



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 518 946 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.03.2005 Patentblatt 2005/13

(51) Int Cl.7: **C25D 3/44, C25D 3/56**

(21) Anmeldenummer: **03021876.2**

(22) Anmeldetag: **27.09.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

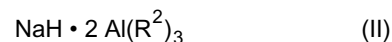
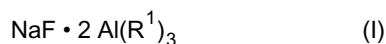
(72) Erfinder:
• **Heller, Jörg Dr.**
51766 Engelskirchen (DE)
• **Lisowsky, Richard Dr.**
59174 Kamen (DE)

(71) Anmelder: **Aluminal Oberflächentechnik GmbH
& Co. KG**
56424 Staudt (DE)

(74) Vertreter:
Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner
Patentanwälte,
An den Gärten 7
51491 Overath (DE)

(54) **Electrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium**

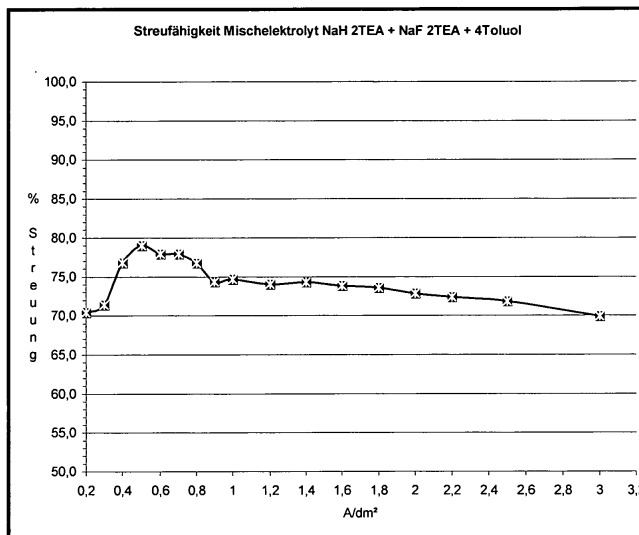
(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Electrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium enthaltend eine Mischung aus mindestens zwei aluminiumorganischen Komplexen der Formel



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 bis C_4 Alkylgruppe sind. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Electrolyten sowie seine Verwendung.

und

Fig.: 1/1



EP 1 518 946 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung von Aluminium, ein Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten sowie seine Verwendung.

[0002] Die galvanische Abscheidung von Aluminium aus metallorganischen Komplexen ist bereits lange bekannt. Schon 1954 beschrieb H. Lehmkuhl in seiner Dissertation an der TH Aachen die Möglichkeiten dieser Systeme und insbesondere die Vorteile im Hinblick auf Abscheideverhalten und elektrische Leitfähigkeit sogenannter 1:2-Systeme, wobei ein mol Alkalimetallhalogenid mit 2 mol Aluminiumalkyl komplexiert ist. Diese Erfindungen sind beschrieben in der DE 1 047 450.

[0003] Anfänglich wurden für die Umsetzung dieser Elektrolyse-Systeme in großtechnisch anwendbaren Beschichtungsanlagen, insbesondere Elektrolyte der Formel $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gelöst in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, üblicherweise Toluol, eingesetzt. Obwohl die Aluminium-Abscheidungen mit diesen Systemen an sich von guter Qualität waren, war die schlechte Streufähigkeit des Systems, die vergleichbar ist mit wässrigen Chromelektrolyten, ein großer Nachteil für den technischen Durchbruch dieses Verfahrens im industriellen Maßstab.

[0004] Eine wesentliche Verbesserung der Streufähigkeit wurde erhalten, indem die Natriumionen im Komplex durch Kaliumionen ausgetauscht wurden. Durch diese Verbesserung war es auch möglich, kompliziert geformte Teile zu beschichten.

[0005] Verfahrenstechnisch gesehen sind solche Elektrolyte jedoch nicht einsetzbar, da sie bei der üblichen Verdünnung in Toluol bei Raumtemperatur nicht flüssig sind. Die Schmelzpunkte von $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ liegen bei ca. 127 - 129 °C bzw. 151 - 152 °C. Beispielsweise kristallisiert eine Lösung von $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 4$ Toluol bereits bei 60 - 65 °C aus. Dies führt bei technischen Anlagen zu großen Problemen durch Verstopfung und Bildung von Rückständen in Rohrleitungen, Filtern und Pumpen.

