



(11) **EP 1 953 004 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.08.2008 Patentblatt 2008/32

(51) Int Cl.:
B43L 23/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07001463.4**

(22) Anmeldetag: **24.01.2007**

(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 RS

(72) Erfinder: **Lüttgens, Fritz, Dr.**
91054 Erlangen (DE)

(74) Vertreter: **Tergau & Pohl Patentanwälte**
Mögeldorf Hauptstrasse 51
90482 Nürnberg (DE)

(71) Anmelder: **KUM Limited**
Trim, Co. Meath (IE)

(54) **Spitzerklinge**

(57) Es wird eine Spitzerklinge (1) aus Stahl (5), insbesondere für einen Bunt-, Blei- oder Kosmetikstift, angegeben, auf den eine chemisch angebundene anorganische Schutzschicht (7) umfassend wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III und IV und der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält. Eine derartige Spitzerklinge (1) weist einen dauerhaften Korrosionsschutz bei hoher Schärfe und Härte auf. Gleichzeitig lässt sich eine Färbung erzielen.

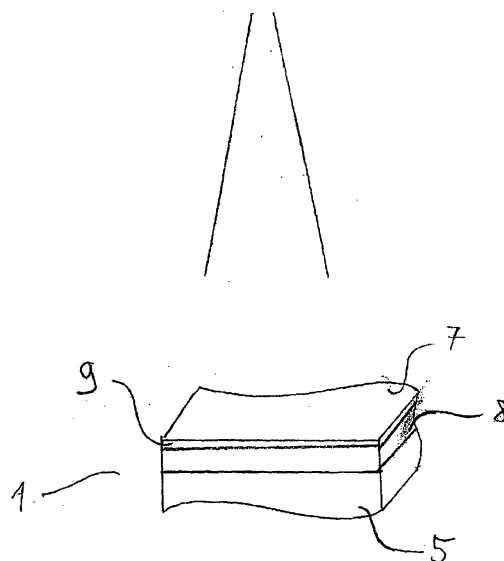
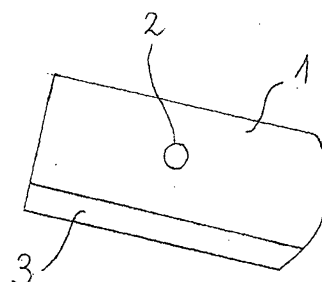


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Spitzerklinge aus Stahl. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Spitzerklinge für einen Bunt-, Blei- oder Kosmetikstift.

[0002] Um möglichst dauerhaft eine hohe Funktionsqualität eines Spitzerwerkzeuges zum Spitzen von Stiften, wie Blei-, Bunt- oder Kosmetikstiften, zu erzielen, muss eine in den Spitzerkörper eingesetzte Spitzerklinge hohen mechanischen Belastungen gewachsen sein. Um über die Lebensdauer des Spitzerkörpers eine möglichst gleichbleibend hohe Schärfe und Fixierungsstabilität der eingesetzten Spitzerklinge zu erhalten, ist die Spitzerklinge üblicherweise aus einem harten Spezialstahl mit hohem Kohlenstoffgehalt gefertigt. Die Spitzerklinge muss in der Lage sein, beispielsweise harten Graphit einer Stiftmine abzutragen, ohne wesentlich an Schärfe zu verlieren. Auch muss die Spitzerklinge über ihre gesamte Lebensdauer insbesondere im Falle von Kosmetikstiften die gewünschte Schnittlinie einhalten.

[0003] Nachteiligerweise zeigt ein harter Spezialstahl mit einem hohen Kohlenstoffgehalt, der die an eine Spitzerklinge gestellten Anforderungen erfüllt, eine relativ hohe Korrosionsanfälligkeit. Die Korrosion einer aus Stahl gefertigten Spitzerklinge wird weiter beschleunigt, wenn die Spitzerklinge wie üblich in direktem Kontakt mit dem Spitzerkörper sowie den zur Befestigung am Spitzerkörper eingesetzten Schrauben oder Nieten steht. Besteht beispielsweise der Spitzerkörper oder das Befestigungselement aus einem gegenüber Eisen edleren Metall oder aus einer edleren Metalllegierung, so wird die Korrosion der Spitzerklinge durch eine Lokalelement-Wechselwirkung beschleunigt. Andererseits wird die Korrosion auch im Falle eines Spitzerkörpers aus nicht-metallischen Materialien, wie Kunststoff oder Holz gefördert, da auch diese Materialien selbst oder einzelne deren Bestandteile korrodierend wirken.

[0004] Versuche, die Oberfläche einer aus Stahl gefertigten Spitzerklinge vor Korrosion durch Auftragen eines Lackes zu schützen, liefern keine brauchbare Lösung.

Durch den häufigen und Material verschleißenden Einsatz einer Spitzerklinge wird ein derartiger auf organischen Substanzen beruhender Lack rasch abgetragen. Eine Passivierung des Stahls, wie beispielsweise durch Zulegieren von Chrom, ist aber nicht möglich, da der Stahl dann die für eine Spitzerklinge geforderte hohe Härte verliert.

[0005] Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Spitzerklinge aus Stahl, insbesondere für einen Bunt-, Blei- oder Kosmetikstift anzugeben, die eine möglichst lange Lebensdauer aufweist.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Spitzerklinge aus Stahl mit einer chemisch angebundenen anorganischen Schutzschicht, umfassend wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III und IV und der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, so-

wie Oxide, Keramiken, Nitride, Karbide, Silizide und Boride hiervon enthält.

[0007] Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass ein Lack zum Korrosionsschutz der aus Stahl gefertigten Spitzerklinge keine genügende Anbindung an den Stahl aufweist. Gerade bei einem sich in ständigem Gebrauch befindlichen Spitzerkörper führt dies insbesondere an der Spitzerklinge zu einem raschen Abrieb oder Aufplatzen der Lackschicht, so dass die Spitzerklinge insgesamt unansehnlich wird und zudem der nun freiliegende Stahl wiederum zu einer Korrosion neigt.

