(11) **EP 1 362 934 A1** 

(12)

### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

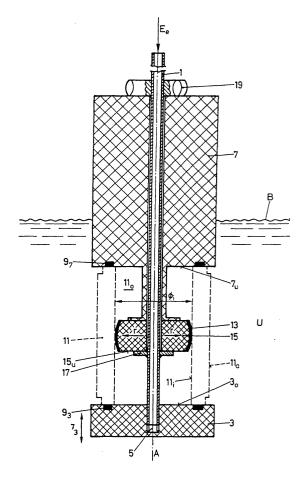
- (43) Veröffentlichungstag:19.11.2003 Patentblatt 2003/47
- (51) Int CI.<sup>7</sup>: **C25D 17/06**, C25F 5/00, C25F 7/00

- (21) Anmeldenummer: 03008385.1
- (22) Anmeldetag: 21.04.1998
- (84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI SE
- (62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ: 98913496.0 / 1 080 254
- (71) Anmelder: Unaxis Balzers Aktiengesellschaft 9496 Balzers (LI)
- (72) Erfinder: Hans, Michael
  North Tonawanda, NY 14120 (US)
- (74) Vertreter: Troesch Scheidegger Werner AG Schwäntenmos 14 8126 Zumikon (CH)

#### Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 11 - 04 - 2003 als Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

- (54) Verfahren zur Entschichtung einer auf einem Hartmetall-Werkstück aufgebrachten Hartstoffschicht und Halterung für mindestens ein Werkstück
- (57) Um an einem Werkstück (11) einen ersten Oberflächenbereich (11<sub>a)</sub> durch Elektrolyteinwirkung zu behandeln, einen weiteren Oberflächenbereich (11<sub>i</sub>) hingegen nicht, wird eine Halterung für das Werkstück vorgeschlagen an der eine Kapselung für den nicht zu behandelnden Oberflächenbereich des Werkstückes vorgesehen ist (9<sub>3</sub>, 9<sub>7</sub>) und in der Kapselung mindestens ein elektrischer Kontakt (13) für die Kontaktierung des erwähnten nicht zu behandelnden Oberflächenbereiches (11<sub>i</sub>).



#### Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschichtung einer auf einem Hartmetall-Werkstück aufgebrachten Hartstoffschicht, bei dem die Entschichtung durch elektrolytische Passivierung erfolgt. Sie betrifft weiter, nach dem Oberbegriff von Anspruch 10, ein Verfahren zur Wiederaufbereitung eines Hartmetall-Werkstückes unter Zuhilfenahme des erwähnten Entschichtungsverfahrens sowie, nach dem Oberbegriff von Anspruch 11, eine Halterung.

[0002] Zur Verbesserung der Oberflächen-Eigenschaften von Hartmetall-Werkstücken, wie beispielsweise der Standzeiten und/oder der Wirksamkeit von Werkzeugen, insbesondere Wendeschneidplatten, Bohrer, Fräser, Umformwerkzeuge, Stanzwerkzeuge, ist es heute üblich, solche Werkstücke mit einer Hartstoffschicht, wie beispielsweise Titannitrid oder Titancarbonitrid, zu beschichten. Als Beschichtungsverfahren werden weitverbreitete Vakuumbeschichtungsverfahren bevorzugt eingesetzt. Da Hartmetall-Werkstükke, insbesondere bei komplexer Formung z.B. entsprechend den obgenannten Werkzeugen, teuer sind, wird versucht, das Werkstück, wenn dieses fehlbeschichtet wird, zu retten oder insbesondere, wenn das Werkstück durch Gebrauch verschlissen worden ist, formgebend wieder aufzubereiten und wieder zu beschichten. Hierzu müssen die betroffenen Werkstücke erst entschichtet werden. Das Entschichten von Werkstücken der genannten Art ist ein schwieriges und herausforderndes technisches Problem. Ob dieses Problem einer Lösung zugeführt wird, welche sich wirtschaftlich einsetzen lässt, ist letztendlich dafür von entscheidender Bedeutung, ob die erwähnten Werkstücke unter wirtschaftlichen Aspekten überarbeitet oder entsorgt werden. Auch bei sorgfältigem Vorgehen bei der Beschichtung kommt es nämlich immer wieder zu Prozessfehlern oder zu Prozessunterbrüchen, die zu mangelhafter Beschichtung der Hartmetall-Werkstücke mit der Hartstoffschicht führen können. Auch kann es in Lohnbeschichtungsbetrieben zu Verwechslungen bei Kundenanforderungen bezüglich Schichtart und Schichtstärke kommen. Die dadurch entstehenden Ausschusskosten sind bei Hartmetall-Werkstücken besonders hoch. Die Kosten für das unbeschichtete Werkstück - den Grundkörper - können ohne weiteres das Dreibis Zehnfache des Schichtwertes betragen.

[0003] Für die Entschichtung von Stahlwerkstücken ist aus der DE-41 01 843 seit einiger Zeit ein Verfahren bekannt, welches das Ablösen der Hartstoffschicht erlaubt. Dieses Verfahren verwendet eine Lösung von Wasserstoffperoxid, welche Titanverbindungen und andere Hartstoffverbindungen auflöst. Hierbei geht es darum, dass das Werkstück selbst nicht auf unzulässige Weise angegriffen und damit beschädigt wird. Die Verwendung von Säuren und Laugen beispielsweise würde die Stahlwerkstücke in unzulässiger Weise beschädigen. Für Hartmetall, welches überwiegend aus dem

Hartstoff Wolframcarbid und dem chemisch wenig stabilen Kobalt besteht, ist dieses Verfahren völlig ungeeignet, weil der Hartmetall-Grundkörper der Werkstükke rascher zerstört würde, als sich die Hartstoffschicht auflöst.

[0004] Deshalb werden heute weitestgehend, für fehlerhaft beschichtete Hartmetall-Werkstücke bzw. für derartige Werkstücke, die wieder beschichtet werden sollen, für die Entschichtung von der Hartstoffschicht mechanische Verfahren eingesetzt. Die Hartstoffschicht wird abgeschliffen oder abpoliert. Die Kosten hierfür sind hoch. Aus diesem Grund werden solche Verfahren äusserst selten eingesetzt, und an deren statt werden fehlerhafte Werkstücke entsorgt.

