

(19)



(11)

EP 1 876 268 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.01.2008 Patentblatt 2008/02

(51) Int Cl.:
C25D 11/38 (2006.01) **C25D 5/48** (2006.01)
C25D 3/06 (2006.01) **C23C 22/83** (2006.01)
C23C 22/30 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06115347.4**

(22) Anmeldetag: **13.06.2006**

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

(71) Anmelder: **Franz, Wolf-Dieter
82538 Geretsried (DE)**

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter
82538 Geretsried (DE)**

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk
König, Szynka, Tilmann, von Renesse
Patentanwälte Partnerschaft
Sollner Strasse 9
81479 München (DE)**

(54) **Cr-VI-freie Schwarzverchromung**

(57) Die Erfindung betrifft weitgehend die Herstellung von Cr-VI-freien Schwarzverchromungsschichten, vorzugsweise auf Automobilinnenoberflächen. Wesentlich ist die Kombination einer kathodischen Aktivierung

vor der Schwarzverchromung mit einer ultraschallunterstützten Reinigung danach.

EP 1 876 268 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen, insbesondere für Automobilinnenoberflächen.

[0002] Die Schwarzverchromung ist ein gängiges und seit langem bekanntes Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem neben metallischem Chrom je nach Morphologie und Bekeimungszustand mehr oder weniger Polychromate abgeschieden werden. Es werden dunkle und insbesondere schwarze Oberflächen von dekorativer Funktion erzeugt. Schwarzverchromte Oberfläche leiden grundsätzlich unter einer begrenzten Abriebfestigkeit und enthalten darüber hinaus i. d. R. sechswertige Chromionen. Die Abriebfestigkeit ist anwendungsabhängig von unterschiedlicher Bedeutung, kann jedoch einen wesentlichen Nachteil darstellen. Das Vorhandensein von sechswertigen Chrom ist wegen der von ihm ausgehenden Gesundheitsgefahr und der vor allem in der Automobilindustrie herrschenden Umweltvorschriften (z. B. RoHS-Konformität) grundsätzlich nachteilig.

[0003] Der vorliegenden Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Schwarzverchromung mit reduzierter Cr-VI-Belastung der resultierenden Oberfläche und guter und möglichst sogar verbesserter Abriebfestigkeit anzugeben.

[0004] Dieses Problem wird gelöst durch ein Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen mit den Schritten: Schwarzverchromung einer metallischen Oberfläche, Reinigen der schwarzverchromten Oberfläche in alkalischer Lösung mit Ultraschallbehandlung.

[0005] Bevorzugte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden im Folgenden ebenfalls näher erläutert.

[0006] Die Schwarzverchromung metallischer Oberflächen ist an sich konventionell. Die Erfindung schlägt hierzu einen Ultraschallreinigungsschritt nach der Schwarzverchromung in einer alkalischen Lösung, d. h. ab pH 8, vor.

[0007] Diese erfindungsgemäße Vorgehensweise ist für die unterschiedlichsten zu beschichtenden Oberflächen geeignet, wobei auf bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens für Kunststoffoberflächen einerseits und Metalloberflächen andererseits noch näher eingegangen wird. Die Schwarzverchromung setzt eine metallische Oberfläche voraus, die in Einzelfällen, beispielsweise bei metallischen Kupferwerkstücken oder Edelstahlwerkstücken, auch in einer unbeschichteten Werkstückoberfläche selbst bestehen kann. Bevorzugt ist jedoch eine zusätzliche Metallisierung, vorzugsweise eine galvanische Metallisierung. Hier kommen besonders Nickelmetallisierungen in Betracht.

[0008] Der der Schwarzverchromung nachfolgende erfindungsgemäße Reinigungsschritt wird durch die Kombination der Ultraschallbeaufschlagung mit dem alkalischen pH-Wert erst effizient. Es hat sich erstaunlicherweise gezeigt, dass sowohl chemische Reinigungsschritte als auch Wärmeeinwirkung, etwa Auskochen,

die Cr-VI-Belastung der Schwarzverchromungsschicht allein nicht effizient reduzieren konnten, aber die Verwendung von Ultraschall bei alkalischer Einstellung ganz erhebliche Fortschritte bietet. Dabei kann mit dem Ultraschallreinigungsschritt die Cr-VI-Belastung auf praktisch unbedeutende Werte reduziert werden, wie sich in nachfolgenden Standardtests, etwa durch Auskochen mit Diphenylcarbazidtest, verifizieren lässt.