[0008] Die Erfindung geht nun in einem weiteren Schritt von der Erkenntnis aus, dass eine chemische Anbindung gegenüber einer physikalischen Anbindung mit stärkeren Bindungskräften verbunden ist. Eine Lackschicht haftet jedoch einem Körper insbesondere durch Adhäsion und/oder durch mikroskopischen Formschluss an. Die mit einer solchen physikalischen Anbindung verbundenen erkannten Nachteile werden dadurch überwunden, dass die Spitzerklinge aus Stahl eine Schutzschicht aus einer anorganischen Zusammensetzung erhält, die mit dem Stahl chemisch verbindbar ist. Für eine derartige Schutzschicht eignen sich die Metalle der Hauptgruppen III und IV und der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Silizide und Boride hiervon.

[0009] Die Erfindung hat den weiteren Vorteil, dass die chemisch angebundene Schutzschicht bei gleicher korrosionshemmender Wirkung wesentlich dünner als ein bekannter Lack ist. Infolge der hohen Bindungskräfte einer chemisch angebundenen Schutzschicht wird zudem eine Beschichtung erzielt, die den hohen mechanischen Belastungen der Spitzerklinge während der Lebensdauer gewachsen ist. Insgesamt wird beispielsweise gegenüber einer Lackschicht weniger Material eingesetzt, was mit einem Kostenvorteil verbunden ist. Ferner können die eingesetzten Materialien leicht einem Recycling-Prozess zugeführt werden.

[0010] Im Falle eines Metalles ist die Schutzschicht über eine metallische Bindung mit der Spitzerklinge verbunden. Dabei kann insbesondere zwischen dem Stahl und dem als Schutzschicht aufgetragenen Metall auch eine Mischphase auftreten. Geeignete Metallschichten können beispielsweise durch reduktiv-galvanische Abscheidungen von Metallkationen, Metallaten und/oder Metallkomplexen auf der Oberfläche der Spitzerklinge hergestellt werden. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsmedien, wie Komplexbildnern oder Lösungsmitteln, können derartige Metallschichten durch Variierung der elektrochemischen Spannungsreihe abgeschieden werden. Das Aufbringen kann insbesondere durch ein einfaches Tauchverfahren geschehen.

[0011] Ein Metalloxid oder ein Metallmischoxid der erwähnten Metalle kann hierbei durch die gleichzeitige Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels oder durch die Wahl geeigneter Gegenanionen auf der Oberfläche der Spitzerklinge erzeugt werden. Auch kann ein Metalloxid oder ein Metallmischoxid durch Aufdampfen oder durch

Gasphasenabscheidung einer flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindung des jeweiligen Metalls oder durch Abscheiden aus einer ein Metallsalz und ein Oxidationsmittel enthaltenden Lösung hergestellt werden. Für die Schutzschicht kann insbesondere auch eine Metallschicht über eine Übergangsschicht wie einem Metalloxid oder einem Metallmischoxid der Spitzerklinge chemisch angebunden sein.

[0012] Mit dem Begriff "Oxide" sind sowohl Oxide der erwähnten Metalle wechselnder und kombinierter Oxidationsstufen als auch solche Mischoxide, die mehrere dieser Metalle umfassen, bezeichnet. Unter Keramiken werden solche die erwähnten Metalloxide enthaltenden Werkstoffe verstanden, die zu wenigstens 30 Vol.-% eine kristalline Struktur aufweisen. Beispielsweise kann auch eine auf der Spitzerklinge aufgebrauchte Al_2O_3 -Schicht als eine Keramik bezeichnet werden.

[0013] Unter der Bezeichnung Nitride, Carbide, Silizide und Boride werden solche chemischen Zusammensetzungen oder Verbindungen der erwähnten Metalle verstanden, die Stickstoff, Kohlenstoff, Silizium bzw. Bor enthalten. Es muss sich dabei nicht um eine stöchiometrische Zusammensetzung handeln. Eine chemische Anbindung an Stahl ist direkt oder mittels Übergangsphasen möglich. Derartige Verbindungen sind insbesondere vorteilhaft, da sie gewöhnlich eine hohe Härte aufweisen.

[0014] Sowohl die Schutzschicht als solche als auch eine gegebenenfalls zwischen der Schutzschicht und dem Stahl vorhandene Übergangsphase oder Übergangsschicht kann stöchiometrischer oder nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung sein. Somit kann eine chemische Anbindung durch Besetzen der Gitterplätze mit Fremdatomen oder durch Einbau derselben in das Volumen vorhandener Gitterstrukturen erfolgen.

[0015] Durch die chemische Anbindung der anorganischen Schutzschicht an den Stahl der Spitzerklinge wird ein dauerhafter und abriebfester Korrosionsschutz erzielt. Die Stand-, Schneid- und Abnutzungsfestigkeit einer derart beschichteten Spitzerklinge wird wesentlich erhöht. Die Kontaktwechselwirkung zwischen dem Stahl der Spitzerklinge mit den verwandten Trägermaterialien z.B. des Spitzerkörpers oder der Befestigungselemente wird minimiert.