[0005] Nun ist aus "Research Disclosure", April 1996, unter der Rubrik Nr. 38447 ein Verfahren zur Entschichtung einer auf einem Hartmetall-Werkstück aufgebrachten Hartstoffschicht bekannt geworden, bei dem die Entschichtung durch elektrolytische Passivierung erfolgt. Dabei wird zwischen der Hartstoffschicht und dem Hartmetall-Grundkörper elektrolytisch eine Wolframoxidschicht gebildet. Diese Passivierung des Wolframcarbides erfolgt durch anodische Polarisation des Werkstükkes in einem geeigneten Elektrolyten. Aufgrund der Transformation des Wolframcarbides in Wolframoxid verliert die Hartstoffschicht ihre Haftung zum Grundkörper und blättert ab.

**[0006]** Die zu wählenden Entschichtungsbedingungen sind äusserst kritisch. Bei falsch gewählten Parametern wird die Schicht entweder nicht abgelöst oder das Werkstück wird irreparabel beschädigt.

[0007] Stand der Technik ist auch das Wiederbeschichten von Werkzeugen ohne vorheriges Entschichten. Dazu werden die Werkzeuge, bevorzugt Schaftwerkzeuge aus Hartmetall, wie Fräser, Bohrer und Wälzfräser, an den Sehneidflachen nachgeschliffen und anschliessend wieder beschichtet. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass nur die Schneidflächen durch das Nachschleifen schichtfrei werden, die restlichen Bereiche des Werkzeuges jedoch beschichtet bleiben. Beim nachfolgenden Überbeschichten nimmt daher die Dicke der Hartstoffschicht in den nicht nachgeschliffenen Bereichen stetig zu. Mit zunehmender Schichtdicke nehmen die Eigenspannungen in der Harstoffschicht zu, was zu einer Reduktion der Standzeit des Werkzeuges im Vergleich zu einem nur einmal beschichteten Werkzeug führt. Die Eigenspannungen führen beim Nachschleifen eines beschichteten Werkzeuges häufig zu Ausbrüchen im Bereich des Übergangs vom beschichteten zum unbeschichteten Teil und vermindern die Leistungsfähigkeit des Werkzeuges.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung setzt sich zur Aufgabe, die Nachteile des Standes der Technik zu beheben und ein wirtschaftlicheres Entschichtungsverfahren zu realisieren. Dies wird dadurch erreicht, gemäss Kennzeichen von Anspruch 1, dass zu Beginn der Entschichtung am Werkstück ein Stromdichtemaximum erstellt wird, welches mindestens 0,01 A/cm² beträgt, vor-

zugsweise gar 0,1 A/cm<sup>2</sup>. Dadurch werden die oben genannten Probleme gelöst und mindestens nahezu Standzeiten neuwertiger Werkstücke bzw. Werkzeuge erreicht.

[0009] Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei Einhalt dieser Bedingung die notwendige Zeitspanne, während welcher das Werkstück der Elektrolyse ausgesetzt ist, bis eine vollkommene Entschichtung erfolgt ist, drastisch reduziert werden kann und damit auch die Einwirkungszeit und damit Einwirkungstiefe der Elektrolyse auf das Hartmetall. Damit wird die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemässen Verfahrens gleichzeitig unter zwei Aspekten wesentlich erhöht, nämlich einerseits dadurch, dass die notwendige Entschichtungszeit wesentlich reduziert wird, was offensichtlich den Entschichtungsdurchsatz wesentlich erhöht, und zweitens, dass eine nachmalige mechanische Behandlung wesentlich kürzer wird, weil die für eine gute Haftung der nachmals wiederaufzubringenden Hartstoffschicht notwendige Oberflächenabtragung wesentlich reduziert wird.

[0010] Überraschenderweise zeigt es sich, dass durch Einhalt der erwähnten Strombedingungen praktisch schlagartig die Hartstoffschicht nahezu abgesprengt wird und damit der Elektrolyse kaum mehr Zeit gelassen wird, den Hartmetall-Grundkörper mehr zu beeinträchtigen, als für das erwähnte Absprengen überhaupt notwendig.

[0011] Das erfindungsgemäss vorgeschlagene Verfahren eignet sich, soweit heute bekannt, zur Entschichtung aller gängig eingesetzten leitfähigen Hartstoffschichten, so beispielsweise von Hartstoffschichten aus Nitraten, Karbiden, Karbonitriden von Metallen oder Metallverbindungen, wie beispielsweise von TiAIN, TiAINC, WC, WCN etc., aber auch von chromhaltigen Hartstoffschichten, wie von Cr, CrN, CrC, CrNC sowie Kombinationen dieser Hartstoffschichten bzw. auch Multilayer-Anordnungen.

[0012] Entgegen bisherigen Lehren spielt dabei die Wahl des Elektrolyten keine wesentliche Rolle, vorausgesetzt, er liegt im sauren Bereich und seine Leitfähigkeit erlaubt, gepaart mit der angelegten Spannung, den Einhalt der vorerwähnten Strombedingung. Dabei wird das Werkstück rasch auf ein elektrisches Potential gebracht, bei dem das Wolfram des Hartmetalles in passiven Zustand gebracht ist.

[0013] Bevorzugterweise wird weiter, bezüglich der Kathode, an das Werkstück eine Spannung angelegt, die mindestens 1 V, vorzugsweise mindestens 6 V, insbesondere bevorzugt mindestens 15 V beträgt, wobei man bevorzugterweise diese angelegte Spannung über die Behandlungszeit konstant hält, also beispielsweise regelt, und jedenfalls so bemisst, dass in Funktion der Leitfähigkeit des gewählten Elektrolyten die eingangs erwähnte Bedingung eingehalten wird. Bevorzugt wird die Spannung ohne Rampe direkt angelegt.

[0014] Im weiteren kann auch mit zeitvariabler, beispielsweise rampenförmig steigender Spannung gearbeitet werden, wobei jedenfalls, ab Beginn des Span-

nungsanstieges in weniger als 5 Min., bevorzugt in weniger als gar 1 Min., bezüglich der Kathode, am Werkstück die genannte Spannung erreicht werden soll.

[0015] Als Elektrolyt wird bevorzugt ein saures Medium gewählt, welches vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 7 aufweist, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 5. Eine höchst kostengünstige und bezüglich Umwelt und Sicherheit vorteilhafte Elektrolyt-Lösung umfasst Essigsäure, besteht bevorzugterweise aus Essigsäure und mindestens einem Leitsalz, bevorzugt einem Nitratsalz.

