

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 11/18, 11/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/05302 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Februar 1997 (13.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01188 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juli 1996 (02.07.96) (30) Prioritätsdaten: 195 27 688.4 28. Juli 1995 (28.07.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELECTRO CHEMICAL ENGINEERING GMBH [CH/CH]; Poststrasse 9, CH-6301 Zug (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REININGHAUS, Ulrich [DE/DE]; Im Hasengarten 33, D-50996 Köln (DE). KURZE, Peter [DE/DE]; Friedrichstrasse 22, D-52351 Düren (DE). (74) Anwalt: EGGERT, Hans-Gunther; Räderscheidtstrasse 1, D-50935 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU (Petty patent), AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR DEPOSITING SOLS INTO MICROPOROUS COATING LAYERS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EINLAGERUNG VON SOLEN IN MIKROPORÖSE DECKSCHICHTEN		
(57) Abstract A process is disclosed for treating microporous coating layers deposited by anodic oxidation or plasmachemical anodic oxidation on objects made of aluminium, magnesium, titanium or their alloys. The process is useful to permanently seal the microporous coating layer and thus to protect the base material against corrosion and wear. For that purpose, silicic acid in the form of a silicic acid lyosol is deposited into the pores or capillaries of the microporous coating layer. In the silicic acid lyosol, the colloiddally distributed SiO ₂ particles have at least one dimension smaller than the diameter of the pores or capillaries. The sol thus deposited into the pores is then coagulated or made to react with the coating layer.		
(57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren zur Behandlung mikroporöser, durch anodische Oxidation oder plasmachemische anodische Oxidation hergestellter Deckschichten auf Gegenständen aus Aluminium, Magnesium, Titanium oder deren Legierungen beschrieben. Das Verfahren dient dazu, die mikroporöse Deckschicht dauerhaft zu versiegeln, um somit den Grundwerkstoff gegen Korrosion und Verschleiß zu schützen. Hierzu wird in die Poren oder Kapillaren der mikroporösen Deckschicht Kieselsäure in Form eines Kieselsäure-Lyosols, in dem die kolloidal verteilten SiO ₂ -Teilchen wenigstens in einer Dimension kleiner sind als der Durchmesser der Poren oder Kapillaren, eingebracht. Das auf diese Weise in die Poren eingelagerte Sol wird anschließend koaguliert oder mit der Deckschicht zur Reaktion gebracht.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Einlagerung von Solen in mikroporöse Deckschichten

B e s c h r e i b u n g

- Aluminium ist trotz der hohen Affinität gegenüber Sauerstoff an der Luft relativ korrosionsbeständig, weil sich die Metalloberfläche an der Luft sofort mit einer 5 bis 20 nm dicken, festhaftenden und sehr dichten Oxidschicht bedeckt, die den weiteren Sauerstoffzutritt verhindert. Auch Magnesium und Titanium und deren Legierungen sind durch eine dünne Oxidschicht bei normaler Temperatur gegen weitere Oxidation geschützt.
- Es ist bekannt, die natürlichen Oxidschichten der genannten Metalle durch anodische Oxidation erheblich zu verstärken. Dabei bilden sich Konversionsschichten.
- Bei Aluminium besteht der anodisch erzeugte Überzug zum Beispiel aus einer etwa 0,15 µm dicken zusammenhängenden Unterschicht (barrier layer) und einer mikroporösen Deckschicht, die von senkrecht zum Metall stehenden Kapillaren von 0,01 bis 0,05 µm (10 - 50 nm) in einem Abstand von etwa 0,3 µm durchsetzt ist. Die mikroporöse Deckschicht hat nach ihrer Erzeugung eine innere Oberfläche von etwa 100 m²/g und ist chemisch sehr reaktionsfähig. Diese hohe chemische Reaktivität wird durch aktive Zentren, die durch OH-Gruppen im oberflächennahen Bereich der mikroporösen Deckschicht gebildet sind, verursacht (vgl. Peri, J.B.: J.Physy.Chem. 69 (1965), S. 220). Mit neueren Verfahren der anodischen Oxidation gelingt es, auf Al-Werkstoffen mikroporöse Deckschichten bis etwa 200 µm zu erzeugen.
- Auch durch anodische Oxidation von Magnesium lassen sich mikroporöse Deckschichten, die oxidischer Natur sind und gegebenenfalls Fluorid oder Phosphat enthalten, mit einer Dicke bis zu 30 µm und guter Verschleißbeständigkeit erzeugen (DE-A-38 08 610). Bekannt sind hierbei auch das HAE- und DOW 17-Verfahren (vgl. H. Simon,

- 2 -

M. Thoma „Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe“, Carl Hanser Verlag, München Wien 1985, S. 91 ff.).

5 Durch anodische Oxidation von Titanium bilden sich auch mikroporöse Deckschichten mit verschieden oxidischer Zusammensetzung (vgl. Simon & Thoma).