[0009] Ferner ist vorzugsweise zusätzlich vor der Schwarzverchromung eine kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vorgesehen. Eine kathodische Aktivierung verbessert die Qualität der Schwarzverchromung deutlich, vor allem führt sie zu einer geringeren Rissbildung und unterstützt damit die Reinigungsmöglichkeiten durch den erfindungsgemäßen Ultraschallreinigungsschritt. Grundsätzlich sorgt die kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vor der Schwarzverchromung auch für eine besonders effiziente Reinigung der Oberfläche, auch in Bezug auf aus vorhergehenden Metallisierungsschritten noch vorhandene organische Verunreinigungen. Auch dadurch bietet die kathodische Aktivierung eine besonders feinkörnige Bekeimung im Laufe der folgenden Schwarzverchromung. Dies hängt möglicherweise mit der Reduktion von Teilchen auf der Oberfläche durch die kathodische Schaltung zusammen. Jedenfalls zeigen die erfindungsgemäßen Schichten im Vergleich zu konventionellen Schichten eine gute und sogar verbesserte Abriebfestigkeit auf dem Untergrund und gleichzeitig eine deutlich verringerte Rissbildung der Schwarzverchromungsschicht.

[0010] Bei der anfänglichen Metallisierung vor der kathodischen Aktivierung handelt es sich vorzugsweise um eine galvanische Metallisierung, auch im Falle anderer Materialien als Nickel, etwa im Falle von Kupfer. Besonders bevorzugt ist eine galvanische Hochglanznickelschicht, also eine aus einem Galvanikbad mit Glanzzusätzen abgeschiedene Nickelschicht.

[0011] Die erfindungsgemäße Vorgehensweise zur Schwarzverchromung eignet sich insbesondere auch für Kunststoffoberflächen. Hier wird vorzugsweise zunächst Metall bekeimt und zwar vorzugsweise mit Palladium. Der Bekeimung kann ein chemischer Vorbehandlungsschritt vorangestellt werden, etwa eine Sulfonierung oder eine Beizung in Chromsäurelösung.

[0012] Auf die Bekeimung folgt eine chemische Nickelbeschichtung, also eine außenstromlos abgeschiedene Nickelschicht. Diese Nickelschicht kann dann galvanisch verstärkt werden, insbesondere mit Nickel oder Kupfer. Bevorzugt sind reine galvanische Nickelschichten, also ohne Glanzzusätze im Galvanikbad, oder Kupferschichten aus saurer Galvaniklösung, d. h. auf Schwefelsäurebasis und nicht auf Cyanidbasis.

[0013] Ferner ist die erfindungsgemäße Vorgehensweise aber auch für Metalloberflächen geeignet. Als Metalle kommen hier insbesondere in Betracht: Buntmetalle, Zinkdruckguss, Leichtmetalle und Leichtmetalllegierungen, Eisen- und Stahlwerkstoffe.

[0014] Auf Metalloberflächen wird ein zunächst kon-

ventioneller Schichtaufbau vorgegeben, etwa mit einer galvanischen Metallisierung, insbesondere Kupfer, und einer dann folgenden galvanischen Hochglanzmetallisierung, insbesondere Kupferbeschichtung aus saurer Lösung oder Nickelbeschichtung. Die Hochglanzschichten haben die Funktion der Einebnung der Oberfläche. Im Folgenden wird dann weiter vorgegangen wie bereits in Zusammenhang mit den Kunststoffoberflächen erläutert; es folgt also die kathodische Aktivierung.