[0016] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist der Stahl ein kohlenstoffreicher Stahl mit einer Rockwell-Härte von mehr als 61. Die Rockwell-Härte ist eine international gebräuchliche Maßeinheit für die Härte technischer Oberflächen. Als Kürzel wird in der Regel HRC verwendet, wobei HR für Hardness Rockwell und C für Cone steht. Die Rockwell-Härte gibt die Eindringtiefe eines Diamantkegels in die vermessene Oberfläche an. Insbesondere wird ein Stahl mit einer Rockwell-Härte von mehr als 65 eingesetzt. Ein derartiger Spezialstahl weist einen hohen Gehalt an Kohlenstoff zwischen 0,98 und 1,05 Gew.-%, einen Gehalt an Silizium zwischen 0,3 und 0,5 Gew.-%, einen Gehalt an Mangan zwischen 0,4 und 0,6 Gew.-% und weitere niedrig legierte Komponenten, wie Aluminium, Kupfer, Chrom, Nickel und Molybdän

auf. Ein derartiger Stahl ist den hohen mechanischen Belastungen einer Spitzerklinge gewachsen, zeigt jedoch an sich eine hohe Korrosionsanfälligkeit.

[0017] Bevorzugt umfasst die Schutzschicht wenigstens ein Element, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III und IV, ausgenommen In, Tl, Sn und Pb, und der Nebengruppen Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIIIb, ausgenommen Tc, Fe und Os, des Periodensystems der Elemente sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält.

[0018] In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung umfasst die Schutzschicht wenigstens ein Element, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die Cu, Ag, Au, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Pd und Pt sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält.

[0019] Cu, Ag, Au, Pd und Pt eignen sich als edle Metalle zum Schutz des Stahls vor Korrosion. Ist der Spitzerkörper aus einem edleren Metall als Kupfer ist die Beschichtung mit Ag, Au, Pd oder Pt zu wählen. Insbesondere kann Kupfer auch über eine Übergangsphase aus einem Kupferoxid der Spitzerklinge angebunden werden. Die edleren Metall Ag, Au, Pd und Pt können auch dem Kupfer, und insbesondere dem Kupferoxid angebunden sein. Damit wird eine die Korrosion beschleunigende Lokalelementwechselwirkung ausgeschlossen. Titan und Chrom eignen sich aufgrund ihrer Fähigkeit, beständige Oxidationsschichten zu bilden, und als Schutzschicht gegen eine Korrosion. Neben ihrer metallischen Färbung weisen Vanadium und Chrom eine hohe mechanische Festigkeit auf. Titan, Chrom, Molybdän und Wolfram eignen sich insbesondere in ihrer Form als Metallnitrid gut für eine Schutzschicht, da derartige Metallnitride eine hohe Härte und Beständigkeit aufweisen. Ebenfalls wegen seiner Eigenschaft, eine Passivierungsschicht auszubilden, eignet sich Niob als Schutzschicht. Darüber hinaus ist Niob als ein starker Carbidbildner bekannt. Insbesondere im Falle von Oxiden, Keramiken, Nitriden, Carbiden, Siliziden und Boriden kann eine Schutzschicht hoher mechanischer Festigkeit und Härte erzielt werden, wobei über eine Übergangsphase in die metallische Phase zusätzlich eine hohe Passivierung des Stahls gegenüber einer Korrosion erreicht wird. Auch Wolfram kann als eine Legierungskomponente und insbesondere in Form eines Wolframcarbids der Spitzerklinge aufgebracht werden. Dies macht die Spitzerklinge insbesondere widerstandsfähig und hart.

[0020] Die Erfindung ist nicht eingeschränkt auf die Ausbildung einer einzigen Schicht. Vielmehr kann die Schutzschicht auch eine Kombination unterschiedlicher Schichten umfassen. So kann beispielsweise eine Mischoxidschicht mit einer Nitrid- oder Boridschicht zur Ausbildung einer Härtung kombiniert werden.

[0021] Vorteilhafterweise umfasst die Schutzschicht wenigstens eine Schicht aus einem Metall und/oder aus einem Metalloxid. Insbesondere das Metalloxid kann als Übergangsphase mit abnehmendem Metallgehalt die Anbindung des Metalls an den Stahl der Spitzerklinge

ermöglichen. Weiter vorteilhaft ist es wenn die Schutzschicht wenigstens eine Schicht aus einem Metallnitrid, einem Metallocarbid, einem Metallsilizid, einem Metalloxid oder einem Metallborid umfasst. Die angegebenen Schichten können jeweils einzeln oder in Kombination der Spitzerklinge angebunden sein. Bildet insbesondere das Metall keine Legierung mit Eisen, so ist das Metall vorzugsweise über ein Metallnitrid, ein Metallocarbid, ein Metallsilizid, ein Metalloxid oder ein Metallborid der Spitzerklinge angebunden. Derartige Schichten zeigen eine hohe Härte, so dass die Spitzerklinge zusätzlich vor einem mechanischen Verschleiß geschützt ist. Durch eine derartige Schutzschicht wird die Spitzerklinge zusätzlich gehärtet.

[0022] Bezüglich der genannten Schichten ist es für die Korrosionsbeständigkeit des Stahls förderlich, die Schicht aus einem Metall, einem Metallnitrid, einem Metallocarbid, einem Metallsilizid, einem Metalloxid oder einem Metallborid derart auszubilden, dass diese über eine Übergangsphase kontinuierlich in die metallische Phase des Stahls übergeht. Hierdurch wird eine besonders gute Anbindung der Schutzschicht sowie ein hoher Korrosionsschutz erzielt.

[0023] Eine Metallübergangsschicht lässt sich beispielsweise durch eine gezielte Metaldiffusion ins Innere der Spitzerklinge durch eine thermische Behandlung, durch eine Gasphasenaufdampfung mit Metallen, Metallsalzen oder Organometallverbindungen, insbesondere mit Metallocarbylen, erzeugen.

[0024] Eine Metalloxid-, Metallborid- Metallnitrid, Metallocarbid- oder Metallsilizidübergangsschicht kann durch eine gezielte Metaldiffusion ins Innere der Spitzerklinge durch eine thermische Behandlung, durch eine Gasphasenaufdampfung mit Metallen, Metallsalzen oder Organometallverbindungen, insbesondere mit Metallocarbylen, unter gleichzeitiger Oxidation oder durch Behandeln der Spitzerklinge in einem Stickstoffplasma und/oder gleichzeitiger, vorausgehender und/oder nachgeschalteter thermischer Behandlung und/oder Gasphasenaufdampfung und/oder aus Lösung mit Boriden, Boraten, Siliziden, Silikaten und/oder kovalentem Bor und/oder Siliziumverbindungen erzeugt werden.