10 Auf Aluminium-, Magnesium- oder Titanwerkstoffen lassen sich durch plasmachemische anodische Oxidation mikroporöse Deckschichten als Oxidkeramiksichten mit hoher Reaktionsfähigkeit erzeugen (EP-B-280 886, 333 048, 545 230). Die Poren sind hier von unterschiedlicher Größe. Sie reichen von einer Größe von 10 nm bis 30 µm.

15 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die mikroporöse Deckschicht dauerhaft zu versiegeln, um den Grundwerkstoff gegen Korrosion und Verschleiß zu schützen. Dazu sind verschiedene Verfahren, wie Sealing in heißem Wasser, Tränken in Ölen und Wachsen bis hin zu einem Auftrag von organischen Lacken, bekannt. Diese Verfahren genügen keineswegs den heutigen Anforderungen. Das gleiche gilt für
20 das aus der DE-A-28 12 116 bekannte Verfahren zur Herstellung eines Überzugfilms auf dem korrosionsbeständigen anodisch oxidierten Oberflächenfilm von Aluminiumerzeugnissen, bei dem dieser u.a. einer Versiegelungsbehandlung der Mikroporen in dem Oxidfilm durch Eintauchen in eine dispergierte Kieselsäure enthaltende wäßrige
25 Versiegelungsflüssigkeit unterworfen und anschließend mit einem wärmehärtenden Acrylharz überzogen wird. Zweck dieses Verfahrens ist es, aufgrund der Versiegelungsbehandlung Überzugsmittel mit einer Trocknungs- oder Härtungstemperatur von 140 °C oder darüber verwenden zu können, bei denen vorher Probleme der Rißbildung und
30 ungenügende Haftung auftraten. Die Versiegelungsbehandlung des Oxidfilms durch Eintauchen der Aluminiumgegenstände in die Kieselsäure oder Silikat enthaltende wäßrige Versiegelungsflüssigkeit soll zwar auch die Mikroporen verschließen, damit z.B. darin verbliebene Schwefelsäure nicht mehr austreten kann; es war aber nicht möglich

- 3 -

oder beabsichtigt, die senkrechten Kapillaren mit der Kieselsäure zu füllen.

5 Ziel der Erfindung ist es, die durch die Poren bedingte Korrosion zu vermeiden und einen stabilen Verbund zwischen der mikroporösen oxidischen Deckschicht und mindestens einer ein anorganisches Netzwerk bildenden Verbindung herzustellen.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von mikroporösen, durch anodische Oxidation oder durch plasmachemische anodische Oxidation hergestellten Deckschichten auf Gegenständen aus Aluminium, Magnesium, Titanium oder deren Legierungen, bei dem Kieselsäure in die Poren oder Kapillaren der mikroporösen Deckschicht in Form eines Lyosols eingebracht wird, in dem die
15 kolloidal verteilten SiO_2 -Teilchen wenigstens in einer Dimension kleiner sind, als der Durchmesser der Poren oder Kapillaren und das eingebrachte und aufgetragene Kieselsäure-Lyosol anschließend koaguliert oder mit der Deckschicht zur Reaktion gebracht wird.

Ein Lyosol ist definitionsgemäß eine kolloidale Lösung, in der ein
20 fester Stoff in feinster Verteilung in einer Flüssigkeit dispergiert ist. Auch für die Zwecke der Erfindung sind Organosole und Hydrosole brauchbar, je nachdem, ob es sich um eine Suspension der Kieselsäure in organischen Flüssigkeiten, wie z.B. Alkoholen, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkoholen, oder Wasser handelt. In diesem Fall ist das
25 Kieselsäure-Lyosol ein Kieselsole (s. Römpp, Chemie-Lexikon, Stichworte Sole und Kieselsole).