[0015] Die kathodische Aktivierung, und zwar sowohl auf wie oben beschichteten ursprünglichen Kunststoffoberflächen also auch Metalloberflächen, erfolgt vorzugsweise aus einer sauren Lösung, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2. Bevorzugt sind wässrige Lösungen auf der Basis von Natriumsulfat und Schwefelsäure bzw. auf der Basis von Natriumhydrogensulfat. Die Lösung kann optional auch Tenside und/oder Fluoride enthalten. Bevorzugt sind Mengen von etwa 30 - 100 g/l, besonders bevorzugter Weise 50 - 75 g/l Natriumhydrogensulfat. In der Praxis kann eine entsprechend umgerechnete Menge Natriumsulfat gelöst werden und mit Schwefelsäure der pH-Wert eingestellt werden.

[0016] Bevorzugt elektrische Parameter sind 1 - 5 A/dm² bei Behandlungszeiten in der Größenordnung von 10 - 300 s. Die Spannung wird so eingestellt, dass sich die gewünschte Stromdichte ergibt.

[0017] Der erfindungsgemäße Reinigungsschritt nach der Schwarzverchromung erfolgt bevorzugt in einer alkalischen Lösung in einem pH-Bereich zwischen 9 und 13, wobei pH-Werte unter 12 bzw. unter 11 bevorzugt sind, beispielsweise bei pH 10. Die Lösung kann optional ebenfalls Tenside enthalten. Diese verbessern die Reinigungseigenschaften, machen jedoch die Ultraschallbehandlung nicht überflüssig. Vorzugsweise erfolgt die Ultraschallbehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 50 und 60 °C. Die Ultraschallbehandlung selbst dauert vorzugsweise mindestens 30 s. Die Ultraschallleistung kann in einem Bereich zwischen 0,5 und 2 W/l liegen.

[0018] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Möglichkeiten der Einstellung des Glanz- bzw. Mattheitsgrades der schwarzverchromten Oberfläche. Hier sollen von fotomatten bis hochglänzenden Schichten Spielräume geschaffen werden. Zur Einstellung bestimmter Mattheitsgrade ist hierbei vorgesehen, die anfängliche Metallisierung der Oberfläche herzustellen durch Aufbringen einer matten Nickelschicht auf eine glatte Oberfläche des Werkstücks durch galvanische Abscheidung ohne organische Mattierungszusätze und weiterhin Aufbringen einer Sulfamatnickelschicht.

[0019] Der Grundgedanke dieses Aspekts der Erfindung besteht darin, eine matte Nickelschicht auf einer glatten Werkstückoberfläche aufzubringen und die Mattheit über die Stärke der Nickelschichten einzustellen. Dies richtet sich auf galvanische Nickelschichten, bei denen keine organischen Mattierungszusätze verwendet werden. Vielmehr kann es sich bei einer bevorzugten

Ausgestaltung um eine an sich bekannte Wattsche Nickelschicht handeln, die technisch einfach und leicht beherrschbar ist.

[0020] Auf die matte Nickelschicht soll dann eine weitere Sulfamatnickelschicht aufgebracht werden. Diese hat den Vorteil und die Funktion, die mehr oder weniger kornähnliche Struktur der matten Nickelschicht etwas zu verrunden und damit etwas weniger rau und verschmutzungsempfindlich zu gestalten.

[0021] Insgesamt ergibt sich aus dem Zusammenwirken der abhängig von der Stärke der matten Nickelschicht noch durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Restglanz in Erscheinung tretenden glatten Oberfläche auf dem Werkstück mit der durch die matte Nickelschicht verliehenen Mattheit und schließlich der erläuterten Verrundung durch die Sulfamatnickelschicht ein optisch attraktiver und vor allem gut reproduzierbarer Seidenglanz. Dieser steht in seiner optischen Qualität den bekannten Nickelschichten mit organischen Mattierungszusätzen in keiner Weise nach. Darüber hinaus lässt sich bei diesem Verfahren der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad durch verschiedene galvanische Parameter, insbesondere durch Behandlungszeit und/oder Stromstärke, leicht und gut einstellbar steuern. Die Notwendigkeit der Filterung der Lösungen zum Ausfiltern von organischen Mattierungszusätzen entfällt zudem. Die Verwendung an sich konventioneller Nickelschichten mit durch organische Mattierungszusätze einstellbarem Mattheitsgrad ist allerdings im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls möglich.