[0016] Das erfindungsgemässe Verfahren ergibt Entschichtungszeiten, die jedenfalls kürzer sind als 1 Stunde, bevorzugt weniger als 15 Min., insbesondere bevorzugt weniger als 5 Min. bis hin gar zu weniger als 1 Min. betragen. Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass die Schichtablösung rasch erfolgt. Diese technische Erkenntnis - Minimalisierung der Hartmetall-Beeinträchtigung - steht klar im Einklang mit der Erfordernis nach Wirtschaftlichkeit. Während im Stand der Technik unter Verwendung einer Peroxidlösung für die Ablösung von Schichten auf Stahlwerkstükken Zeiten von mehr als 1 Stunde notwendig sind - wenn noch bessere Resultate erreicht werden sollen, oft Zeiten von mehr als 10 Stunden zur Anwendung gelangen - führen bei dem vorgeschlagenen erfindungsgemässen Vorgehen bereits die erwähnten äusserst kurzen Zeiten zu einem Erfolg, der auch eine nachfolgende, abtragende und damit dimensionsveränderne Behandlung minimalisiert.

[0017] Nebst der Leitfähigkeit des erwähnten Elektrolyten, welche mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung ohne weiteres erreicht wird, muss auch die Wahl eines geeigneten Speisegerätes spezifisch getroffen werden, damit dieses auch die ausreichende Gesamtstromdichte liefern kann. Wie erwähnt, wird das Speisegerät bevorzugterweise spannungsstabilisiert betrieben, was sicherstellt, dass rasch der minimal vorgeschriebene Anfangsstromwert erreicht wird.

**[0018]** Durch gezielte Beaufschlagung der Werkstükke mit dem Elektrolyten kann die Entschichtung je nach Anwendung am Werkstück ganzflächig oder auch nur partiell erfolgen

[0019] Trotz erfindungsgemässem Vorgehen ist zur W-Oxidentfernung eine mechanische Nachbearbeitung notwendig, vorzugsweise durch Polieren und/oder Schleifen und/oder durch Mikrostrahlen, insbesondere durch letzteres. Diese Nachbearbeitung wird aber, wie erwähnt wurde, erfindungsgemäss wesentlich reduziert, wobei weiterhin beispielsweise Randzonen der entschichteten Oberfläche weiterhin kobaltverarmt sein können und abzutragen sind. Zur Prüfung dieser Notwendigkeit eignen sich die bekannten Verfahren zur Prüfung der Beschichtbarkeit von Hartmetallen, wie sie beispielsweise in der DE-OS 43 26 852 beschrieben sind.

[0020] Das erfindungsgemässe Verfahren ist weiter bezüglich Betriebstemperatur des Elektrolytbades un-

kritisch. Damit ist es aus Wirtschaftlichkeitsgründen ohne weiteres möglich, die Entschichtung in bevorzugter Weise bei Umgebungstemperatur, d.h. im Normalfall bei ca. 20°C, auszuführen.

[0021] Ob ein Werkstück aus Hartmetall bereits schon einmal erfindungsgemäss entschichtet worden ist und dann minimal mechanisch nachbearbeitet und dann wieder beschichtet worden ist, ist am Werkstück selber nur bedingt feststellbar. Bei Werkzeugen, wie die obgenannten, ist es in bestimmten Fällen möglich, an Flächen, wie Nebenschneidflächen, noch Verschleissmarken zu erkennen, die durch die erfindungsgemäss nur minimal notwendige mechanische Nachbearbeitung nicht entfernt worden sind. Solche Verschleissmarken werden meistens auch trotz neuaufgebrachter Hartstoffschicht noch erkenntlich bleiben. Ein grundsätzliches Unterscheidungsmerkmal für alle mechanisch nachbearbeiteten, wie geschliffenen, polierten oder mikrogestrahlten Hartmetall-Werkzeuge kann sich durchaus in der Veränderung des Aussehens des Werkstükkes widerspiegeln, jedoch wird dieses Unterscheidungsmerkmal gerade durch das erfindungsgemässe Vorgehen minimalisiert, dadurch aber auch die Masshaltigkeit der Werkstücke trotz Überarbeitung erhöht. Beim Entfernen der zurückbleibenden Passivierungsschicht, erfindungsgemäss nur so dick, als dies für eine rasches Abplatzen der Hartstoffschicht notwendig ist, ergibt sich beispielsweise durch Einsatz von Mikrostrahlen ein mattes Aussehen der Grundkörperoberfläche.

**[0022]** Werkzeuge, für die eine Entschichtung und anschliessende Neubeschichtung notwendig war, sind im allgemeinen bereits im Einsatz gestanden und können beispielsweise folgende Verschleissmerkmale aufweisen:

[0023] Schaftwerkzeuge können Druck- bzw. Schabstellen am unbeschichteten Schaft, herrührend vom Spannfutter, aufweisen. Oft sind Schneidkantenausbrüche oder zumindest - neubeschichtet - Schartigkeiten weiterhin erkennbar. Gegenüber der Neulänge, bzw. der üblichen Normlänge, ist in der Regel eine Reduktion der Werkzeuglänge erkennbar. Dies insbesondere, wenn die Werkzeuge mehrfach überholt und nachbearbeitet worden sind. Dies kann sich auch in einer Längenstreuung innerhalb derselben Werkzeuggruppe zeigen. Zusätzlich können aber auch Durchmesser-Unterschiede auftreten. Bei Schaftwerkzeugen, die am Umfang mechanisch nachbearbeitet werden, ergibt sich meistens eine Änderung von dem im Schaft eingeprägten Nenndurchmesser.

[0024] Bei verwendeten Wälzfräsern sind häufig ganze Zähne ausgebrochen. Dies kann im Anlieferzustand durch einfache optische Kontrolle erkannt werden. Nach mehrmaligem Spanflächennachschliff ist in der Regel eine deutliche Reduzierung der Zahnkopfbreite bzw. Hauptfreifläche erkennbar. Eine Nachprofilierung des Abwälzfräsers ergibt oft eine messbare Änderung des Werkzeugdurchmessers. Üblicherweise sind nennenswerte Änderungen in den Abmessungen nach dem

dritten oder vierten Spannflächenanschliff bereits deutlich erkennbar.