[0006] Dieser Nachteil wurde gelöst durch Einsatz von Elektrolyt-Systemen, die mehrere Arten von Aluminium-Alkylverbindungen enthalten. Dabei können 2 oder 3 verschiedene Aluminium-Alkyl-Komponenten nebeneinander eingesetzt werden. Derartige Elektrolyt-Systeme werden beispielsweise beschrieben in der EP 0 084 816 B2, EP 0 402 761 A1 und der DE 1047450. In diesen Systemen werden neben Aluminiumtriethyl auch Aluminiumtriisobutyl und/oder Aluminiumtrimethyl eingesetzt.

[0007] Es hat sich jedoch gezeigt, dass Aluminiumtriisobutyl bedingt durch die geringe thermische Stabilität im Vergleich zu Aluminiumtriethyl bei den üblichen Abscheidetemperaturen von 90 - 100 °C zersetzt wird unter Abspaltung von Isobuten. Dies tritt insbesondere auf, wenn Aluminiumtriisobutyl in größeren Mengen im Komplex vorliegt. Die Zersetzung dieses Komplexes führt zu rauen und teilweise unbrauchbaren Abscheidungen. Dieses Problem tritt bei Aluminiumtrimethyl nicht auf, jedoch ist der Einsatz von größeren Mengen dieser Aluminium-Alkylverbindung bedingt durch den sehr hohen Preis, der etwa 30 - 35 Mal höher ist, als der von Aluminiumtriethyl nicht wirtschaftlich.

[0008] In den letzten Jahren haben daher für die industrielle Durchführung des Verfahrens ausschließlich Systeme auf der Basis von Aluminiumalkyl-Komplexen für die Aluminiumabscheidung Bedeutung erlangt. So wird beispielsweise in der DE 198 556 66 ein Elektrolyt zur Aluminiumabscheidung beschrieben, der zwar die Forderung nach verbesserter Streufähigkeit erfüllt, jedoch aufgrund mangelnder Verfügbarkeit an reinem Natriumhydrid als Ausgangskomponente nicht industriell einsetzbar ist.

[0009] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung von Aluminium zur Verfügung zu stellen, der mit seinen Komponenten eine gute Leitfähigkeit, ein hohes Streuvermögen, eine hohe Stromdichtebelastbarkeit aber auch eine gute Löslichkeit aufweist, kommerziell leicht zugänglich ist und preiswert hergestellt werden kann.

[0010] Diese technische Aufgabe wird gelöst durch einen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium, der eine Mischung aus mindestens zwei aluminiumorganischen Komplexen der Formel $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$ (I) und $\text{NaH} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^2)_3$ (II) enthält, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind. Der erfindungsgemäße Elektrolyt erweist sich als überaus vorteilhaft, da er alle Forderungen für ein wirtschaftliches und weit anwendbares Verfahren zur Aluminiumabscheidung erfüllt. Der Elektrolyt weist eine hohe Streufähigkeit bei gleichzeitiger guter Leitfähigkeit, ausgezeichneter Löslichkeit und guter kommerzieller Zugänglichkeit auf. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Elektrolyt aus einer Mischung aus m-mol $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$ (I) und n-mol und $\text{NaH} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^2)_3$ (II), wobei m = 0,25 - 1,25, vorzugsweise 0,5 - 1,0 ist und n = 1,75 - 0,75, vorzugsweise 1,5 - 1,0 ist. m und n sind in bevorzugter Weise gleich 2.

[0011] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R^1 und R^2 in den allgemeinen Formeln I und II Ethyl.

