

(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
10. Mai 2012 (10.05.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/059473 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C25D 3/06 (2006.01) *C25D 17/10* (2006.01)
C25D 3/10 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/069144
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
31. Oktober 2011 (31.10.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
A 1817/2010 4. November 2010 (04.11.2010) AT
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN** [AT/AT]; Karlsplatz 13, A-1040 Wien (AT). **CEST GMBH KOMPETENZZENTRUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE OBERFLÄCHENTECHNOLOGIE** [AT/AT]; Viktor-Kaplan-Strasse 2, A-2700 Wiener Neustadt (AT).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KRONBERGER, Hermann** [AT/AT]; Geblergasse 103/7, A-1170 Wien (AT). **WOLF, Günter** [AT/AT]; Wallensteinstrasse 28/5, A-1200 Wien (AT).
- (74) **Anwalt:** **VOEGELE, Andreas**; Schwarz & Partner, Wipplingerstrasse 30, A-1010 Wien (AT).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, 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, MD, 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)



WO 2012/059473 A1

(54) **Title:** METHOD FOR DEPOSITING HARD CHROMIUM FROM CR(VI)-FREE ELECTROLYTES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON HARTCHROM AUS CR(VI)-FREIEN ELEKTROLYTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the electrodeposition of hard chromium on a substrate from an electrolyte solution containing Cr(II), Cr(III), or mixtures thereof, and halides, wherein the formation of elemental halogen is prevented by the use of a soluble anode or elemental halogen that develops during the deposition is complexed.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Hartchrom auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II), Cr(III) oder Mischungen daraus sowie Halogenide, wobei die Bildung von elementarem Halogen durch Verwendung einer Lösungsanode verhindert wird oder dass während der Abscheidung entstehendes elementares Halogen komplexiert wird.

„Verfahren zur Abscheidung von Hartchrom aus Cr(VI)-freien Elektrolyten“

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom, vorzugsweise Hartchrom, auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II), Cr(III) oder Mischungen daraus sowie Halogenide.

5

Hartchrom wird als Verschleiß- und Korrosionsschutz nach derzeitigem Stand der Technik in hohen Schichtstärken nahezu ausschließlich aus Chromsäureelektrolyten hergestellt. Je nach Abscheidungsbedingungen werden dabei Härten zwischen 800 und 1150 HV_{0,1} erzielt. Eine weitere Steigerung der Härte kann bei konventionellem Hartchrom nur durch
10 Nachbehandlung erzielt werden. Wegen des karzinogenen Potentials von Cr(VI)-Verbindungen und daraus resultierender Einschränkungen, wie z.B. der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung), sind verstärkte Bestrebungen im Gange, nicht nur Produkte, sondern auch Herstellungsprozesse Cr(VI)-frei zu gestalten. Betroffen davon sind insbesondere die Luftfahrt- und Automobilindustrie inkl. deren Zulieferindustrien.

15

Trotz erheblicher Forschungsanstrengungen ist die Abscheidung von Hartchrom aus Cr(III)-elektrolyten in Schichtstärken >50 µm bisher nicht zufrieden stellend gelöst. Unter anderem wurden wegen der angestrebten Vermeidung von unerwünschten Anodenreaktionen für die Verwendung dimensionsstabiler (Gas entwickelnder) Elektroden in der Literatur
20 Abscheidungen vorwiegend aus Sulfatelektrolyten vorgeschlagen, häufig unter Verwendung von Additiven.

Die GB 1 488 381 und die GB 1 144 913 sehen die Verwendung von Dimethylformamid (DMF), die US 4,107,004 die Verwendung von Hypophosphit vor. Die Abscheidung von
25 dünnen Cr-Schichten für dekorative Zwecke erfolgt häufig aus Formiat- Oxalat- bzw. Maleat- basierten Cr(III) Elektrolyten mit Glyzin als Additiv.

In der US 4,804,446 wird ein Elektrolyt basierend auf CrCl₃ mit Zusätzen von Borsäure (als Puffer), KBr (als Leitsalz) sowie verschiedenen organischen Säuren (Ameisensäure,
30 Glykolsäure und Zitronensäure) bzw. deren Na- oder K-Salzen offenbart.