[0025] Eine Metallschicht mit einer isolierenden Zwischenschicht aus einem Metalloxid kann wiederum durch eine reduktiv-galvanische Abscheidung von Metallkationen, Metallaten und/oder Metallkomplexen aus einer Lösung auf der Oberfläche der Spitzerklinge unter Kontrolle des pH-Wertes und unter gleichzeitiger Zugabe eines Oxidationsmittels erzeugt werden.

[0026] In einer bevorzugten Ausbildung der Spitzerklinge weist diese eine Schutzschicht auf, wobei eine Schicht aus Cu, Ag, Au, Pt oder Pd über eine Eisen enthaltende Mischoxidphase in die metallische Phase des Stahls übergeht. Die Metallschicht wird dabei bevorzugt durch Eintauchen der Spitzerklinge in eine Lösung aus Salzen der genannten Metalle in gleichzeitiger Anwesenheit eines hinreichend schwach wirkenden Oxidationsmittels bei kontrolliertem pH-Wert unter gleichzeitiger

Ausbildung einer Oxidzwischenschicht durch reduktive Direktabscheidung in einem Arbeitsschritt hergestellt.

[0027] Bei dieser Vorgehensweise bildet sich auf der eingetauchten Spitzerklinge zunächst eine Eisenoxidschicht, auf der dann das Metall chemisch abgeschieden wird. Kupfer kann dabei auch als Kupferoxid auftreten. Silber, Gold, Palladium und Platin liegen metallisch vor. Letztere können insbesondere aus optischen Gründen oder als Korrosionsschutz gegenüber einem Spitzerkörper aus einem edleren Metall als Kupfer der Kupfer- und insbesondere einer Kupferoxidschicht des Spitzerkörpers aufgebracht sein. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können Wasser oder Alkohole, insbesondere Ethanol, Methanol oder Isopropanol, eingesetzt werden. Als Salze konnten erfolgreich Nitrate, Sulfate, Acetate, Propionate, Zitate und Acetonitril-Komplexe eingesetzt werden.

[0028] In einem einzigen Arbeitsschritt, nämlich dem Eintauchen der Spitzerklinge in die beschriebene Lösung, gelingt es somit, die Spitzerklinge mit einer korrosionshemmenden Schutzschicht aus einem Metall zu beschichten, wobei dieses über eine Metalloxidschicht dem Stahl angebunden ist. Damit werden die bislang unumgänglichen Vorbeschichtungen eines Stahls mit Zinn, Blei oder Zink hinfällig, um eine korrosionshemmende Metallschicht aufzubringen.

[0029] Die Metallschicht kann ganz- oder teilflächig der Spitzerklinge aufgetragen sein. Da die Spitzerklinge insbesondere an ihrer Schneidkante entfernt vom Spitzerkörper angeordnet ist, genügt es zur Vermeidung einer Lokalelementbildung die Spitzerklinge im Bereich ihrer Befestigungspunkte mit dem Spitzerkörper zu beschichten. Insbesondere kann die Schneidkante der Spitzerklinge nach dem Tauchvorgang erneut abgezogen werden, ohne dass es zu einem Abbruch der Schutzschicht kommt. Damit ist die Spitzerklinge genügend scharf und dennoch sicher vor einer Lokalelementwechselwirkung geschützt.

[0030] Die Schutzschicht kann insbesondere ein Metallnitrid oder Metallocarbid, insbesondere der Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und/oder W, umfassen. Dazu wird beispielsweise zunächst eine Metallschicht, insbesondere durch ein galvanisches Tauchverfahren auf die Spitzerklinge aufgebracht. Das galvanisch aufgebrachte Metall ist dabei mit dem Stahl chemisch verbunden. Das Metallnitrid oder das Metallocarbid wird dann nachfolgend durch gezielte Einbringung von Stickstoff oder Kohlenstoff erzielt. Dies kann beispielsweise durch Behandlung der beschichteten Spitzerklinge mittels eines Plasmas erreicht werden. Das Plasma kann mittels einer elektrischen Entladung beispielsweise über einen Lichtbogen erzeugt werden.

[0031] Vorteilhafterweise wird das Metallnitrid oder das Metallocarbid durch eine Plasma-Abscheidung hergestellt. Dabei wird die Spitzerklinge als Kathode eingesetzt, wobei das aufzubringende Metall als Anode verwendet ist oder als flüchtige Verbindung dem Gasraum zugegeben wird. Durch Zünden eines Stickstoff-Plasmas

schlägt sich beispielsweise das Metall der Anode oder aus der flüchtigen Verbindung mit eingelagerten Stickstoffatomen auf der Oberfläche der Spitzerklinge nieder. Dabei bildet sich zwischen dem Stahl und dem Metallnitrid eine Übergangsphase aus, in der Stickstoffatome Gitterplätze des Metalls besetzen. Auch ein Metallcarbidgebiet kann durch Plasma-Abscheidung hergestellt werden, wobei beispielsweise eine Methan-Atmosphäre geschaffen wird.