[0012] Der Elektrolyt ist als Mischkomplex bei 20 °C flüssig, wird jedoch vorzugsweise in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen bei Raumtemperatur flüssige, aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Xylol und Toluol, wobei das Verhältnis zu den aluminiumorganischen Komplexen der Formel I und II 1:1 bis 6:1, vorzugsweise 2:1 bis 4:1 ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das organische Lösungsmittel im Elektrolyt in einer Konzentration von 1 - 10 mol, vorzugsweise 1 - 4 mol pro mol aluminiumorganischen Komplexen enthalten. Beim Einsetzen des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Elektro-

lyten wurde festgestellt, dass neben dem Vorteil einer auszuschließenden Kristallisation bis zu einer Temperatur von -20°C auch eine verbesserte Streufähigkeit sowie eine erheblich verbesserte elektrochemische Belastbarkeit erreicht wird. Dies führt dazu, dass Abscheidungen von Aluminium mit einer dreifach höheren kathodischen Stromdichte als bei den bisher bekannten Systemen möglich sind. Dies führt zu einer erheblich schnelleren und daher wirtschaftlicheren

Aluminiumabscheidung und war mit den bisherigen Elektrolytsystemen nicht möglich.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten. Die Herstellung des Elektrolyten kann in bekannter Weise zunächst durch Herstellung der entsprechenden aluminiumorganischen Komplexe der Formel I und II erfolgen und anschließendes Mischen dieser Komplexe. Für die Herstellung des aluminiumorganischen Komplexes der Formel II ist der Einsatz von Natriumhydrid notwendig. Natriumhydrid ist eine sehr reaktive Substanz, die an feuchter Luft selbstentzündlich ist und mit Feuchtigkeit heftig zu NaOH und H_2 reagiert. Es hat sich daher besonders vorteilhaft erwiesen bei der Herstellung des Elektrolyten der allgemeinen Formel II die Substanz NaH nicht in Reinform sondern als industriell verfügbare Formulierung in Paraffinöl oder einem anderen nicht mit NaH reagierenden Öl, insbesondere Weissöl, einzusetzen. Hierdurch werden die oben angegebenen Risiken ausgeschlossen, da NaH in diesen Ölen stabil ist. Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass das in dieser Lösung vorhandene Weissöl bei der anschließenden Aluminiumierung zu keinerlei Haftungsproblemen führt, wie dies beispielsweise aus der wässrigen Galvanik bekannt ist.

[0014] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten erfolgt daher durch folgende Schritte:

[0015] Herstellung von $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$ (I) durch Umsetzung von $\text{NaF} \cdot \text{Al}(\text{R}^1)_3$, Herstellung von $\text{NaH} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$ (II) durch Umsetzung von NaH, das als kommerzielles Produkt in Weissöl vorliegt, mit $\text{Al}(\text{R}^2)_3$, anschließendes Mischen der aluminiumorganischen Komplexverbindungen der Formel I und II.

[0016] In einer zweiten alternativen Verfahrensweise erfolgt die Herstellung der aluminiumorganischen Komplexverbindung II $\text{NaH} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^2)_3$ in situ. Dabei wird wie folgt verfahren: zunächst wird die aluminiumorganische Komplexverbindung der Formel I $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$ durch Umsetzung von NaF mit $\text{Al}(\text{R}^1)_3$ hergestellt. Danach erfolgt eine Zugabe von $\text{Al}(\text{R}^2)_3$ zu der aluminiumorganischen Komplexverbindung der Formel $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$. Danach erfolgt eine Zugabe von NaH, das als kommerzielles Produkt in Weissöl vorliegt zu der Lösung aus $\text{Al}(\text{R}^2)_3$ und $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{R}^1)_3$. Man erhält auf diese Weise ebenfalls den erfindungsgemäßen Elektrolyten. R^1 und R^2 können unabhängig voneinander gleich oder verschieben eine $\text{C}_1 - \text{C}_4$ Alkylgruppe sein. In bevorzugter Ausführungsform erfolgen die Reaktionen in einem organischen Lösungsmittel, besonders bevorzugt in einem aromatischen Lösungsmittel und ganz besonders bevorzugt in Toluol.

[0017] In einer dritten alternativen Verfahrensweise erfolgt die Herstellung der gebrauchsfertigen Elektrolytlösung in situ, indem NaF und NaH, beide in Weissöl, bereits im gewünschten Verhältnis zusammen gegeben werden und als Suspension, vorzugsweise in Toluol, vorgelegt werden. Danach erfolgt die Zudosierung der entsprechenden Mengen an $\text{Al}(\text{R}^2)_3$ und $\text{Al}(\text{R}^2)_3$. Nach Vermischen und gegebenenfalls unter Zufuhr von Wärme wird der erfindungsgemäße Elektrolyt erhalten.