Die WO 2007/115030 A1 beschreibt die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromsulfat/Chlorid-Elektrolyten. Die veröffentlichte US-Patentanmeldung. 2008/0169199 A1 beschreibt die Verwendung eines dreiwertigen Chromelektrolyten auf Basis von Sulfat
35 und/oder Chlorid mit verschiedenen Bromiden als Additiven.

Die Hauptnachteile der bisher beschriebenen Verfahren im Vergleich zur Abscheidung von Hartchrom aus konventionellen sechswertigen Elektrolyten liegen zumeist in einer geringen maximalen Schichtdicke d (meist $d < 15\mu\text{m}$) sowie mangelhafter Schichtqualität oder Haftfestigkeit etc. begründet. Sulfatbasierte Elektrolyte weisen häufig den Nachteil einer – für Cr(III)-Elektrolyte unerwünschten – Bildung von Cr(VI) als Nebenreaktion an der Anode auf, der Nachteil halogenidbasierter Elektrolyte ist bei Verwendung dimensionsstabiler Elektroden die anodische Reaktion des Elektrolyten unter Halogenentwicklung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs genannten Art bereit zu stellen, bei dem diese Nachteile vermieden werden. Insbesondere soll ein Verfahren bereit gestellt werden, bei dem eine Chromschicht auf einem Substrat abgeschieden wird, welche eine gute Haftung und sehr hohe Härte und kein oberes Limit für die erzielbaren Schichtdicken aufweist. Gleichzeitig soll die Chromschicht hohen Glanz aufweisen. Vor allem aber sollen die Nachteile des Standes der Technik betreffend die Toxizität und Karzinogenität von Cr-(VI)- Verbindungen vermieden werden.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom, vorzugsweise Hartchrom, auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II), Cr(III) oder Mischungen daraus sowie Halogenide gelöst, indem die Bildung von elementarem Halogen durch Verwendung einer Lösungsanode verhindert wird oder indem während der Abscheidung entstehendes elementares Halogen komplexiert wird.

Die bevorzugten Halogenide sind Iodide und Bromide, wobei allerdings den Bromiden oder Mischlösungen aus Iodid/Bromid der Vorzug gegeben wird.

In einer Ausführungsvariante kann vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr-Metall in sauren Halogenidlösungen erfolgt.

Alternativ dazu kann vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Mischen einer Lösung von Cr(III) Halogenid und einer Cr(II)-hältigen Lösung erfolgt. Bei dieser Ausführungsvariante kann einerseits vorgesehen sein, dass die Herstellung der Cr(II)-hältigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall und die Zumischung zur Elektrolytlösung diskontinuierlich erfolgen. Andererseits kann aber auch vorgesehen sein, dass die Herstellung der Cr(II)-hältigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall und die Zumischung zur Elektrolytlösung kontinuierlich mittels Bypass erfolgen.

In einer Ausführungsvariante kann vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III)-Halogeniden und die in situ - Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) direkt am Substrat oder mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt.

- 5 Alternativ dazu kann aber auch vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III)-Halogeniden und die ex situ - Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt.

10 Die Abscheidung von metallischem Chrom verläuft augenscheinlich über Cr(II)- Ionen als Zwischenstufe. Diese werden bei Verwendung konventioneller Cr (VI)- oder auch kommerzieller Cr(III)- Elektrolyte „in situ“, also im Reaktionsgefäß und überdies direkt an der Kathodenoberfläche, also am Werkstück als Zwischenstufe gebildet.