[0022] Die glatte Oberfläche auf dem Werkstück unter der matten Nickelschicht kann beispielsweise eine polierte Werkstückoberfläche selbst sein oder auch eine aufgebrachte Metallschicht. Wenn hier eine bevorzugte Glanznickelschicht Verwendung findet, hat diese den besonderen Vorteil, etwaige Oberflächenfehler und -störungen sehr gut einzuebnen. Sie kann also den letztlich den Glanzanteil der fertigen erfindungsgemäßen Metalloberfläche mitbestimmenden Glanz in seiner Qualität verbessern. Galvanische Prozesse für Glanznickelschichten sind allgemein bekannt und müssen hier nicht im Einzelnen dargelegt werden. Es sind kommerzielle Lösungen verfügbar, die etwa Nickelsulfat, organische Glanzzusätze und sog. Einebner enthalten können. Geeignete Stromdichten in diesem Bereich liegen bei 1 bis 3 A/dm². Es kann ferner von Vorteil sein, unter der Glanznickelschicht schon eine glänzende Metallschicht, etwa eine Kupferschicht, vorzusehen.

[0023] Die matte galvanische Nickelschicht wird vorzugsweise als an sich bekannte und technisch gut beherrschte Wattsche Nickelschicht aufgebracht, d. h. als galvanische Nickelschicht ohne organische Mattierungszusätze. Hierbei entsteht eine mikroskopisch knollenartige Schichtstruktur, bei der sich über die Stromstärke und/oder Beschichtungszeit die Knollengrößen und Knollenabstände einstellen lassen, die letztlich die Mattheit bestimmen. Eine maximale Mattheit entsteht, wenn die Knollen praktisch abstandslos dicht liegen. Hier sind

Stromstärken im Bereich von 0,1 bis 2 A/dm², besser 0,1 bis 1 A/dm², bevorzugt. Die Schichtstärke der matten Schicht sollte vergleichsweise gering sein und kann zwischen 0,05 und 5 µm liegen, wobei Obergrenzen von 4 µm, 3 µm, 2 µm und besonders bevorzugter Weise 1 µm sowie Untergrenzen von 0,075 µm und besonders bevorzugter Weise 0,1 µm noch günstiger sind. Die Schichtdicke wird letztlich nach optisch/ästhetischen Gesichtspunkten bestimmt.

[0024] Die galvanische Abscheidung einer Sulfamatnickelschicht ist ebenfalls konventionell und bekannt. Die entsprechenden Lösungen enthalten Nickelsulfamat, also das Salz der Amidoschwefelsäure. Die Sulfamatnickelschicht verrundet und verstärkt zwar die erwähnte knollenartige oder in anderer Weise matte Nickelschicht etwas, ebnet sie jedoch nicht wirklich ein. Die Sulfamatnickelschicht verstärkt insbesondere auch die Korngröße, ohne an der oben mit "knollig" bezeichneten Körnigkeit Grundsätzliches zu ändern. Sie erhält also den Mattierungscharakter, erhöht evtl. den Glanz nur ein wenig, sorgt aber vor allem für eine aus Gründen der Stabilität und Belastbarkeit erhöhte Materialstärke und für eine bessere Wischempfindlichkeit bzw. bessere Schmutzabweisungseigenschaften. Die durch die Verrundung verringerte Rauheit bietet Verschmutzungen weniger Halt. Eine günstige Stärke für die Sulfamatnickelschicht liegt im Bereich von 5 und 20 µm, wobei eine Untergrenze von 10 bzw. eine Obergrenze von 15 µm bevorzugter sind.