[0018] Auf diese Art und Weise ist es möglich, den erfindungsgemäßen Elektrolyten wirtschaftlich und ohne aufwendige Sicherheitsmaßnahmen, die beim Einsatz von Natriumhydrid in Reinform notwendig wären, herzustellen. Weiterhin wurde festgestellt, dass überraschenderweise der Einsatz der Natriumhydridkomponente in einer industriell verfügbaren Weissölformulierung keinerlei Nachteil bei der Aluminiumbeschichtung hat. Das Weissöl, das bei der Herstellung in geringen Mengen mit in den Elektrolyten eingeschleppt wird, führt im Gegensatz zur wässrigen Galvanik nicht zu Haftungsproblemen.

[0019] Der erfindungsgemäße Elektrolyt wird zur Herstellung von Aluminiumschichten auf elektrisch leitenden Materialien verwendet. Unter elektrisch leitenden Materialien im Sinne der Erfindung werden elektrisch leitende Werkstoffe wie auch Schichten verstanden, die auf Werkstoffe aufgebracht werden und elektrisch leitend sind. Diese elektrisch leitenden Schichten können ebenfalls mit Hilfe des erfindungsgemäßen Elektrolyten mit Aluminiumschichten versehen werden. Die genannten Materialien können Metalle aber auch leitenden Kunststoffe sein.

[0020] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

[0021] Herstellung der Komponente $\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 2\text{Toluol}$ (Verbindung I)

[0022] 28,7 g (683,3mmol) NaF wurden mit 155,8g AlEt_3 (1366,6mmol) unter Rühren auf 100°C Badtemperatur für 6h erhitzt. Zu dem klaren, farblosen Reaktionsprodukt mischt man nach Abkühlen auf Raumtemperatur 125,7g (1366mmol) Toluol. Die homogene Lösung besitzt bei 95°C eine Leitfähigkeit von 19,5mS/cm.

Beispiel 2

[0023]

5

Herstellung der Komponente $\text{NaH} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 2\text{Toluol}$ (Verbindung II)

10

[0024] 4,62g (120,5mmol) NaH, kommerzielles Produkt der Fa. DEGUSSA (62,6%ig in Paraffin) wurde in 10g Toluol aufgeschlämmt und unter Rühren mit 27,4g (240,3 mmol) AlEt_3 in 12,2g Toluol versetzt. Es tritt eine Erwärmung auf. Die farblose Lösung enthält etwas grauen Bodensatz, der durch Filtration über eine Glasfaserhülse entfernt werden kann. Die unfiltrierte Lösung besitzt bei 95°C eine Leitfähigkeit von 21,2 mS/cm.

Beispiel 3

15

[0025] Herstellung des Mischelektrolyten

$0,5 (\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 2\text{Toluol}) + 0,5 (\text{NaH} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 2\text{Toluol})$

20

[0026] 54,8 (120,7mmol) $\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 2\text{Toluol}$ wurde mit 52,3g (120,0mmol) $\text{NaH} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 2\text{Toluol}$ innig vermischt. Die noch vorhandene schwache graue Trübung im Gemisch aus dem Hydridkomplex wurde durch Filtration über eine Glasfaserhülse entfernt. Der Mischelektrolyt ist direkt zur galvanischen Aluminium-Abscheidung geeignet; die Leitfähigkeit beträgt bei 95°C 24,1mS/cm.

25

Beispiel 4

[0027] Bestimmung der Streufähigkeit des Elektrolyten aus Beispiel 3

30

[0028] Die Streufähigkeit des Elektrolytsystems wurde mittels einer modifizierten Minizelle nach Haring-Blum (siehe Lehmkuhl H., K. Mehler und U. Landau, Adv. in elektrochem. Science and Engineering (Ed. H. Gerischer, C.W. Tobias)) Vol., 3, Weinheim 1994, bestimmt. Figur 1 zeigt die Streufähigkeit des Mischelektrolyten $\text{NaH} \cdot 2\text{AlEt}_3 + \text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3 + 4\text{Toluol}$.