[0032] Bevorzugt wird das Metallnitrid oder das Metallcarbidgebiet derartig erzeugt, dass die Schutzschicht zur metallischen Phase des Stahls hin eine Zusammensetzung mit abnehmender Konzentration des Metalls aufweist. Insbesondere wird hierzu in einer ersten Phase der Spitzerklinge in einer Stickstoff oder Kohlenstoff enthaltenden Atmosphäre eine Nitrid- oder Carbidschicht aufgebracht. Anschließend wird der Gasatmosphäre dann das Metall oder mehrere Metalle jeweils als eine flüchtige Verbindung zugegeben, so dass das Metall, die Metalle oder die Metallverbindungen zusammen mit Stickstoff- oder Kohlenstoffatomen auf der Spitzerklinge abgeschieden werden. In einer abschließenden Phase kann dann der Stickstoff- oder Kohlenstoffanteil der Gasatmosphäre reduziert oder ganz zurückgenommen werden. Der Konzentrationsgradient des Metalls in der Schutzschicht kann hierbei kontinuierlich oder stufig eingestellt werden.

[0033] Durch das Plasma-Abscheidungsverfahren kann weiter die Schichtdicke spezifisch eingestellt werden, so dass bei einem gewünschten Korrosionsschutz die Spitzerklinge gehärtet wird, wobei gleichzeitig die benötigte Schärfe erhalten bleibt.

[0034] Für das Plasmanabscheidungsverfahren eignen sich insbesondere die Verbindungen: Borsäureester, Borane, Alkyl und/oder Arylborane, Siliziumtetrachlorid, 1-4 fach substituierte Alkyl und/oder Arylderivate hiervon, z.B. Trimethylsilylchlorid, Titanalkoholate, Titan-tetrachlorid sowie 1-4 fach substituierte Alkyl-, Alkyloxy-, Aryl und/oder Aryloxyderivate hiervon, Biscyclopentadienyltitandichlorid, Vanadylacetylacetonat, Vanadinoxichlorid, Vanadium(III)chlorid-Tetrahydrofuran, Vanadyl-naphthenat, Cyclopentadienylniob(V)tetrachlorid, Niob(V)bromid, Niob(V)ethoxid, Niob(IV)-2-ethylhexanoat, Niob(V)fluorid, Pentakis-(dimethylamino)tantal(V), Cyclopentadienyltantaltetrachlorid, Tantal(V)bromid, Tantal(V)chlorid, Tantal(V)ethoxid, Tantal(V)tetraethoxyacetylacetonat, Chromcarbonyl, Chrom(III)-2-ethylhexanoat, Chrom(III)acetylacetonat, Chrom(III)naphthenat, Chromylchlorid, den angegebenen Chromverbindungen bis auf Chromylchlorid entsprechende Molybdän- und Wolframverbindungen, sowie den angegebenen Titanverbindungen entsprechende Zirkon- und Hafniumverbindungen.

[0035] Es hat sich überraschend gezeigt, dass bei Anwendung des Plasmaabscheidens auch günstiger Stahl geringerer Härte, insbesondere ein günstiger Edelstahl, verwendet werden kann. Die Härte und der Korrosionsschutz der Spitzerklinge wird hierbei durch die aufge-

brachte Schutzschicht realisiert. Bei Verwendungen eines harten Stahls kann das Plasma-Abscheidungsverfahren bei Temperaturen unterhalb 800°C, insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 300°C, durchgeführt werden. Die Härte des kohlenstoffreichen, niedrig legierten Stahls wird bei Temperaturen oberhalb von 800°C maßgeblich verschlechtert, da hierbei Phasenänderungen auftreten.

[0036] In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung wird die Schutzschicht zum Färben der Spitzerklinge eingesetzt. So lässt sich beispielsweise mit einem Titanitrid eine goldene Färbung der Spitzerklinge erzielen. Durch entsprechende Mischungen aus Übergangsmetallen lassen sich intensive Farbtöne unterschiedlichster Nuancen einstellen. Geeignet flüchtige Verbindungen können auch aus stickstofffreier Gasphase auf der Stahloberfläche als Mischoxide, durch Zersetzen der Ausgangsverbindungen abgeschieden werden. Bei der Verwendung von Mischoxiden können die Farben aus den Oxidationsstufen der eingesetzten Metalle abgeleitet werden. Insbesondere können hierbei die unterschiedlichen Oxidationsstufen von Niob, Tantal oder Vanadium eingesetzt werden. Eine derartige farbige anorganische Schutzschicht, die chemisch an den Stahl der Spitzerklinge angebunden ist, ist dauerhaft, gegen mechanische Belastungen unempfindlich und beeinflusst insbesondere die Schärfe der Klinge nicht. Auf diese Weise können farbige Spitzerklingen geschaffen werden, deren Eigenschaften im Unterschied zu einem aufgetragenen Lack nicht verschlechtert, sondern verbessert sind. Auf diese Weise können Spitzerkörper mit farbigen Spitzerklingen versehen werden, so dass ästhetisch ansprechende Büroartikel mit einem hohen Gebrauchswert vorliegen.

[0037] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden zunächst anhand einer Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine Spitzerklinge aus Stahl mit einer Schutzschicht aus einem Chromnitrid und einer Nioboxidschicht,

Fig. 2 eine Spitzerklinge mit einer Schutzschicht aus einer Kupferschicht und Mischoxidübergangsphase.

[0038] In Fig. 1 ist schematisch eine Spitzerklinge 1 aus einem legierten Edelstahl. Die Spitzerklinge 1 ist zum Einsatz in einen Spitzerkörper gedacht, und weist hierzu eine Bohrung 2 auf, über die sie beispielsweise mittels einer Schraube oder einer Niete an dem Spitzerkörper arretiert werden kann. Die Spitzerklinge 1 weist zum Anspitzen eines Bunt- oder Bleistiftes oder auch eines Kosmetikstiftes eine Schneidkante 3 auf, in der sich das Material der Spitzerklinge 1 zum Ausbilden einer Spitze verjüngt.