15 Erfahrungsgemäss ist eine gewisse Mindestkonzentration dieser (sehr unbeständigen) Ionen zwar für die Abscheidung unabdingbar, verursacht aber in dieser Situation eine zunehmende Störung der Abscheidung (durch sog. Oleation der Cr (III)-Hydrate) welche die vermutliche Ursache für die begrenzte Schichtdicke von kommerziellen Cr(III)-Prozessen darstellen. Diese Oleation, welche die weitere Chromabscheidung unterbindet, wird durch ein
20 gleichzeitiges Zusammentreffen von (1.) hohen Cr(II)- Konzentrationen und (2.) hohen pH- Werten – einer Folge der ebenfalls immanenten Wasserstoffentwicklung – begünstigt.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird ein hoher Cr(II)-Gehalt bei gleichzeitig niedrigem pH-Wert erzeugt, was offenbar diese Oleation verhindert. Gewährleistet wird dies entweder durch:

- 25 1. direkte Auflösung von Chrommetall zu Cr(II), welches teilweise unmittelbar durch die Säure oder Sauerstoff zu Cr(III) weiterreagiert. Das Ergebnis ist eine (bezüglich Oleation) ausreichend saure Cr(II)/Cr(III)Lösung mit hohem Cr(II)-Gehalt.
- 30 2. die elektrochemische Erzeugung von Cr(II) an Hilfselektroden innerhalb (in situ) oder außerhalb (ex situ) des Reaktionsgefäßes bei relativ positiven Potentialen (-450 mV). Die (lokale) Alkalisierung ist an solchen Hilfelektroden geringer als am Werkstück bei der Cr-Metallabscheidung (bei ca. -1100 mV) und überdies nicht relevant, da sie in weiterer Entfernung von der Hilfselektrode durch die Einwirkung der überschüssigen Säure kompensiert wird.
- 35 3. In konventionellen Cr(VI)-Elektrolyten wird eine zu hohe lokale Konzentration von Cr(II)-Ionen an der Kathode durch die hohe Oxidationskraft der im hohen Überschuss vorliegenden Cr(VI)- Ionen weitgehend unterbunden.

Wenn eine Hilfselektrode eingesetzt wird, weist diese im Bereich technischer Stromdichten bevorzugt eine (negative) Wasserstoffüberspannung von – dem Betrag nach – mindestens 450 mV auf. Zu diesem Zweck einer ausreichenden hohen Überspannung für Wasserstoff kann beim Einsatz einer Hilfselektrode vorgesehen sein, dass die Hilfselektrode eine Oberfläche aus Pb, Hg, Amalgam oder vorzugsweise aus leitfähigen (z.B. Bor-dotierten) Diamanten aufweist.

5

Insbesondere in den Ausführungsvarianten, bei denen keine Lösungsanoden vorgesehen sind, ist bevorzugt vorgesehen, dass die Elektrolytlösungen Komplexbildner für elementares Halogen aufweisen, um die Freisetzung von toxischen Halogenen zu unterbinden.

10

Obwohl prinzipiell unterschiedliche Komplexbildner in Frage kommen, wobei der Fachmann aus einer Reihe ihm bekannter Komplexbildner auswählen kann, die für Halogene geeignet sind, ist in einer bevorzugten Ausführungsvariante vorgesehen, dass der Komplexbildner eine quarternäre Ammoniumverbindung bzw. ein Gemisch solcher Verbindungen ist. Beispiele für geeignete Ammoniumverbindungen sind N-Methyl-ethylpyrolidiniumbromid sowie N-Methyl-ethyl-morpholinium-bromid.

15

Weiters ist bevorzugt vorgesehen, dass der Komplex, der aus einer Reaktion der Komplexbildner mit Halogen, vorzugsweise Brom oder Iod während der Metallabscheidung gebildet wird, durch Reduktionreaktion wieder zum Komplexbildner und Halogenid, vorzugsweise Bromid oder Iodid, regenerierbar ist und auf diese Weise recycelt werden kann. Diese Regenerierung kann beispielsweise durch Rekombination mit kathodisch gebildetem Wasserstoff oder durch Auflösung von Chrommetall erfolgen. Die zuvor genannten Beispiele sind geeignete Komplexbildner.

20

25

Bei Ausführungsvarianten mit Lösungsanode ist bevorzugt vorgesehen, dass die Lösungsanode aus Chrommetall besteht oder Chromlegierungen umfasst.

30

Wie die Ausführungsbeispiele auch noch im Detail zeigen werden, hat es sich überraschenderweise als günstig erwiesen, wenn die galvanische Abscheidung bei Temperaturen unter 40°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 37°C erfolgt. Bei diesen Verfahrensbedingungen konnten qualitativ besonders hochwertige Schichten erzielt werden.