Um eine Einlagerung des Sols in die Poren oder Kapillaren zu erreichen, wird es erfindungsgemäß in einer Form eingeführt, in der die
30 SiO_2 -Teilchen wenigstens in einer Dimension kleiner sind als der Durchmesser der Poren oder Kapillaren der mikroporösen oxidischen Deckschicht. Die Größe der Teilchen kolloidaler Kieselsäure im Sol beträgt demzufolge etwa 1 bis 50 nm, vorzugsweise 1 bis 10 nm. Die einzubringenden Teilchen der kolloidalen Kieselsäure liegen

- 4 -

zweckmäßig als wäßrige und/oder organische Dispersion vor. Um eine gute Filmbildung zu erreichen, sind den SiO_2 -Solen zur Polymerisation bzw. Polykondensation neigende Filmbildner wie Alkohole und/oder Silane und/oder Salze organischer Säuren zugesetzt.

Für die Zwecke der Erfindung geeignete Kieselsole sind bekannt. Sie werden durch in situ Wachstum von SiO_2 -Mikrokeimen hergestellt und liegen dann als konzentrierte wäßrige Dispersion von kolloidal verteilten porenfreien amorphen SiO_2 -Teilchen vor. Diese SiO_2 -Dispersionen enthalten in der Regel geringfügige Alkalimengen, die die Oberfläche der SiO_2 -Partikel negativ laden. Dadurch stoßen sich die Teilchen gegenseitig ab und bewirken die Stabilität der Lösung. Für die Zwecke der Erfindung geeignete Kieselsole sind beispielsweise unter der Bezeichnung KLEBOSOL im Handel. Diese können auch durch andere filmbildende Oxide der dritten bis achten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, z.B. des Aluminiums, Indiums, Zirkons, Titans, Eisens, Nickels und der Seltenen Erden modifiziert sein. Ebenso ist die Modifizierung mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Diethylenglycol, möglich. Den Kieselsäure-Lyosolen können Substanzen, insbesondere Alkohole und Silane, zugesetzt werden, die mit der Kieselsäure Filme bilden. Die Sole können auch Füllstoffe, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Gleitmittel, oberflächenaktive Substanzen, UV-Stabilisatoren in Mengen enthalten, die das Sol in seiner Reaktivität mit der mikroporösen Deckschicht nicht beeinflussen. Die Feststoffkonzentration des Kiesel sols beträgt zweckmäßig 15 bis 60 %, vorzugsweise 30 bis 50 %.

Zum Einbringen der kolloidal verteilten SiO_2 -Teilchen des Lyosols in die Poren oder Kapillaren der mikroporösen Deckschicht werden die Gegenstände mit solchen oxidischen Deckschichten in das Lyosol, insbesondere Kiesel sol, getaucht, damit bespritzt oder gestrichen. Das Einbringen läßt sich dadurch verbessern, daß der mit der Oxidschicht versehene, in das Lyosol eingetauchte Gegenstand wechselnden

- 5 -

Druckbedingungen ausgesetzt wird. Hierfür eignet sich ein Imprägniersystem, bei dem zunächst mittels Vakuum die Luft aus den Poren oder Kapillaren entfernt wird. Unter Einwirkung des Vakuums dringt das Lyosol in die Poren ein und wird, nachdem das Vakuum
5 aufgehoben ist, durch den atmosphärischen Druck in die Poren gepreßt und erreicht so auch den Boden der senkrechten Kapillaren der anodisch erzeugten Überzüge von Aluminium oder die feinsten Verästelungen der mikroporösen Deckschichten auf Magnesium- oder Titanwerkstoffen bzw. der durch plasmachemische Oxidation herge-
10 stellten Oxidkeramiksichten. Der Wechsel vom Vakuum und Druck, der auch über den atmosphärischen Druck hinausgehen kann, wird erforderlichenfalls ein oder mehrmals wiederholt. Für dieses Einbringen der Teilchen in die mikroporöse Deckschicht der Gegenstände geeignete Vorrichtungen stehen z.B. in Form des
15 Maldaner-Imprägniersystems zur Verfügung.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch anodische Oxidation oder durch plasmachemische anodische Oxidation frisch hergestellte mikroporöse Deckschichten, wie Harteloxalschichten oder Oxid-
20 keramiksichten, die weniger als 24 Stunden alt sind, die Einlagerung des Kieselols bis an den Grund der Kapillaren und Poren beschleunigen.

