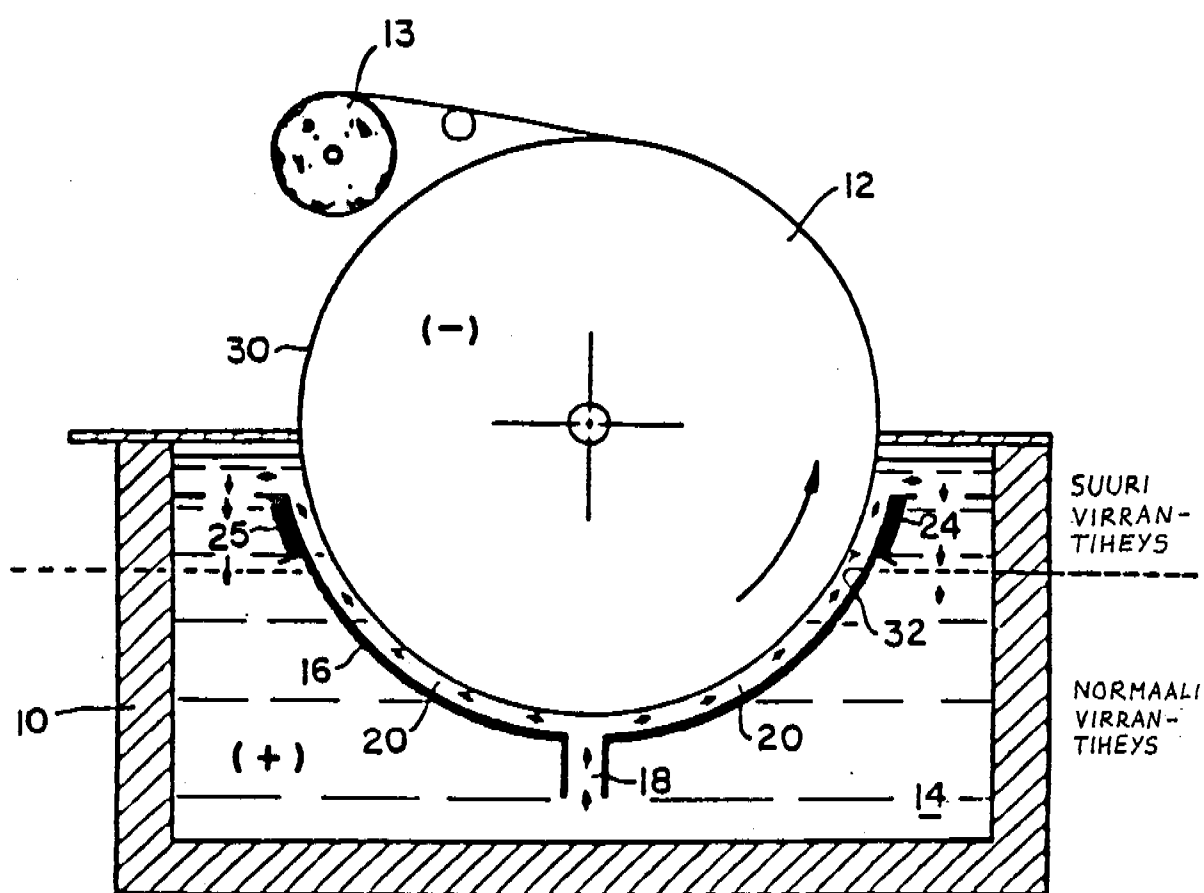


FIG. 2

3/3

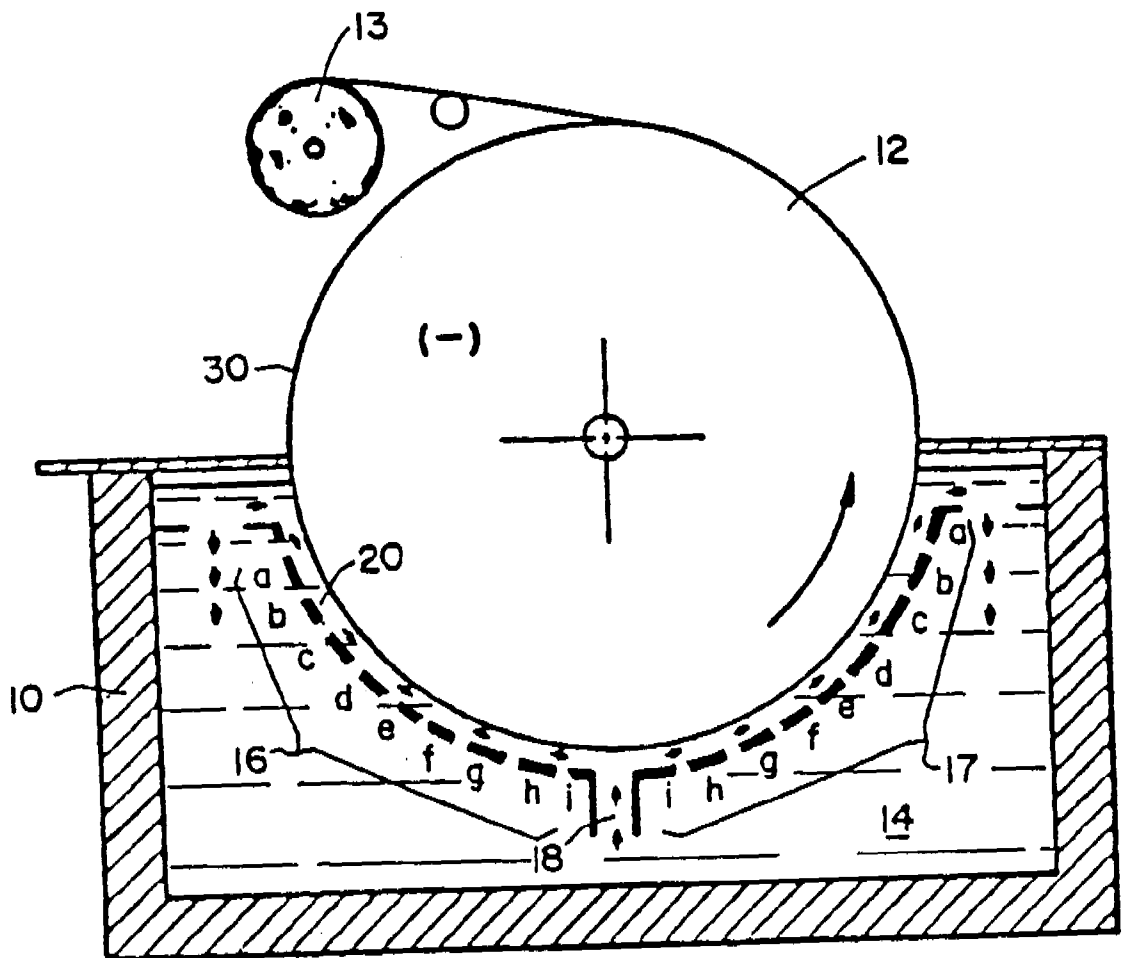


FIG. 3

Hak.n:o

873643

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökning

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

4.490.218 / (C25D/04)
4.318.794 (C25D/00)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

[illegible]

Allekirjoitus