35

Wie einzelne Ausführungsbeispiele ebenfalls zeigen, wurden nach diesem Verfahren, insbesondere bei Verwendung von Komplexbidnern, Härten bis zu 1650 HV erzielt, welche damit den Härtebereich von Chrom aus konventionellen Cr(VI)-Bädern (bis ca. 1150 HV) signifikant übersteigen.

Ebenso weist das erfindungsgemäße Verfahren im Gegensatz zu kommerziellen Cr(III)-basierten Verfahren, bei denen häufig eine maximale Schichtdicke von nur 15 µm erzielt wird, den Vorteil praktisch unbegrenzter Schichtdicken, ähnlich den Cr(VI)-basierten Verfahren auf.

Folglich kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die Härte des abgeschiedenen Chroms über 1150 HV beträgt und/oder dass die Schichtdicke des abgeschiedenen Chroms über 15 µm beträgt.

Nachfolgend werden noch weitere Details und Vorteile der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und detaillierteren Beschreibungen erläutert.

Vergleichsbeispiel:

Ein Stück Kupferblech mit 1 cm² freier Oberfläche wurde geschliffen (Körnung 600), entfettet und als Substrat in einem einfachen 2 l Reaktionsgefäß mit einer Pt-beschichteten Titan-Streckmetallanode in 1 Liter einer frisch bereiteten Lösung aus 52 g (1 Mol) Chrompulver, aufgelöst in 2,6 Mol HBr, bei 47°C für 40 min. bei konstanter Stromdichte von 110 [A.dm⁻²] beschichtet. Es wurde eine gleichmässige, glänzende Schicht mit einer Schichtstärke von 8 µm erhalten, die Härte betrug 950 HV (Vickers Härte).

Eine Senkung der Badtemperatur auf 37°C führte unter sonst gleichen Bedingungen (110 [A.dm⁻²], selbe Lösung und Probenvorbereitung, 40 min. Abscheidungsdauer) zu einer Schichtstärke von 25 µm und einer Härte von 1200 HV

Beispiel 1:

Stahlblech mit 1 cm² freier Oberfläche wurde nach mechanischer und chemischer Vorbehandlung in einer Anordnung analog Beispiel 1 unter Schutzgas mit einer früher (2 Wochen zuvor) bereiteten Lösung von 52g (1 Mol) Chrompulver, aufgelöst in 2,6 Mol HBr und einem Zusatz von je 0,2 Mol N-Methyl-ethyl-pyrolidiniumbromid sowie N-Methyl-ethyl-morpholiniumbromid bei 57 [A.dm⁻²] konstanter Stromdichte 120 Minuten lang bei 35 °C beschichtet. Anstelle der Entwicklung von Br₂ wurde an der Anode die Bildung einer schweren, halbflüssigen organischen Komplexphase beobachtet, welche als Bodenkörper ausgeschieden wurde. Der Bromgeruch des abgeführten Spülgases war wahrnehmbar, gegenüber dem Experiment ohne Komplexbildner jedoch sehr deutlich reduziert.

Die erhaltene Chromschicht wies eine Dicke von 60 µm bei sehr guter Schichtqualität sowie eine Härte von 1400 HV auf.

Beispiel 2:

Eine Lösung von 1 Mol frisch gefälltem Chrom(III)-hydroxid, aufgelöst in 2,6 Mol HBr mit einem Zusatz von je 0,2 Mol N-Methyl-ethyl-pyrolidiniumbromid sowie N-Methyl-ethyl-morpholinium-bromid wurde zur Einstellung eines ausreichenden Cr(II)-Gehaltes unter Verwendung einer 10 cm² großen Hilfskathode aus Blei für 1 h bei einer Stromdichte von 1 [A.dm⁻²] vorelektrolysiert.