[0039] Zum Aufbringen einer Schutzschicht wurde die Spitzerklinge 1 als Kathode in einer Stickstoff-Atmosphäre

re durch Plasma-Abscheidung unter Zugabe eines Chromcarbonyls zunächst mit einem Chromnitrid beschichtet. Das Plasma wurde bei einer Spannung von etwa 1000 V und einer Temperatur zwischen 200 und 250°C erzeugt. Anschließend wurde zur Steuerung der Morphologie und Färbung dem Gasraum ein Titanalkoholat zugegeben. Abschließend wurde unter Reduzierung des Stickstoffgehalts ein Niob(IV)-2-ethylhexanoat zugegeben, welches sich zersetzt und unter Bildung von Nioboxid und/oder Niobnitrid auf der Oberfläche abscheidet. Unter Steuerung des Stickstoffanteils lässt sich in der entstehenden Schutzschicht der Anteil an Nioboxid einstellen. Über die resultierenden Oxidationsstufen kann die Färbung der Schutzschicht variiert werden.

[0040] In einem vergrößerten Abschnitt ist die Oberfläche der derart behandelten Spitzerklinge 1 schematisch dargestellt. Man erkennt die Oberfläche des Stahls 5 sowie die darauf aufgetragene resultierende Schutzschicht 7, die an die metallische Phase des Stahls 5 chemisch angebunden ist. Man erkennt, dass die Schutzschicht 7 im wesentlichen eine Schicht 8 aus einem Chrom- und Titanitrid aufweist, die dem Stahl 5 aufliegt. Dabei besetzen die Stickstoff-Atome des Metallnitrids mit wechselnden Valenzen Gitterplätze in der metallischen Stahlverbindung. Man erkennt weiter, dass der Schicht aus dem Chrom- und Titanitrid 8 eine weitere Nioboxid und Niobnitrid enthaltende Schicht 9 angebunden ist. Aus dieser letzten Schicht 9 resultiert eine Farbigekeit der behandelten Spitzerklinge 1, die sich durch die Wahl geeigneter Verfahrensparameter nahezu beliebig einstellen lässt. In Ergänzung oder separat können zur Herstellung der Schicht 9 auch die bereits erwähnten Tantal- oder Vanadiumverbindungen eingesetzt werden.

[0041] Durch die Beschichtung mit einem Chrom-/Titanitrid, welches dem Stahl der Spitzerklinge 1 chemisch angebunden ist, wird neben der Färbung zusätzlich eine Härtung erzielt. Hierdurch ist der Stahl vor einem Abrieb oder einem Verschleiß sicher geschützt. Insgesamt kann unter Verwendung eines günstigen Edlstahls eine Spitzerklinge realisiert werden, die den beim Spitzen auftretenden Bedingungen hinsichtlich Härte, Verschleiß und Korrosion gewachsen ist. Zusätzlich kann die Spitzerklinge 1 durch die Beschichtung mit einer Färbung versehen werden.

[0042] In Fig. 2 ist wiederum eine Spitzerklinge 1 mit der Bohrung 2 und der Schneidkante 3 gezeigt. Die Spitzerklinge 1 ist hierbei aus einem kohlenstoffreichen Stahl hergestellt. Der Stahl weist eine Rockwell-Härte von 65 auf

[0043] Zur Beschichtung wird die Spitzerklinge 1 in eine wässrige Lösung aus Kupfernitrat und Salpetersäure getaucht. Dabei ist der pH-Wert zwischen 1 und 4 eingestellt. Unter gleichzeitiger Oxidation des Eisens zu einem Eisenoxid gelingt es, Kupfer auf dem Stahl der Spitzerklinge abzuscheiden. Das Kupfer wird unter Bildung einer Mischoxidübergangsphase insbesondere aus Eisenoxid dem Stahl der Spitzerklinge 1 chemisch angebunden.

[0044] Aus der Detailansicht wird der Aufbau der resultierenden Schutzschicht 7 ersichtlich. Die Schutzschicht 7 umfasst eine oberflächliche Schicht 10 aus Kupfer, wobei zwischen dem Kupfer der Schicht 10 und dem Stahl 5 eine Übergangsphase 11 aus einem Mischoxid ausgebildet ist. Entlang dieser Übergangsphase 11 geht die Schicht 10 aus Kupfer mit kontinuierlich abnehmendem Anteil an Kupfer in die metallische Phase des Stahls 5 über. Obschon Kupfer und Eisen keine Legierung bilden, gelingt es durch das angegebene überraschend einfache Verfahren, eine Kupferschicht 10 dem Stahl 5 chemisch anzubinden.

[0045] Durch die chemisch an den Stahl angebundene Kupferschicht 10 ist die Spitzerklinge 1 dauerhaft vor einer Korrosion geschützt. Zudem weist die Kupferschicht 10 eine optisch ansprechende Färbung auf. Weiter kann nun der Kupferschicht 10 oder einer Kupferoxidschicht in einem Tauchvorgang als zusätzliche Schicht eine Schicht aus Silber, Gold, Palladium oder Platin aufgebracht werden.

Bezugszeichenliste

[0046]

- | | |
|----|---------------------------------|
| 1 | Spitzerklinge |
| 2 | Bohrung |
| 3 | Schneidkante |
| 5 | Stahl |
| 7 | Schutzschicht |
| 8 | Schicht aus Chrom-/Titanitrid |
| 9 | Schicht aus Nioboxid/Niobnitrid |
| 10 | Schicht aus Kupfer |
| 11 | Übergangsphase Mischoxid |

Patentansprüche

1. Spitzerklinge (1) aus Stahl (5) insbesondere für einen Bunt-, Blei- oder Kosmetikstift, mit einer chemisch angebundenen anorganischen Schutzschicht (7) umfassend wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III und IV und der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält.
2. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 1, wobei der Stahl (5) ein kohlenstoffreicher Stahl mit einer Rockwell Härte von mehr als 61 ist.
3. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Schutzschicht (7) wenigstens ein Element umfasst, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III und IV, ausgenommen In, Tl, Sn und Pb, und der Nebengruppen Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIIIb, ausgenommen Tc, Fe und Os, des Periodensystems der Elemente so-

wie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält.