[0025] Ein besonderer Vorteil dieser Ausgestaltung liegt darin, dass durch galvanische Parameter in sehr einfacher Weise der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad eingestellt werden kann und sich auch nach der Schwarzverchromung in der gewünschten Weise auswirkt. Es können mit ein und demselben Grundprozess, also gleich bleibenden Lösungszusammensetzungen, identischen Bädern usw., unterschiedliche optische Eigenschaften erzeugt werden. Insbesondere kann von Charge zu Charge einfach über die Stromstärke, oder noch günstiger über die Behandlungszeit, die Mattheit eingestellt werden. Je dicker die matte Nickelschicht ist, umso höher ergibt sich der Mattheitsgrad. Dies gilt auch noch nach dem Aufbringen der folgenden Schwarzchromschicht.

[0026] Eine besonders günstige Anwendung findet die Erfindung bei Beschichtungen von Teilen, deren Oberflächen im Innenbereich von Automobilen und anderen Fahrzeugen auftreten. Hier ist wegen der Berührung durch die menschliche Haut die Cr-VI-Freiheit besonders wichtig. Ferner werden in diesem Bereich erhöhte Anforderungen an die Abriebfestigkeit von Oberflächenschichten gestellt. Aber auch Anwendungen beispielsweise in der Medizintechnik kommen in Betracht.

[0027] Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines konkreten Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei die offenbarten Merkmale auch in anderen Kombinationen erfindungswesentlich sein können.

[0028] Beispielsweise kann ein Kunststofftürinnen-

handgriff für Automobile aus glasfaseroder mineralfaser-verstärkten Polyamiden, aus ABS oder ABS-PC erfindungsgemäß beschichtet werden, indem zunächst im Falle von ABS und ABS-PC eine Beizung mit Chromsäure oder im Falle der Polyamide eine Sulfonierung erfolgt.

[0029] Daraufhin wird in an sich konventioneller Weise mit Palladium bekeimt und eine ebenfalls konventionelle chemische Nickelschicht der Stärke von 0,1 - 1 µm abgeschieden.

[0030] Es folgt eine Verstärkung mit einer matten galvanischen Nickelschicht der Stärke 3 - 15 µm gefolgt von einer galvanischen Hochglanznickelschicht zur Einebnung der Stärke 15 - 25 µm.

[0031] Bei einem anderen Beispiel wird ein Metallteil, nämlich eine Kraftfahrzeugkopfstützenhaltestrebe aus einer Aluminiumlegierung, zunächst elektrolytisch mit einer Stärke von 3 - 10 µm verkupfert. Darauf folgt eine saure Hochglanzkupferschicht der Stärke 20 - 25 µm und optional eine weitere Hochglanznickelschicht.

[0032] Mit beiden Beispielen wird dann in einer wässrigen Lösung von 60 g/l Natriumhydrogensulfat bei einem pH-Wert von etwa 1,8 kathodisch aktiviert, und zwar bei 3 A/dm² für eine Zeit von 30 s. Die Lösung enthält dabei relativ geringe Mengen an Tensiden und Fluoriden zur Unterstützung der Reinigungs- und Aktivierungsfunktion.

[0033] Daraufhin kann eine an sich bekannte Schwarzverchromungsschicht elektrolytisch abgeschieden werden, und zwar aus einem Bad von etwa 450 g/l Chromsäure, etwa 7,5 g/l Chrom-III-Sulfat, in der Größenordnung von 2 - 8 g/l Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -nitrat und etwa 1 g/l Hexafluorosilikat. Diese Schwarzverchromungsschicht hat eine Stärke von etwa 0,3 - 2 µm.

[0034] Auf dieser Schicht sind zunächst Chrom-VI-Oxide und -polychromate vorhanden. Diese Verunreinigungen können sehr erfolgreich entfernt werden durch ein erstes einfaches Wasserbad und dann eine ultraschallunterstützte Reinigung in einer alkalischen Lösung bei pH 10 und etwa 50 - 60 °C für vorzugsweise mindestens 1 - 2 min. Behandlungen über 5 min hinaus bringen erfahrungsgemäß keine nennenswerten Verbesserungen. Nach der Ultraschallbehandlung in der alkalischen Lösung wird wiederum ein Wasserbad durchlaufen.