Wenn die Poren oder Kapillaren der Deckschichten so gut wie mög-
25 lich mit den kolloidalen SiO_2 -Teilchen gefüllt sind, sorgt man für eine Koagulation des Kieselsäure-Lyosols, nach dem für die Filmbildung solcher Sole an sich bekannten Sol-Gel-Prozeß (Sol-Gel Technology for thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, edited by Lisa Klein, Noyes Publications, S. 50 ff., Abschn. 4, Helmut
30 Dislich, Thin Films from the Sol-Gel Process). Die Koagulation erfolgt durch Entzug der Flüssigkeit des Lyosols, insbesondere des Kieselols. Schon aufgrund der bevorzugten Reaktion frisch hergestellter oxidischer Deckschichten wird angenommen, daß es bei der Koagulation durch Erwärmen auf Temperaturen bis zu 300 °C,

- 6 -

- vorzugsweise bis zu 150 °C, zugleich zu Reaktionen zwischen den mikroporösen oxidischen Deckschichten und den sehr feinen und damit auch sehr reaktionsfähigen SiO₂-Teilchen in den Poren und an der Oberfläche der Deckschichten kommt. Die SiO₂-Schichten sind
- 5 vermutlich glasähnlich und amorph und haben eine Dicke bis zu 5 µm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Diese an der Oberfläche der mikroporösen Deckschicht aus den SiO₂-Partikeln gebildete Silikatglasschicht ist mit senkrecht in die Kapillaren der Eloxalschicht hineinragenden Stiften von 10 bis 50 nm Durchmesser bzw. nach Art
- 10 von Wurzeln, die in die Kapillaren anderer Oxidschichten, insbesondere Keramiksichten, hineinragen, fest in der mikroporösen Deckschicht verankert. Das ist vermutlich die Ursache für die hohe Korrosions- und Kratzfestigkeit.
- 15 Gegenstand der Erfindung sind auch Bauteile aus Aluminium-, Magnesium- oder Titanwerkstoffen mit einer durch anodische Oxidation oder plasmachemisch anodischen Oxidation erzeugten mikroporösen Deckschicht, deren Poren oder Kapillaren im wesentlichen mit dem, gegebenenfalls modifizierten, SiO₂-Gel gefüllt sind.
- 20 Vorzugsweise ist auch die Oberfläche der mikroporösen Deckschicht mit einem Film dieser Gele überzogen und mit den Gelen in den Poren oder Kapillaren verbunden.
- Unter Aluminiumwerkstoffen werden im Rahmen der Erfindung
- 25 Reinstaluminium und Legierungen AlMn; AlMnCu; AlMg1; AlMg1,5; E-AlMgSi; AlMgSi0,5; AlZnMgCu0,5; AlZnMgCu1,5; G-AlSi12; G-AlSi5Mg; G-AlSi8Cu3; G-AlCu4Ti; G-AlCu4TiMg verstanden.
- Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner außer Reinmagnesium, insbesondere Magnesiumgußlegierungen der ASTM-Bezeichnung
- 30 AS41; AM60; AZ61; AZ63; AZ81; AZ91; AZ92; HK31; QE22; ZE41; ZH62, ZK51; ZK61, EZ33; HZ33 sowie die Knetlegierungen AZ31; AZ61; AZ80; M1, ZK60; ZK40. Als Titanwerkstoffe eignen sich Reintitanium oder die Legierung TiAl6V4.

Beispiel

- Platten aus der Magnesiumlegierung AZ91HP der Größe 100 x 50 x 2 mm, die beidseitig durch plasmachemische anodische Oxidation mit einer mikroporösen Deckschicht von 20 µm nach dem Verfahren der EP-B-333 084 versehen worden waren, wurden nach dem ORMOCER-Verfahren behandelt, um die Kapillaren und Poren auszufüllen und die mikroporöse Deckschicht oberflächlich zu versiegeln. Eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme an einem Querschliff zeigt, daß die Poren und Kapillaren mit dem nach der thermischen Behandlung gebildeten Siliciumdioxid oder dessen Reaktionsprodukten gefüllt sind. Die äußere Versiegelungsschicht hat eine Dicke von etwa 5 µm.
- Die so erhaltene Platte wurde dem neutralen Salznebeltest nach DIN SS 50021 unterworfen. Sie hatte eine Standzeit von 1500 Stunden. Auch als der Test abgebrochen wurde, hatten einige Platten noch nicht einmal einen einzigen Korrosionspunkt.
- Die gleichen, mit der gleichen oxidischen Deckschicht versehenen Platten hatten nach dem Tauchen in Natronwasserglas und anschließender Auskieselung in einer CO₂-Atmosphäre gleichfalls eine etwa 5 µm dicke Versiegelungsschicht und in dem erwähnten neutralen Salznebeltest nur eine Standzeit von ca. 200 Stunden.