Anschließend wurde ein Stück Kupferblech mit 1 cm² freier Oberfläche nach mechanischer und chemischer Vorbehandlung in einer Anordnung analog Beispiel 2 unter Schutzgas in dieser Lösung bei 19°C und 30 [A.dm⁻²] konstanter Stromdichte 120 Minuten lang als Substrat galvanisch beschichtet. Die Entwicklung von freiem Brom wurde, wie in Beispiel 2 durch Bildung einer Brom-Komplexphase sowohl während der Vorelektrolyse, als auch während der Abscheidung verhindert. Es wurde eine matte Schicht mit 9 µm Schichtdicke und einer Härte von 1630 HV erhalten

Im erfindungsgemässen Verfahren wird die Bildung von freiem Halogen entweder durch Komplexbildung unter Ausscheidung von organischen, nicht wasserlöslichen Halogenkomplexen höherer Dichte, oder durch die -in Halogenidlösungen mögliche Verwendung von Lösungsanoden vermieden.

Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zur galvanischen Herstellung von Chromschichten aus Cr(VI)-freien Elektrolyten auf Basis von sauren Halogenidlösungen, insbesondere Iodid und Bromid.

Neben der Verwendung von Halogenen, bevorzugt Bromiden oder Jodiden, für die Herstellung eines dreiwertigen Chromelektrolyten sind folgende Aspekte zusätzliche Merkmale der Erfindung:

1. Die Herstellung einer Elektrolytlösung (Chromlösung), umfassend ein Gemisch von 2- und 3- wertigen Chromionen mit einem hohen gehalt an Cr(II), erfolgt durch:
 - a. Mischen von 2- und 3- wertigen Chromlösungen oder -salzen,
 - b. direkte Auflösung von Chrommetall
 - c. eine Kombination von Auflösung dreiwertiger Chromsalze und Auflösung von Chrommetall oder
 - d. Elektrochemische Reduktion von Cr(III) -Lösungen in situ oder mittels Hilfelektroden.
2. Die Vermeidung der unerwünschten Bildung von Cr(VI) wird erzielt durch:

- a. Anodische Oxidation von Bromid oder Iodid oder
 - b. Verwendung von Lösungsanoden (Metalloxydation).
3. Die Vermeidung von freiem Brom oder Iod erfolgt durch Komplexbildung mittels Additiven, beispielsweise von quarternären Ammoniumverbindungen.

5

Lösungsanoden sind – im Gegensatz zum erfindungsgemässen Verfahren - in konventionellen sauren Sulfatelektrolyten wegen der Passivierung von metallischem Chrom nicht einsetzbar.

- 10 Die Abscheidung von Chrom aus Cr(III)-jodidlösungen wurde in zwei Patenten aus den 1930-iger Jahren (DE 575450, 1933, DE 579065, 1933) beschrieben und konnte in eigenen Versuchen reproduziert werden. Es wurden Schichten mit gutem Aussehen, jedoch mäßiger Härte auf Cu-Substraten erzielt. Besonderer Nachteil dieses Verfahrens ist die Bildung von freiem Halogen an der Anode.

15

Die vorliegende Erfindung basiert zum Beispiel auf Versuchen zur Abscheidung von Chrom aus CrBr₃-Elektrolyten, sowie aus Elektrolyten basierend auf Cr(II)/Cr(III) –Gemischen. Diese erbrachten auf Cu und Stahlsubstraten sehr gute Ergebnisse bezüglich Schichtqualität sowie hohe Schichtstärken > 150µm.

20

Selbst im Vergleich zu konventionellem Hartchrom werden (ohne Wärmebehandlung) hervorragende Härten bis ca. 1600 HV erzielt. Die verwendeten halogenidbasierten Cr(III)-Elektrolyte weisen überdies im Vergleich zu bekannten Elektrolyten eine bemerkenswerte Streufähigkeit auf, was die Abscheidung gleichmäßiger Schichten auf Bauteilen mit ungünstiger Geometrie erleichtert.

25

Bevorzugt bestehen die verwendeten Lösungen vorwiegend aus Halogeniden, vorzugsweise Bromiden oder Iodiden.