Beispiel 5

35

[0029] Beschichtung von Stahlschrauben mit Aluminium

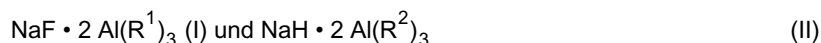
40

[0030] Ein Elektrolyt gemäß Beispiel 3 wurde zur Beschichtung eingesetzt. Zwischen zwei Anoden aus Raffinal-Aluminium wurde eine rotierenden 8.8 Stahlschraube als Kathode bei 93 bis 95°C elektrolysiert. Die Kathodenstromdichte betrug in den drei Versuchen nacheinander 1,8, 2,0, 2,2 A/dm². Alle Stahlschrauben konnten in ausreichender Weise mit Aluminium beschichtet werden. Die gemessene Dicken der Aluminiumschicht waren bei 1,8 A/dm² 15µ, bei 2,0 A/dm² 20µ und bei 2,2A/dm² 10µ.

Patentansprüche

45

1. Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium enthaltend eine Mischung aus mindestens zwei aluminiumorganischen Komplexen der Formel



50

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 bis C_4 Alkylgruppe sind.

55

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung aus m mol $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$ und n mol $\text{NaH} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^2)_3$ besteht und m 0,25 bis 1,25, und n 1,75 bis 0,75 ist.

3. Elektrolyt nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** m 0,5 bis 1,0 und n 1,5 bis 1,0 ist.

4. Elektrolyt nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** m + n gleich 2 sind.

EP 1 518 946 A1

5. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^1 und R^2 Ethyl sind.
6. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein organisches Lösungsmittel enthält.
7. Elektrolyt nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von Lösungsmittel zu den aluminiumorganischen Komplexen der Formel I und II 1:1 bis 6:1 ist.
8. Elektrolyt nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von Lösungsmittel zu den aluminiumorganischen Komplexen 2:1 bis 4:1 ist.
9. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösungsmittel in einer Konzentration von 1 bis 10 mol pro mol aluminiumorganischen Komplexen enthalten ist.
10. Elektrolyt nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösungsmittel in einer Konzentration von 1 bis 4 mol pro mol aluminiumorganischen Komplexen, enthalten ist.
11. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösungsmittel ein aromatisches Lösungsmittel ist.
12. Elektrolyt nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aromatische Lösungsmittel Benzol, Toluol oder Xylol oder ein Gemische derselben ist.
13. Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten nach den Ansprüchen 1 bis 12, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:
 - Herstellung von $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$ **durch** Umsetzung von NaF mit $\text{Al}(\text{R}^1)_3$
 - Herstellung von $\text{NaH} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^2)_3$ **durch** Umsetzung von NaH, das als kommerzielles Produkt in Weissöl vorliegt, mit $\text{Al}(\text{R}^2)_3$
 - Mischen $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$ und $\text{NaH} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^2)_3$

oder

 - Herstellung von $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$ **durch** Umsetzung von NaF mit $\text{Al}(\text{R}^1)_3$
 - Zugabe von $\text{Al}(\text{R}^2)_3$ zu $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$
 - Zugabe von NaH, das als kommerzielles Produkt in Weissöl vorliegt, zu der Lösung aus $\text{Al}(\text{R}^2)_3$ und $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$

oder

 - Mischen von NaF und NaH in Weissöl im gewünschten Mengenverhältnis
 - Zugabe von $\text{Al}(\text{R}^2)_3$ und $2 \text{Al}(\text{R}^1)_3$ und

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 bis C_4 Alkylgruppe sind.

- 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktionen in einem organischen Lösungsmittel erfolgen.
- 15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösungsmittel ein aromatisches Lösungsmittel ist.
- 16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aromatische Lösungsmittel Toluol ist.
- 17. Verwendung des Elektrolyten nach den Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung von Aluminiumschichten auf elektrisch

leitenden Materialien oder elektrisch leitenden Schichten.