[0025] Im weiteren wird das erfindungsgemässe Verfahren an Werkstücken mit mindestens einem ersten Oberflächenbereich, woran die Hartstoffschicht aufgebracht ist oder mindestens aufgebracht war, und einem zweiten Oberflächenbereich, woran keine Hartmetallschicht aufgebracht war, bevorzugterweise so durchgeführt, dass das Werkstück ausschliesslich am ersterwähnten Oberflächenbereich mit dem Elektrolyten in Kontakt tritt. Werden beispielsweise Schaftwerkzeuge an den unbeschichteten Schäften mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht, dann kann die erfindungsgemäss ausgenützte Passivierung bei der Elektrolyse beeinträchtigt werden. Zum Eintauchen solcher Werkzeuge werden sie mit einer Zange oder einer sonstigen Klemmvorrichtung am Schaft gehaltert und nur so weit eingetaucht, wie sie beschichtet sind. Dabei wird der vorgesehen Halter elektrisch mit der Anode verbunden. Ausgenommen die Fälle, in denen mindestens Teile des Halters, die dazu bestimmt sind, mit dem Elektrolyten in Kontakt zu kommen, aus speziellen Materialien, wie nachfolgend erläutert, gefertigt sind, dürfen keine Teile dieses Halters in den Elektrolyten tauchen. Solche Teile würden nicht passiviert werden, beispielsweise Stahloder Kupferteile, was den Entschichtungsprozess des Werkzeuges verhindern würde. Dies, weil in diesem Fall der Stromfluss weitestgehend über die nicht passivierenden, leitenden Oberflächen erfolgen würde.

[0026] Bei der Entschichtung gewisser Werkzeuge, wie von Wendeschneidplatten, Wälzfräsern, d.h. von schaftlosen Werkzeugen, die wegen der geringen Baugrösse und/oder ihrer weitestgehend kompletten Hartstoffbeschichtung vollständig in den Elektrolyten einzutauchen sind, ist es nicht möglich, einen Halter vorzusehen, der nicht ebenfalls mit dem Elektrolyten in Kontakt tritt. Müssen oder sollen Halterungsteile mit dem Elektrolyten kontaktiert werden, so sind für Teile der Halterung, die hierfür vorgesehen sind, Materialien einzusetzen, welche beim Entschichten ebenfalls passiviert werden und/oder Materialien, welche elektrisch nicht leitend sind. Vorzugsweise werden hierfür Wolfram und/ oder Tantal und/oder Kunststoffe, dabei vorzugsweise Teflon, eingesetzt. Beispielsweise für die Entschichtung von Wendeschneidplatten werden diese an Halterungsteilen aus den genannten Materialien geklammert oder auf ein Gitter aus obigen Materialien gelegt. Die Werkzeuge werden für die Elektrolyse zusammen mit den erwähnten Teilen des Halters in den Elektrolyten eingetaucht.

[0027] Bei gewissen Werkstücken, wie beispielsweise bei Wälzfräsern - einem wesentlichen Anwendungsfeld vorliegender Erfindung - ist es unmöglich, Oberflächenbereiche, woran die Hartstoffschicht vorgesehen ist und die zu entschichten sind, nicht auch gleichzeitig mit Oberflächenbereichen, woran keine Hartstoffschicht vorgesehen ist, in den Elektrolyten einzutauchen. Bei Wälzfräsern, im wesentlichen als Hohlzylinder aufge-

baut, ist die Innenfläche nämlich hartstoffschichtfrei, während die Aussenfläche, die Arbeitsfläche, hartstoffbeschichtet ist. Um im letztgenannten Fall die Forderung erfüllen zu können, hartstoffschichtfreie Bereiche des Werkstückes nicht mit dem Elektrolyten in Kontakt zu bringen, wird eine erfindungsgemässe Halterung für mindestens ein Werkstück vorgeschlagen, woran eine Kapselung für den erwähnten weiteren hartstoffschichtfreien Oberflächenbereich des Werkstückes vorgesehen ist. Obwohl eine solche Halterung aus dem Bedürfnis im Zusammenhang mit dem vorliegenden erfindungsgemässen Verfahren entwickelt worden ist, ist ohne weiteres erkenntlich, dass sich eine solche Halterung überall dort einsetzen lässt, wo ein Werkstück mit mindestens einem ersten Oberflächenbereich unter Gas- oder Flüssigkeitseinwirkung zu behandeln ist, mindestens ein weiterer Oberflächenbereich des Werkstükkes hingegen nicht, wobei durch die erfindungsgemässe Kapselung die Behandlungstrennung realisiert wird. [0028] Wenn bei der Werkstückbehandlung mit der erwähnten Halterung an das Werkstück ein elektrisches Potential anzulegen ist, so erfolgt dies vorzugsweise über mindestens einen elektrischen Kontakt für den weiteren Oberflächenbereich des Werkstückes in der erwähnten Kapselung.

[0029] In bevorzugter Ausführungsform der erfindungsgemässen Halterung für ein Werkstück mit einer Einbuchtung, sei diese eine Sackeinnehmung oder eine Durchtrittsöffnung, wie einer Durchbohrung, wobei das Werkstück selektiv an der Einbuchtungsinnenfläche oder an Werkstückaussenfläche zu behandeln ist, werden an der Halterung Dichtungelemente vorgesehen, welche die Innenfläche von der Aussenfläche des Werkstückes dichtend trennen. Für die Behandlung bzw. Halterung eines Werkstückes - insbesondere eines Wälzfräsers - mit Durchtrittsöffnung, woran nur dessen Aussenfläche zu behandeln ist, weist die Halterung ein Paar sich stirnseitig um die Öffnung an das Werkstück anlegender Dichtungselemente auf, welche axial versetzt entlang einer Trägerstange angeordnet sind, deren zwischen den Dichtungselementen liegender Abschnitt zur Durchführung durch die Durchtrittsöffnung dimensioniert ist.

**[0030]** Die Dichtungsorgane können relativ zueinander axial verschoben werden, um gegen die Werkstück-Stirnseiten verspannt zu werden.

[0031] Im weiteren wird bevorzugt an dem zwischen den Dichtungsorganen vorgesehenen Stangenabschnitt eine elektrische Kontaktanordnung vorgesehen, wobei weiter bevorzugt die elektrische Zuführung zur Kontaktanordnung durch die Stange hindurch geführt ist

[0032] In einer Ausführungsform der letzterwähnten Halterung wird an dem zwischen den Dichtungsorganen gelegenen Stangenabschnitt ein durch axiales Spannen radial bezüglich der Stangenachse expandierbarer bzw. kontraktierbarer Spannkörper vorgesehen, an dessen Peripherie die Kontaktelemente vorgesehen sind.