- 30 Die Komplexbildner, beispielsweise quarternäre Ammoniumverbindungen, können die Bindung von freiem Halogenid unter Bildung abtrennbarer organischer Bromkomplexe bewirken.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II), Cr(III) oder Mischungen daraus sowie Halogenide, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung von elementarem Halogen durch Verwendung
5 einer Lösungsanode verhindert wird oder dass während der Abscheidung entstehendes elementares Halogen komplexiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halogenide Iodide, vorzugsweise Bromide sind.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr-Metall in sauren Halogenidlösungen erfolgt.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Mischen einer Lösung von Cr(III) Halogenid und einer Cr(II)-hältigen Lösung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Cr(II)-
20 hältigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall erfolgt und die Zumischung zur Elektrolytlösung diskontinuierlich erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Cr(II)-
hältigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall erfolgt und die Zumischung zur
25 Elektrolytlösung kontinuierlich mittels Bypass erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III) Halogeniden und die in situ
- Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) direkt am Substrat oder mittels wenigstens einer
30 Hilfselektrode erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III) Halogeniden und die ex situ
- Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfselektrode bei technischen Stromdichten ihrem Betrag nach eine Wasserstoffüberspannung von $> 450\text{mV}$ aufweist.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfselektrode eine Oberfläche aus Pb, Hg, Amalgam oder vorzugsweise aus leitfähigen Diamanten aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Elektrolytlösungen Komplexbildner für elementares Halogen enthalten.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner eine quarternäre Ammoniumverbindung ist.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner aus dem gebildeten Halogenkomplex, vorzugsweise komplexiertem Brom, durch Reduktionreaktion regenerierbar ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierung durch
20 Rekombination mit kathodisch gebildetem Wasserstoff oder durch Auflösung von Chrommetall erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 Lösungsanode aus Chrommetall besteht oder Chromlegierungen umfasst.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die galvanische Abscheidung bei Temperaturen unter 40°C , vorzugsweise zwischen 20°C und 37°C erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/069144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25D3/06 C25D3/10 C25D17/10
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D
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 practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 917 517 A (JORDAN JOSEPH THOMAS ET AL) 4 November 1975 (1975-11-04) abstract column 3, line 29 - column 6, line 24 -----	1,2,11, 12,16
X	EP 0 088 192 A1 (M & T CHEMICALS INC [US]) 14 September 1983 (1983-09-14) abstract page 2, line 18 - page 5, line 5 page 6, line 20 - page 8, line 12 page 8, lines 25-33 -----	1,2,11, 12,16
X	US 4 054 494 A (GYLLENSPETZ JEFFREY ET AL) 18 October 1977 (1977-10-18) abstract column 3, line 6 - column 5, line 3 ----- -/--	1,2,11, 12,16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 18 January 2012	Date of mailing of the international search report 30/01/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Haering, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/069144

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 368 747 A (BRITISH NON FERROUS METALS RES) 2 October 1974 (1974-10-02) page 1, line 84 - page 2, line 80 -----	1,2,11, 12,16

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

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

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **1-3, 11-16 (all partially)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see annex PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 3-10, 15 (in full); 1, 2, 16 (in part)

Method for the galvanic deposition of chromium containing Cr(II) AND Cr (III) and halides, a soluble anode being used.

2. Claims: 11-14 (in full); 1, 2, 16 (in part)

Method for the galvanic deposition of chromium containing Cr(II) OR Cr (III), halides and a complexing agent, for preventing the formation of elementary halogen.

Continuation of Box II.2.

Claims: 1-3, 11-16 (all in part)

The present claims relate to an extremely large number of possible methods. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can be found for only a very small proportion of the claimed methods; see the examples. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration for the purposes of determining the extent of the search in respect of claims 1 to 3 and 11 to 16 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). The search in respect of claims 1 to 3 and 11 to 16 was restricted to the claimed methods which appear to be supported by the description and which involve a mixture of divalent and trivalent chromium and either a soluble anode or a complexing agent of a bromide or iodide, N-methyl-ethyl-pyrolidinium bromide or M-methyl-ethyl-morpholinium bromide.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.2) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/069144