4. Spitzerklinge (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schutzschicht (7) wenigstens ein Element umfasst, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die Cu, Ag, Au, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Pd und Pt sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält. 5
5. Spitzerklinge (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schutzschicht (7) wenigstens eine Schicht aus einem Metall umfasst. 10
6. Spitzerklinge (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schutzschicht (7) wenigstens eine Metalloxidschicht umfasst. 15
7. Spitzerklinge (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schutzschicht (7) wenigstens eine Schicht aus einem Metallnitrid, einem Metallcarbid, einem Metallsilizid, einem Metalloxid oder einem Metallborid umfasst. 20
8. Spitzerklinge (1) nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
wobei die Schutzschicht (7) aus einem Metall, einem Metallnitrid, einem Metallcarbid, einem Metallsilizid, einem Metalloxid oder einem Metallborid über eine Übergangsphase kontinuierlich in die metallische Phase des Stahls (5) übergeht. 25
9. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 8,
wobei eine Schicht aus Cu, Ag, Au, Pt oder Pd über eine Eisen enthaltende Mischoxidphase in die metallische Phase des Stahls (5) übergeht. 30
10. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 7 oder 8,
wobei die Schutzschicht (7) ein durch Plasma-Abscheidung hergestelltes Metallnitrid oder Metallcarbid, insbesondere der Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und/oder W, umfasst. 35
11. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 10,
wobei die Schutzschicht (7) aus Metallnitrid oder Metallcarbid zur metallischen Phase des Stahls (5) hin eine Zusammensetzung mit abnehmender Konzentration des Metalls aufweist. 40
12. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 10 oder 11,
wobei die Schutzschicht (7) ein durch Plasma-Nitrierung hergestelltes Metallnitrid eines oder mehrerer der Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W umfasst. 45

13. Spitzerklinge (1) nach Anspruch 12,
wobei die Nitride unter Verwendung einer Anode oder unter Verwendung von flüchtigen Verbindungen des ausgewählten Metalls oder der ausgewählten Metalle durch Abscheidung aus einem Stickstoffplasma erzeugt sind.

14. Spitzerklinge (1) nach einem der Ansprüche 6 bis 13,
wobei die Metalloxidschicht der Schutzschicht (7) durch Aufdampfen und Zersetzen einer flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen des Metalls oder durch Abscheiden aus einer ein Metallsalz und ein Oxidationsmittel enthaltenden Lösung hergestellt ist.