Dabei sind an der Halterung in Richtung der Lanzenachse wirkende Spannorgane für den Spannkörper vorgesehen, um die Kontaktelemente, durch Spannen des Spannkörpers, gegen das Werkstück zu verspannen. Dadurch ist es möglich, in weiten Bereichen unabhängig vom Durchmesser der Durchtrittsöffnung, jeweils das Werkstück optimal elektrisch zu kontaktieren.

**[0033]** Bevorzugt wird aber eine vereinfachte Ausführungsform, bei der ein radial federnder Kontaktkörper in die Durchtrittsöffnung eingeführt wird und ohne Zusatzverspannen den elektrischen Kontakt sicherstellt.

[0034] Wird eine erfindungsgemässe Halterung für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzt, so ist es unumgänglich, dass Teile der Halterung mit dem Elektrolyten in Kontakt treten. Deshalb wird weiter an der Halterung in letzterwähnter Ausführungsform vorgeschlagen, dass die beidseits der Dichtungsorgane nach aussen gelegenen Halterungsabschnitte eine Aussenfläche aus einem Kunststoff, vorzugsweise aus Teflon, aufweisen.

**[0035]** Wie erwähnt, eignet sich die erfindungsgemässe Halterung insbesondere vorzüglich für die Werkstückhalterung bei der Durchführung des eingangs erwähnten, erfindungsgemässen Verfahrens.

[0036] Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für die Entschichtung von Schaftwerkzeugen, wie von Bohrern oder Schaftfräsern, weiter für die Entschichtung von Wendeschneidplatten, Umformwerkzeugen, Prägewerkzeugen etc., vor allem von Wälzfräsern. Die erfindungsgemässe Halterung eignet sich insbesondere für Werkstücke mit Durchtrittsöffnung, dabei und im Zusammenhang mit dem erfindungsgemässen Verfahren insbesondere für die genannten Wälzfräser.

[0037] Vorerst soll die Vorgehensweise für die Entschichtung von Werkstücken gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren anhand von-Beispielen weiter beschrieben werden.

[0038] Es wurden 60 Wendeschneidplatten aus Hartmetall, welche mit einer 4 µm dicken TiN-Schicht beschichtet waren, in einem Elektrolyten anodisch behandelt. Der Elektrolyt bestand aus 2 mol/l Essigsäure und 2 mol/l Ammoniumnitrat, mit einem pH-Wert bei ca. 2,5 und einer Betriebstemperatur von ca. 20°C. Nach dem Einschalten der Speisung stieg der Elektrolysestrom rasch auf ca. 50 A, bei konstant gehaltener Spannung von 10 V. Nach Erreichen eines Strommaximums bei den erwähnten 50 A, fiel der Strom ab und erreichte nach ca. 10 Min. einen Wert von 2 A. Die Schicht war nach 10 Min. Entschichtungszeit auf allen Wendeschneidplatten vollständig entfernt. Das Elektrolysestrom-Maximum von 50 A wurde unmittelbar nach Aufschalten der Speisung erreicht und ergab ein deutliches Strommaximum entsprechend einem Stromdichtemaximum an der Werkstückoberfläche zu Beginn des Entschichtungsprozesses. Die Wendeschneidplatten hatten eine Grösse von 30 x 30 x 5 mm, was einer Oberfläche von 24 cm<sup>2</sup> pro Platte ergibt bzw. eine Gesamtoberfläche von 1'440 cm<sup>2</sup>. Der Maximalelektrolyse-

strom von 50 A ergab mithin eine maximale zu Beginn des Entschichtungsprozesses eingestellte Stromdichte an den Werkstücken von 0,035 A/cm². Eine genauere Abklärung, wann die Entschichtung bereits beendet war, ergab, dass dies bereits nach wenigen Minuten der Fall war. Wurde die Anfangs-Stromdichte auf 0,1 A/cm² erhöht, so waren die Wendeschneidplatten in ca. 10 Sek. entschichtet. Daraus ergibt sich, dass bei angelegten Maximalstromdichten grösser als 0.01 A/cm² die Entschichtung wesentlich kürzer dauert als eine Stunde, bereits kürzer als 15 Min., und dass bei bevorzugter Erhöhung der Maximalstromdichte auf mindestens 0,1 A/cm² Entschichtungsoberfläche die Entschichtung in weniger als 1 Min. abgeschlossen ist.

[0039] Im weiteren wurden unter den vorerwähnten Elektrolysebedingungen Hartmetallbohrer und Hartmetallfräser entschichtet. Die Werkzeuge waren mit mittels PVD-abgeschiedenen Hartstoffschichten Titancarbonnitrid bzw. Titanaluminiumnitrid beschichtet. Die Schichtdicke betrug 3 μm. Bei Einhalt einer Maximal-Anfangsstromdichte von mindestens 0,01 A/cm² Entschichtungsoberfläche waren die Bohrer bzw. Fräser innerhalb einer Min. entschichtet. Die Werkzeuge wurden anschliessend zur Entfernung der geringfügigen kobaltverarmten Zonen kurz mikrogestrahlt und darnach neu mit einer 3 um dicken Hartstoffschicht beschichtet.

[0040] Im weiteren wurden in der obgenannten Elektrolytlösung, pH = 2, Wälzfräser mit Hilfe des erfindungsgemässen Halters entschichtet. Durch Einsatz des erwähnten, noch im Detail zu beschreibenden Halters wurde Sorge getragen, dass nur die hartstoffbeschichteten Arbeitsflächen der Fräser mit dem Elektrolyten kontaktiert wurden. Bei einer ungefähren Wirkflächengrösse von 1'000 cm<sup>2</sup> ergab sich bereits bei einer anfänglich erstellten Maximalstromdichte von 0,02 A/ cm<sup>2</sup> eine Entschichtung der Wälzfräser innerhalb von 3 Min. Durch Anlegen einer konstanten Spannung erzeugt, ergab sich ein anfänglicher Maximalstrom, entsprechend der geforderten Maximalstromdichte, von 25 A pro gleichzeitig behandeltem Fräser, der im erwähnten Zeitraum von 3 Min. auf unter 4 A pro Wälzfräser abfiel.