5

10

15

20

25

30

35

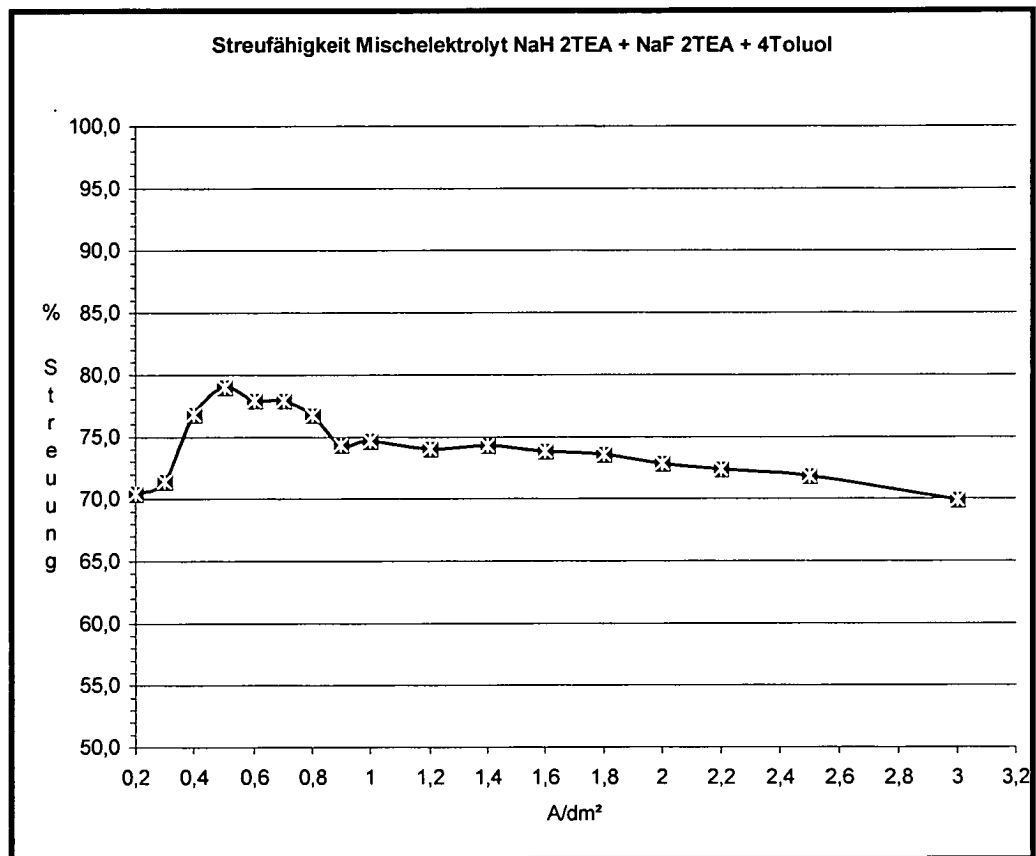
40

45

50

55

Fig.: 1/1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 1876

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 02 088434 A (FISCHER JUERGEN K S ;ALUMIPLATE INC (US)) 7. November 2002 (2002-11-07)	1,5,6, 11,12,17	C25D3/44 C25D3/56
Y A	* Tabellen 1-3 * * Beispiele B,H,N,BB * * Anspruch 1 * ---	13 2-4, 7-10, 14-16	
Y	US 3 234 114 A (KARL ZIEGLER ET AL) 8. Februar 1966 (1966-02-08) * Beispiele 4,7 * ---	13	
D,A	DE 10 47 450 B (E H KARL ZIEGLER DR DR) 24. Dezember 1958 (1958-12-24) * das ganze Dokument * ---	1	
D,A	EP 0 402 761 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 19. Dezember 1990 (1990-12-19) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. Februar 2004	Prüfer Zech, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

5

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 1876

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

19-02-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02088434	A	07-11-2002	WO	02088434 A1	07-11-2002
US 3234114	A	08-02-1966	DE	1146258 B	28-03-1963
			GB	961373 A	17-06-1964
DE 1047450	B	24-12-1958	BE	540052 A	
			CH	336289 A	15-02-1959
			CH	350112 A	15-11-1960
			FR	1134858 A	18-04-1957
			GB	813446 A	13-05-1959
			US	2849349 A	26-08-1958
EP 0402761	A	19-12-1990	DE	3919069 A1	13-12-1990
			AT	92114 T	15-08-1993
			CA	2018129 A1	10-12-1990
			DE	69002406 D1	02-09-1993
			DE	69002406 T2	09-12-1993
			DK	402761 T3	04-10-1993
			EP	0402761 A1	19-12-1990
			ES	2044319 T3	01-01-1994
			IE	63956 B1	28-06-1995
			JP	2918634 B2	12-07-1999
			JP	3028390 A	06-02-1991
			US	5091063 A	25-02-1992

EPO FORM P0481

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