25

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Behandlung von mikroporösen, durch anodische Oxidation oder durch plasmachemische anodische Oxidation hergestellten Deckschichten auf Gegenständen aus Aluminium, Magnesium, Titanium oder deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß Kieselsäure in die Poren oder Kapillaren der mikroporösen Deckschicht in Form eines Lyosols eingebracht wird, in dem die kolloidal verteilten SiO_2 -Teilchen wenigstens in einer Dimension kleiner sind als der Durchmesser der Poren oder Kapillaren und daß das Kieselsäure-Lyosol koaguliert oder mit der Deckschicht zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäure-Lyosol ein Kiesel sol ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium des Lyosols ein Alkohol ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol ein aliphatischer C_1 - bis C_6 -Alkohol ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der SiO_2 -Teilchen im Lyosol 1 bis 50 nm, vorzugsweise 1 bis 10 nm, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Koagulation oder die Reaktion mit der Deckschicht durch Erwärmen auf Temperaturen bis zu 300 °C, vorzugsweise bis zu 150 °C, erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration des Kiesel sols 15 bis 60 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, beträgt.

- 9 -

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kieselsäure-Lyosol Substanzen, insbesondere Alkohole und Silane, zugesetzt werden, die mit der Kieselsäure Filme bilden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kieselsäure-Lyosol Füllstoffe, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Gleitmittel, oberflächenaktive Substanzen oder UV-Stabilisatoren zugesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Deckschichten behandelt werden, die nicht älter als 24 Stunden sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der mikroporösen Schicht mit dem Lyosol nach der Koagulation gegebenenfalls mehrfach wiederholt wird.
12. Gegenstände aus Aluminium, Magnesium, Titanium oder deren Legierungen mit einer mikroporösen, durch anodische Oxidation oder durch plasmachemische anodische Oxidation erzeugten Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren oder Kapillaren der Deckschicht im wesentlichen mit Siliciumdioxid gefüllt sind.
13. Gegenstände nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der mikroporösen Deckschicht mit einer an den SiO₂-Partikeln gebildete Silikatglasschicht bedeckt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PC1/DE 96/01188

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C25D11/18 C25D11/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 421 789 (KANEKO) 20 December 1983 see column 2, line 11 see column 3, line 38 - line 45 see column 4, line 11 see column 4, line 38 - line 41 see column 6, line 20 ---	1,2,5,6, 9,12,13
X	EP,A,0 410 003 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD) 30 January 1991 see page 9; example 1 ---	1-5,8,9, 12,13
A	FR,A,802 421 (FRASCH) 4 September 1936 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 1996

Date of mailing of the international search report

08. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 96/01188

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4421789	20-12-83	JP-A- 58002596	08-01-83
		AU-B- 560869	16-04-87
		AU-A- 8466882	06-01-83
		CA-A- 1177703	13-11-84

EP-A-410003	30-01-91	JP-A- 3226913	07-10-91
		JP-A- 2215010	28-08-90
		CA-A,C 2027553	15-08-90
		DE-D- 69013784	08-12-94
		DE-T- 69013784	16-03-95
		HK-A- 96695	23-06-95
		WO-A- 9009670	23-08-90
		KR-B- 9401884	10-03-94
		US-A- 5091609	25-02-92

FR-A-802421	04-09-36	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01188

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C25D11/18 C25D11/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 421 789 (KANEKO) 20.Dezember 1983 siehe Spalte 2, Zeile 11 siehe Spalte 3, Zeile 38 - Zeile 45 siehe Spalte 4, Zeile 11 siehe Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 41 siehe Spalte 6, Zeile 20 ---	1,2,5,6, 9,12,13
X	EP,A,0 410 003 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD) 30.Januar 1991 siehe Seite 9; Beispiel 1 ---	1-5,8,9, 12,13
A	FR,A,802 421 (FRASCH) 4.September 1936 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24.Oktober 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08. 11. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4421789	20-12-83	JP-A- 58002596	08-01-83
		AU-B- 560869	16-04-87
		AU-A- 8466882	06-01-83
		CA-A- 1177703	13-11-84

EP-A-410003	30-01-91	JP-A- 3226913	07-10-91
		JP-A- 2215010	28-08-90
		CA-A,C 2027553	15-08-90
		DE-D- 69013784	08-12-94
		DE-T- 69013784	16-03-95
		HK-A- 96695	23-06-95
		WO-A- 9009670	23-08-90
		KR-B- 9401884	10-03-94
		US-A- 5091609	25-02-92

FR-A-802421	04-09-36	KEINE	