**[0041]** Im weiteren wurde ein Wälzfräser im Ammoniumnitrat-Essigsäure-Elektrolyten innerhalb von 3 Minuten bei Anlegen einer Spannung von 15 V, einem Anfangsstrom von etwa 300 A und einem Passivstrom von etwa 50 A entschichtet.

**[0042]** Schaftwerkzeuge, nämlich Bohrer oder Fräser, wurden in Ammoniumnitrat-Essigsäure-Elektrolyt in einer Minute bei einer Spannung von 15 V, einem Anfangsstrom von etwa 10 A und einem Passivstrom von etwa 1 A entschichtet.

**[0043]** Eine Wendeschneidplatte wurde im Ammoniumnitrat-Essigsäure-Elektrolyten in 10 Sek. bei einer Spannung von 15 V, einem Anfangsstrom von etwa 3 A und einem Passivstrom von etwa 0,1 A entschichtet.

[0044] Weiter wurden unter obigen Elektrolysebedingungen Umformmatrizen und Umformstempel aus Hart-

metall bzw. der Hartmetallteil stahlarmierter Umformmatrizen erfolgreich in kürzester Zeit entschichtet. Bei den stahlarmierten Matrizen wurde die Stahlarmierung durch eine Teflonabdeckung vor dem Angriff des Elektrolyten während der Entschichtung geschützt. Nach dem Entschichten wurden die entschichteten Teile kurz poliert und anschliessend neu beschichtet.

[0045] Neben den in den Beispielen eingesetzten Essigsäure-Ammoniumnitrat-Elektrolyten können auch andere Elektrolyt-Zusammensetzungen verwendet werden, die zur Passivierung des Hartmetalles führen. Beispielsweise kann ein Natriumnitratessigsäure-, Cerammoniumnitratessigsäure-, Cerammoniumnitratsalpetersäureoder Cerammoniumnitratperchlorsäure-Elektrolyt verwendet werden.

[0046] Anschliessend wird der erfindungsgemässe Halter für Werkstücke anhand einer Figur erläutert.

**[0047]** In der einzigen Figur ist im Längsschnitt, schematisch und vereinfacht eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Halterung dargestellt.

[0048] Auf einem metallischen Rohr 1 ist, endständig, ein Einspannkörper 3 mit Gewindesackbohrung 5 eingeschraubt. Entlang des Rohres 1 feststellbar montiert ist ein Gegenspannblock 7 vorgesehen. An den sich zugewandten Stirnseiten 7<sub>u</sub> bzw. 3<sub>o</sub> der beiden Teile 3 und 7 sind Dichtungselemente 9<sub>7</sub> bzw. 9<sub>3</sub> vorgesehen. Gestrichelt ist in der Figur ein zu halterndes Werkstück 11, in Form eines Wälzfräsers, dargestellt. Wie ersichtlich, wird das Werkstück 11 zwischen die Stirnflächen 7,, und 3<sub>o</sub> der Teile 7 und 3 festgespannt. Die Dichtungselemente, beispielsweise O-Ringe 97 und 93, legen sich dichtend an Stirnseiten des Werkstückes 11 im Bereich der Durchtrittsöffnung 11<sub>0</sub> an. Dadurch erfolgt eine Kapselung der unbeschichteten Werkstückinnenfläche 11<sub>i</sub> gegenüber dessen beschichteter Aussenfläche 11a, welche letztere nun einer Bearbeitung mittels eines Elektrolyten B ausgesetzt werden kann, ohne dass hierdurch die gekapselte Innenfläche 11, beeinträchtigt würde.

[0049] Es ist unmittelbar ersichtlich, dass sich die Halterung, wie bis anhin beschrieben, ausgezeichnet eignet für die erfindungsgemässe Entschichtung von Werkstücken 11, woran lediglich die Aussenfläche 11<sub>a</sub> entschichtet werden soll - durch Kontaktierung mit dem oben erwähnten Elektrolyten - während die Innenfläche 11<sub>i</sub> vom Elektrolyten unbeeinträchtigt bleiben soll.

 ${\bf [0050]}$  Die elektrische Kontaktierung des Werkstükkes 11 erfolgt an dessen Innenfläche  $11_{\rm i}$  über eine elektrische Kontaktanordnung 13, wobei der elektrische Anschluss für ein (nicht dargestelltes) Speisegerät, wie mit  ${\bf E_e}$  dargestellt, über das metallische Rohr 1 ausserhalb des Elektrolyten erfolgt.

**[0051]** Um gegebenenfalls Abweichungen oder Streuungen der Innendurchmesser  $\phi_i$  der zylindrischen Innenwand 11i des Werkstückes 11 zu berücksichtigen, kann nun - wie in der Ausführungsform gemäss der Figur dargestellt - die elektrische Kontaktanordnung 13 an der Peripherie eines federnden, beispielsweise gum-

mielastischen, aktiv gespannten Spannkörpers 5 aufgebracht sein, welcher auf einer Schulter 17 am Rohr 1 aufliegt. Der Spannkörper 15 ist fest mit dem Körper 7 verbunden, beide reiten axial gleitverschieblich auf dem Rohr 1. Mittels eines Stellorgans 19, wie beispielsweise einer Stellmutter auf einer Gewindeendpartie des Rohres 1, kann der Spannkörper 15 aktiv axial mehr oder weniger zusammengepresst werden, was, wie mit den Pfeilen r dargestellt, zu einem mehr oder weniger ausgeprägten radialen, Nach-aussen-Ausweichen und damit Verschieben der Kontaktanordnung 13 führt. Die elektrische Signalführung erfolgt, wie erwähnt, über Rohr 1, Kragen 17, Unterseite 15, des Spannkörpers 15, an dessen Peripherie. Beim Einschieben des federelastischen Kontaktes 13, 15 wird zwischen Werkzeug und der Speisung die elektrische Verbindung erstellt.

[0052] Das Werkstück 11 wird hier wie folgt montiert: [0053] Der Einspannkörper 3 wird vom Rohr 1 entfernt. Daraufhin wird das Werkstück über den Spannkörper 15 in Anschlag mit den Dichtungen 9<sub>7</sub> gestülpt und darnach durch Spannen der Stellschraube 19 und Expandieren des Spannkörpers 15 im Rahmen seiner Eigenelastizität ein optimaler elektrischer Kontakt zur Innenfläche 11<sub>i</sub> des Werkstückes 11 erstellt.