15. Spitzerklinge (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schutzschicht (7) farbig ist.

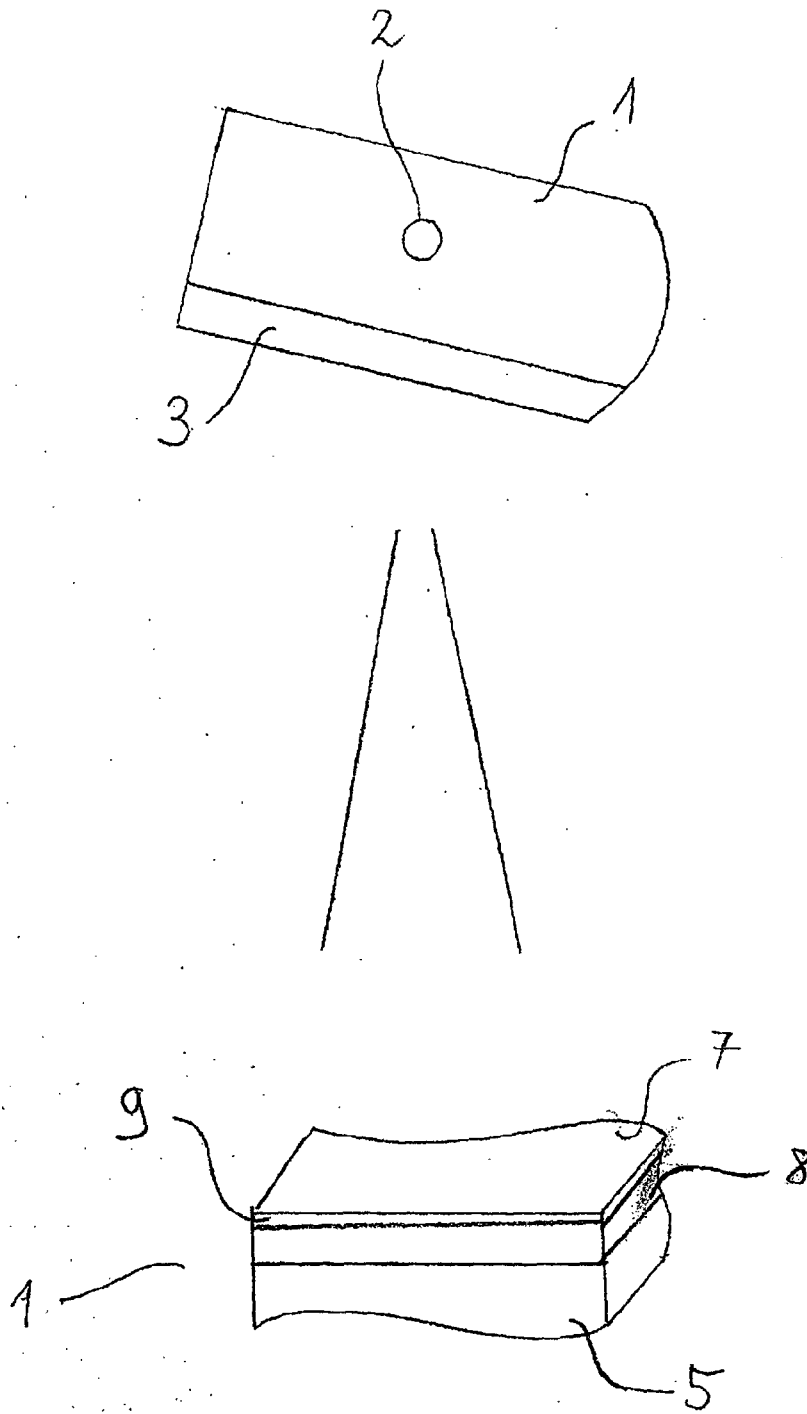


Fig. 1

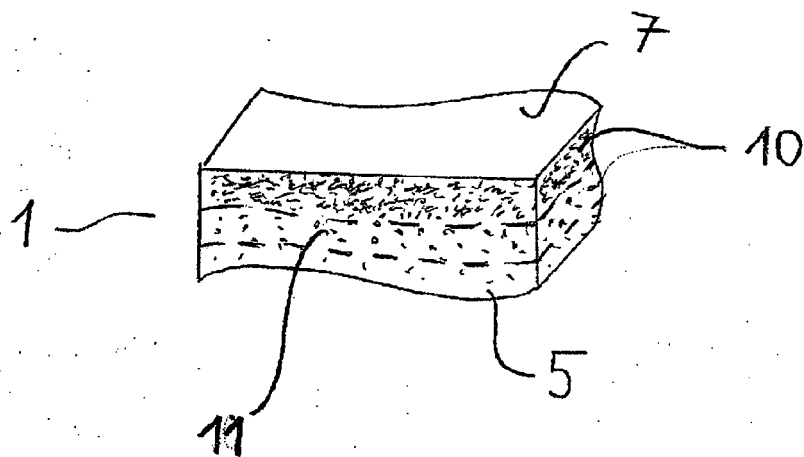
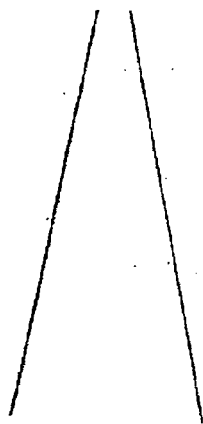
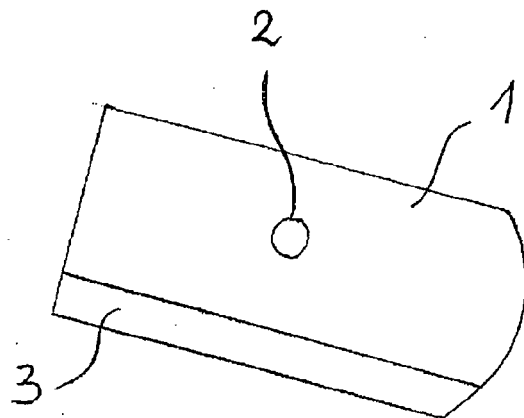


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 1463

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	WO 2007/056751 A (ACME UNITED CORP [US]; JOHNSEN WALTER [US]; PETERSON MICHAEL E [US]; F) 18. Mai 2007 (2007-05-18) * das ganze Dokument *	1-15	INV. B43L23/00
X	GB 1 416 887 A (GILLETTE INDUSTRIES LTD) 10. Dezember 1975 (1975-12-10) * das ganze Dokument *	1-15	
X	US 2005/268470 A1 (SKROBIS KENNETH J [US] ET AL) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) * Zusammenfassung * * Absatz [0030] - Absatz [0035] * * Absatz [0039] - Absatz [0045] *	1-15	
X	EP 1 075 909 A1 (C & E FEIN GMBH & CO KG [DE]) 14. Februar 2001 (2001-02-14) * Zusammenfassung * * Absatz [0026] - Absatz [0028] * * Absatz [0051] - Absatz [0058] *	1-15	
X	US 4 981 756 A (RHANDHAWA HARBHAJAN S [US]) 1. Januar 1991 (1991-01-01) * Zusammenfassung * * Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 20 * * Spalte 3, Zeile 37 - Spalte 5, Zeile 15 *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B43L
X	US 3 829 969 A (FISCHBEIN I ET AL) 20. August 1974 (1974-08-20) * Zusammenfassung * * Spalte 2, Zeile 24 - Spalte 3, Zeile 38 *	1-15	
X	CH 261 380 A (GILLETTE INDUSTRIES LTD [GB]) 15. Mai 1949 (1949-05-15) * das ganze Dokument *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Juni 2007	Prüfer Vogel, Thomas
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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 1463

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2005/005110 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; TEEUW DIRK H J [NL]; BRADA YPE B) 20. Januar 2005 (2005-01-20) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-8 * -----	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Juni 2007	Prüfer Vogel, Thomas
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 : mündliche 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			

1
EPO FORM 1503.03.82 (P04C03)

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

EP 07 00 1463

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.

20-06-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007056751 A	18-05-2007	KEINE	
GB 1416887 A	10-12-1975	FR 2187941 A1	18-01-1974
US 2005268470 A1	08-12-2005	AU 2005252175 A1	22-12-2005
		CA 2567663 A1	22-12-2005
		CN 1960839 A	09-05-2007
		EP 1761369 A1	14-03-2007
		US 2006242844 A1	02-11-2006
		WO 2005120783 A1	22-12-2005
EP 1075909 A1	14-02-2001	AT 228045 T	15-12-2002
		DE 19938115 A1	22-02-2001
		ES 2187410 T3	16-06-2003
		JP 2001120858 A	08-05-2001
		US 6422110 B1	23-07-2002
US 4981756 A	01-01-1991	KEINE	
US 3829969 A	20-08-1974	KEINE	
CH 261380 A	15-05-1949	BE 474114 A	
		FR 945996 A	19-05-1949
WO 2005005110 A	20-01-2005	CN 1822928 A	23-08-2006
		KR 20060033794 A	19-04-2006
		US 2006201001 A1	14-09-2006

EPO FORM P0461

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