[0035] Der Erfolg der Erfindung lässt sich durch einen standardmäßigen Test durch Auskochen mit Wasser und einen Diphenylcarbazidtest des Kochwassers kontrollieren. Dabei kann z. B. auf die durch den Zentralverband Oberflächentechnik ZVO validierte Methode (ZVO-0101-UV-05) zurückgegriffen werden. Dort wird unter festgelegten Bedingungen ein Prüfteil ausgekocht und der Cr-VI-Gehalt in der Extraktionslösung nach DIN 38405 Teil 24 bestimmt. Cr-VI oxidiert 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon, welches mit dem entstandenen Cr-III einen violett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion des Farbstoffes bei 540 nm steht in linearer Beziehung zur Cr-VI-Konzentration, wobei die Auswertung über die Kalibrierungsfunktion oder über eine Vergleichslösung er-

folgen kann. Bei einem Standardprüfblech von 5 cm mal 5 cm kann unter den normgemäßen Bedingungen 10 min in 130 ml Wasser ausgekocht werden. Erfindungsgemäß lassen sich hier Werte unter 300 µg/l Cr-VI erzielen.

[0036] Wenn in der bereits erläuterten Weise eine einstellbare Mattheit erwünscht ist, folgt auf die bereits erwähnte galvanische Hochglanznickelschicht von 15 bis 25 µm eine matte Wattsche Nickelschicht. Dies erfolgt bei einer Stromdichte von etwa 0,5 A/dm² aus einer wässrigen Lösung mit 210 g/l Nickelsulfat, 35 g/l Nickelchlorid und 40 g/l Borsäure ohne weitere Zusätze. Der bevorzugte Schichtdickenbereich liegt zwischen etwa 0,1 und 2 µm, wobei über die Schichtdicke die Mattheit der letztlich resultierenden Schicht eingestellt wird. Bei diesem Ausführungsbeispiel werden 0,2 µm abgeschieden.

[0037] Diese Schichtstärke ist nur im Sinne einer Mittelwertbildung sinnvoll. Tatsächlich erfolgt das Wachstum stark körnig oder "knollenartig", wobei die einzelnen Körner mit zunehmender gemittelter Schichtdicke größer werden und abnehmende mittlere Abstände haben. Bei deutlich größeren Schichtdicken liegen die Körner letztlich dicht vor, wodurch sich eine matte Schicht ergibt, die den Glanz der darunter liegenden Glanznickelschicht nicht mehr hindurch lässt.

[0038] Im nächsten Schritt wird eine Sulfamatnickelschicht auf der Wattschen Nickelschicht abgeschieden. Die Körner werden hierdurch verstärkt, die Ecken etwas verrundet und insbesondere die am Rande der Körner liegenden Nischen und Winkel ausgefüllt.

[0039] Hier wird bei einer galvanischen Stromdichte von 1 A/dm² eine 12 µm starke Schicht abgeschieden. Die wässrige Lösung enthält 36 Vol.-% 60 Gew.-%ige Nickelsulfatlösung. Die galvanische Lösung enthält 5 g/l Nickelchlorid und 35 g/l Borsäure. In Betracht kommt beispielsweise das Bad Schlötter MS.

[0040] Hierauf kann dann die kathodische Aktivierung folgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Schwarzverchromung von Oberflächen mit den Schritten:

- Schwarzverchromung einer metallischen Oberfläche,
- Reinigen der schwarzverchromten Oberfläche in alkalischer Lösung mit Ultraschallbehandlung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Oberfläche vor der Schwarzverchromung metallisiert wird, insbesondere durch eine Nickelmetallisierung.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Metallisierung der Oberfläche vor der Schwarzverchromung eine galvanische Metallisierung ist, insbesondere ei-

ne galvanische Hochglanznickelmetallisierung.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die anfängliche Oberfläche eine Kunststoffoberfläche ist und der Metallisierung der Kunststoffoberfläche die Schritte vorausgehen:

- Metallbekeimung, insbesondere Palladiumbekeimung,
- chemische Nickelmetallisierung der bekeimten Oberfläche,
- galvanische Metallverstärkung der Nickelschicht, insbesondere mit einer matten Nickelmetallisierung oder einer Kupfermetallisierung aus saurer Lösung.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem der Metallbekeimung eine chemische Vorbehandlung vorausgeht, insbesondere eine Sulfonierung oder Beizung mit Chromsäure.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem die anfängliche Oberfläche eine Metalloberfläche ist und der Metallisierung der Metalloberfläche die Schritte vorausgehen:

- galvanische Metallisierung, insbesondere Kupfermetallisierung,
- galvanische Hochglanzmetallisierung der metallisierten Oberfläche, insbesondere Hochglanznickelmetallisierung oder Hochglanzkupfermetallisierung aus saurer Lösung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die anfängliche Metalloberfläche ausgewählt ist aus der Gruppe aus: Buntmetallen, Zinkdruckguss, Leichtmetallen und Leichtmetalllegierungen, Eisen- und Stahlwerkstoffen.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche mit dem zusätzlichen Schritt:

- kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vor der Schwarzverchromung.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die kathodische Aktivierung in einer sauren Lösung erfolgt, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die saure Lösung im Wesentlichen Natriumsulfat und Schwefelsäure in wässriger Lösung enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die saure Lösung 30-100 g/l Natriumhydrogensulfat und optional Tenside und optional Fluoride enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 11, bei dem

die kathodische Aktivierung bei einer Stromdichte von 1-5 A/dm² für 10 - 60 s erfolgt.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der abschließende Reinigungsschritt in der alkalischen Lösung bei einem pH-Wert zwischen 9 und 13 erfolgt. 5
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der abschließende Reinigungsschritt in der alkalischen Lösung bei 50 - 60 °C erfolgt. 10
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der abschließende Reinigungsschritt in der wässrigen Lösung bei einer Ultraschallleistung von 0,5 - 2 W/l erfolgt. 15
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Automobilinnenoberfläche schwarzverchromt wird. 20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 11 5347

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	EP 0 087 288 A (M & T CHEMICALS INC [US]) 31. August 1983 (1983-08-31) * Ansprüche 5,9; Beispiel 1 *	1-16	INV. C25D11/38 C25D5/48 C25D3/06
Y	JP 54 095941 A (NIPPON STEEL CORP) 28. Juli 1979 (1979-07-28) * Zusammenfassung *	1,13-16	C23C22/83 C23C22/30
Y	GB 2 218 111 A (LPW CHEMIE GMBH [DE]; SURPRO OBERFLÄCHEN [DE]) 8. November 1989 (1989-11-08) * Beispiel 1 *	2,3,6,7	
Y	WO 02/064862 A2 (TAIYO MFG CO LTD [JP]; HAYASHI ICHIRO [JP]; MYOKAI KAZUHIRO [JP]) 22. August 2002 (2002-08-22) * Ansprüche 6,7 *	4,5	
Y	ARTHUR S. KUSHNER: "Plating clinics" PRODUCT FINISHING, Bd. 68, Nr. 8, 2004, Seiten 24-27, XP002406655 Cincinnati "Hard chrome on Stainless Steel" * Seite 24 *	8-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D C23C
Y	GB 1 096 017 A (UDYLITE CORP) 20. Dezember 1967 (1967-12-20) * Seite 1, Zeile 85 - Seite 2, Zeile 4 * * Seite 2, Zeilen 29-55,114-124 *	8-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. November 2006	Prüfer Gault, Nathalie
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		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	

5

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 11 5347

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

10-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0087288 A	31-08-1983	FR 2522023 A1	26-08-1983
		JP 58193376 A	11-11-1983
		WO 8302961 A1	01-09-1983
JP 54095941 A	28-07-1979	JP 1122298 C	12-11-1982
		JP 57013638 B	18-03-1982
GB 2218111 A	08-11-1989	CH 677366 A5	15-05-1991
		DE 3809139 A1	28-09-1989
		HK 141294 A	23-12-1994
		JP 2077585 A	16-03-1990
WO 02064862 A2	22-08-2002	CN 1527892 A	08-09-2004
		EP 1360347 A2	12-11-2003
		TW 554086 B	21-09-2003
GB 1096017 A	20-12-1967	DE 1521066 A1	07-08-1969

EPO FORM P0461

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