**[0054]** Darnach wird der Körper 3 aufgesetzt und durch dessen Einschrauben das Werkstück 11 zwischen den Dichtungen 9<sub>7</sub> und 9<sub>3</sub> verspannt, womit sowohl die Innenfläche 11<sub>i</sub> des Werkstückes gegen die Umgebung U, insbesondere mit dem Elektrolyten B, gekapselt ist und weiter ein optimaler elektrischer Kontakt weitestgehend toleranzunabhängig erstellt ist.

[0055] Bei einer bevorzugten, wesentlich einfacheren Ausführungsform reitet der federnd ausgebildete Spannkörper 15 fix auf dem Rohr 1, und die elektrische Kontaktierung mit der Werkstückinnenfläche 11i erfolgt durch federndes Anlegen bei Einstülpen des Spannkörpers 15 in die Öffnung des Werkstückes.

[0056] Bei dieser bevorzugten Ausführungsform wird das Werkstück 11 über Rohr 1 mit dessen fix daran vorgesehenem federndem Spannkörper 15 aufgestülpt, darnach der Körper 7 von oben über das Rohr 1 aufgelegt, und es erfolgt das dichtende Verspannen des Werkstückes 11 zwischen den Dichtungselementen 97 bzw. 93 mittels des Stellorgans 19, beispielsweise einer Stellmutter, die auf das Aussengewinde des Rohres 1 aufgeschraubt wird.

[0057] Diejenigen Partien, welche mit dem Elektrolyten U für die Werkstückaussenfläche 11<sub>a</sub> in Berührung kommen, also insbesondere mit dem Elektrolytbad B in bevorzugtem Einsatz im Zusammenhang mit dem erfindungsgemässen elektrolytischen Entschichtungsverfahren, werden aus Materialien geschaffen, welche die beabsichtige Behandlung weder beeinträchtigten noch durch die beabsichtigte Behandlung selber beeinträchtigt werden. Der Einspannkörper 3 und mindestens die diesem zugewandten Partien des Gegenspannkörpers 7, vorzugsweise dessen ganze Oberfläche, werden aus

einem Kunststoff, vorzugsweise aus Teflon, gefertigt. Bei der bevorzugten vereinfachten Ausführungsform der Halterung wird - wie erläutert wurde - auf die radiale Stellbarkeit der Kontaktanordnungen 15 verzichtet.

#### Patentansprüche

- 1. Halterung für mindestens ein Werkstück, woran mindestens ein erster Oberflächenbereich unter Elektrolyteinwirkung zu behandeln ist, mindestens ein weiterer Oberflächenbereich nicht, dadurch gekennzeichnet, dass an der Halterung eine Kapselung für den weiteren Oberflächenbereich des Werkstückes vorgesehen ist und in der Kapselung mindestens ein elektrischer Kontakt für den weiteren Oberflächenbereich des Werkstückes vorgesehen ist.
- Halterung nach Anspruch 1 für ein Werkstück mit einer Einbuchtung, wie einer Sackeinnehmung oder mit einer Durchtrittsöffnung, wobei das Werkstück selektiv an der Einbuchtungs-innenfläche oder an der Werkstück-Aussenfläche zu behandeln ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Halterung Dichtungselemente aufweist, welche die Innenfläche von der Aussenfläche des Werkstückes dichtend trennen.
  - 3. Halterung nach Anspruch 1 für ein Werkstück mit Durchtrittsöffnung, woran nur dessen Aussenfläche zu behandeln ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Halterung ein Paar sich stirnseitig um die Öffnung an das Werkstück anlegende Dichtungselemente umfasst, welche axial versetzt entlang einer Trägerstange angeordnet sind, deren zwischen den Dichtungsanordnungen liegender Abschnitt zur Durchführung durch die Durchtrittsöffnung dimensioniert ist.
    - 4. Halterung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass an einem zwischen den Dichtungselementen vorgesehenen Stangenabschnitt eine elektrische Kontaktanordnung vorgesehen ist, wobei vorzugsweise eine elektrische Zuführung zur Kontaktanordnung durch die Stange geführt ist.
    - 5. Halterung nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beidseits der Dichtungselemente nach aussen anschliessenden Halterungsabschnitte eine Aussenfläche aus Wolfram und/oder Tantal und/oder einem Kunststoff, vorzugsweise aus Teflon, aufweisen.
- 55 6. Verwendung der Halterung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für Werkstücke, woran eine Hartstoffschicht mindestens eines der folgenden Materialien enthält:

40

45

5

20

30

- ein Nitrid, Karbid, Karbonitrid eines Metalls oder einer Metallverbindung, wie beispielsweise TiAlN, TiAlNC, TiAlC, WC, WCN, WN;
- CrN, CrC, CrNC oder Cr.

7. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetall-Werkstückes mit Nutzflächen, woran eine Hartstoffschicht aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass man mittels einer Halterung einen Oberflächenbereich des Werkstückes kapselt, einen weiteren einer Elektrolyteinwirkung unter Strom aussetzt, dabei eine Stromzuführung in der Kapselung an das Werkstück erstellt und nach der Elektrolyteinwirkung das Werkstück hartstoffbeschichtet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück durch die Elektrolyteinwirkung entschichtet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffbeschichtung mit einem Material vorgenommen wird, das mindestens eines der folgenden Materialien enthält:

 ein Nitrid, Karbid, Karbonitrid eines Metalls oder einer Metallverbindung, wie beispielsweise TiAlN, TiAlNC, TiAlC, WC, WCN, WN;

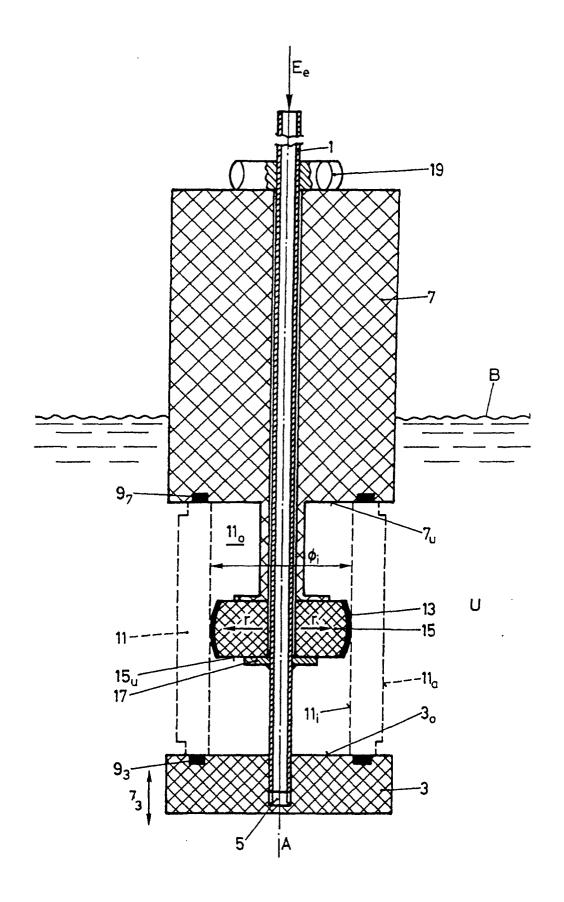
- CrN, CrC, CrNC oder Cr.

- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück durch die Elektrolyteinwirkung von einer Schicht entschichtet wird, deren Material mindestens eines der folgenden Materialien enthält:
  - ein Nitrid, Karbid, Karbonitrid eines Metalls oder einer Metallverbindung, wie beispielsweise TiAlN, TiAlNC, TiAlC, WC, WCN, WN;
  - CrN, CrC, CrNC oder Cr.

45

40

50





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 03 00 8385

|                                                         | EINSCHLÄGIGI                                                                                                                                                                                                             | E DOKUMENTE                                                    |                                                                               |                                                          |                                                |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Kategorie                                               | Kennzeichnung des Dokur<br>der maßgebliche                                                                                                                                                                               | nents mit Angabe, soweit erforder<br>n Teile                   |                                                                               | Betrifft<br>Inspruch                                     | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.CI.7)     |
| Х                                                       | DE 11 03 103 B (DA:<br>23. März 1961 (1961<br>* das ganze Dokumer                                                                                                                                                        | 1,                                                             | 6,7,9                                                                         | C25D17/06<br>C25F5/00<br>C25F7/00                        |                                                |
| Х                                                       | US 5 405 518 A (CHA<br>11. April 1995 (199<br>* Abbildungen 1-5                                                                                                                                                          |                                                                | ) 1,                                                                          | 2                                                        |                                                |
| Х                                                       | DE 40 24 576 A (BOS<br>6. Februar 1992 (19<br>* Abbildungen 1,2A,                                                                                                                                                        | 992-02-06)                                                     | 1,                                                                            | 2                                                        |                                                |
| A                                                       | US 5 002 649 A (SMI<br>26. März 1991 (1991<br>* Spalte 5, Zeile 4<br>Abbildung 1 *                                                                                                                                       |                                                                |                                                                               | 7-10                                                     |                                                |
| D,A                                                     | ANON.: "Method for<br>recoating cemented<br>RESEARCH DISCLOSURE<br>384047, P272,<br>Nr. 38447, April 19<br>XP002252897<br>* das ganze Dokumer                                                                            | carbide tools"<br>, DATABASE NUMBER<br>96 (1996-04),           | 7-                                                                            | 10                                                       | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25F C25D |
| A                                                       | EP 0 482 565 A (UNI<br>SERVICE) 29. April<br>* das ganze Dokumer                                                                                                                                                         | ON CARBIDE COATINGS<br>1992 (1992-04-29)<br>it *               | 8,                                                                            | 10                                                       |                                                |
| Der vo                                                  | liegende Recherchenbericht wu                                                                                                                                                                                            | rde für alle Patentansprüche erste                             | ellt                                                                          |                                                          |                                                |
|                                                         | Recherchenort                                                                                                                                                                                                            | Abschlußdatum der Recherc                                      | he                                                                            |                                                          | Prüfer                                         |
|                                                         | MÜNCHEN                                                                                                                                                                                                                  | 29. August 20                                                  | 903                                                                           | Hoy                                                      | er, W                                          |
| X : von t<br>Y : von t<br>ande<br>A : techi<br>O : nich | TEGORIE DER GENANNTEN DOKL<br>besonderer Bedeutung allein betracht<br>besonderer Bedeutung in Verbindung<br>ren Veröffentlichung derselben Kateg<br>rologischer Hintergrund<br>schriftliche Offenbarung<br>chenliteratur | E: älteres Panach dem mit einer D: in der Am orie L: aus ander | atentdokumen<br>Anmeldedatu<br>meldung ange<br>en Gründen a<br>er gleichen Pa | t, das jedoc<br>m veröffent<br>führtes Dok<br>ngeführtes |                                                |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 03 00 8385

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentfokumente angegeben

Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-08-2003

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |         | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |                                              | Datum der<br>Veröffentlichung                                                        |                                 |                                                                                                              |
|----------------------------------------------------|---------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DE                                                 | 1103103 | В                             | 23-03-1961                        | KEINE                                        |                                                                                      |                                 |                                                                                                              |
| US                                                 | 5405518 | Α                             | 11-04-1995                        | KEINE                                        |                                                                                      |                                 |                                                                                                              |
| DE                                                 | 4024576 | А                             | 06-02-1992                        | DE<br>WO<br>DE<br>EP<br>JP<br>JP<br>KR<br>US | 0541571                                                                              | A1<br>D1<br>A1<br>B2<br>T<br>B1 | 06-02-1992<br>20-02-1992<br>10-11-1994<br>19-05-1993<br>16-07-2001<br>16-12-1993<br>15-07-1999<br>28-06-1994 |
| US                                                 | 5002649 | A                             | 26-03-1991                        | US<br>AT<br>CA<br>DE<br>EP<br>KR<br>US       | 4853099<br>106105<br>1335972<br>58907703<br>0335277<br>9109403<br>4931150            | T<br>C<br>D1<br>A1<br>B1        | 01-08-1989<br>15-06-1994<br>20-06-1995<br>30-06-1994<br>04-10-1989<br>15-11-1991<br>05-06-1990               |
| EP                                                 | 0482565 | A                             | 29-04-1992                        | US<br>CA<br>DE<br>DE<br>EP<br>JP<br>JP<br>SG | 5062941<br>2053784<br>69131889<br>69131889<br>0482565<br>2757084<br>4263100<br>44686 | A1<br>D1<br>T2<br>A2<br>B2<br>A | 05-11-1991<br>23-04-1992<br>10-02-2000<br>29-06-2000<br>29-04-1992<br>25-05-1998<br>18-09-1992<br>19-12-1997 |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82