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3917517	A	04-11-1975	AU 7383874 A 08-04-1976
			BE 820802 A2 03-02-1975
			CA 1030094 A1 25-04-1978
			DE 2447897 A1 17-04-1975
			FR 2247550 A1 09-05-1975
			GB 1482747 A 10-08-1977
			IT 1020962 B 30-12-1977
			JP 50066442 A 04-06-1975
			JP 57042713 B 10-09-1982
			NL 7413211 A 14-04-1975
			SE 7412152 A 11-04-1975
			US 3917517 A 04-11-1975

EP 0088192	A1	14-09-1983	DE 3274123 D1 11-12-1986
			EP 0088192 A1 14-09-1983
			JP 1768473 C 30-06-1993
			JP 4045598 B 27-07-1992
			JP 58153795 A 12-09-1983

US 4054494	A	18-10-1977	NONE

GB 1368747	A	02-10-1974	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25D3/06 C25D3/10 C25D17/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 917 517 A (JORDAN JOSEPH THOMAS ET AL) 4. November 1975 (1975-11-04) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 29 - Spalte 6, Zeile 24 -----	1,2,11, 12,16
X	EP 0 088 192 A1 (M & T CHEMICALS INC [US]) 14. September 1983 (1983-09-14) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 5 Seite 6, Zeile 20 - Seite 8, Zeile 12 Seite 8, Zeilen 25-33 -----	1,2,11, 12,16
X	US 4 054 494 A (GYLLENSPETZ JEFFREY ET AL) 18. Oktober 1977 (1977-10-18) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 6 - Spalte 5, Zeile 3 ----- -/--	1,2,11, 12,16
<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 : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
18. Januar 2012	30/01/2012	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter 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	GB 1 368 747 A (BRITISH NON FERROUS METALS RES) 2. Oktober 1974 (1974-10-02) Seite 1, Zeile 84 - Seite 2, Zeile 80 -----	1,2,11, 12,16

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

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

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. 1-3, 11-16(alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

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

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

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

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

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

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

1. Ansprüche: 3-10, 15(vollständig); 1, 2, 16(teilweise)

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom enthaltend Cr(II) UND Cr(III), Halogenide, wobei eine Lösungsanode verwendet wird.

2. Ansprüche: 11-14(vollständig); 1, 2, 16(teilweise)

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom enthaltend Cr(II) ODER Cr(III), Halogenide und ein Komplexbildner, um die Bildung von elementaren Halogen zu verhindern

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-3, 11-16(alle teilweise)

Die vorliegenden Ansprüche beziehen sich auf eine extrem große Zahl möglicher Verfahren. Stützung und Offenbarung im Sinne der Artikel 6 und 5 PCT lassen sich jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verfahren finden, siehe Beispiele. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für die Ansprüche 1 bis 3 und 11 bis 16 berücksichtigt wurde (PCT-Richtlinien 9.19 und 9.23). Die Recherche zu den Ansprüchen 1 bis 3 und 11 bis 16 wurde auf die beanspruchten Verfahren beschränkt, die anscheinend durch die Beschreibung gestützt sind, die mit einer Mischung aus divalentem und trivalentem Chrom, sowie entweder mit einer Lösungsanode oder mit einem Komplexbildner eines Bromids oder Iodids, N-Methyl-ethyl-pyrrolidiniumbromid oder M-Methyl-ethyl-morpholinium-bromid.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/069144

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3917517	A	04-11-1975	AU 7383874 A 08-04-1976
			BE 820802 A2 03-02-1975
			CA 1030094 A1 25-04-1978
			DE 2447897 A1 17-04-1975
			FR 2247550 A1 09-05-1975
			GB 1482747 A 10-08-1977
			IT 1020962 B 30-12-1977
			JP 50066442 A 04-06-1975
			JP 57042713 B 10-09-1982
			NL 7413211 A 14-04-1975
			SE 7412152 A 11-04-1975
			US 3917517 A 04-11-1975

EP 0088192	A1	14-09-1983	DE 3274123 D1 11-12-1986
			EP 0088192 A1 14-09-1983
			JP 1768473 C 30-06-1993
			JP 4045598 B 27-07-1992
			JP 58153795 A 12-09-1983

US 4054494	A	18-10-1977	KEINE

GB 1368747	A	02-10-1974	KEINE
