

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027007 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 7/00**, 7/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010010

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. September 2004 (08.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ALCAN TECHNOLOGY & MANAGEMENT LTD.** [CH/CH]; Badische Bahnhofstrasse 16, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOTZ, Walter** [CH/CH]; Eggenweg 44, CH-8222 Beringen (CH). **GILLICH, Volkmar** [DE/CH]; Brunnenwiesenstrasse 60, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH). **FUCHS, Roman** [DE/CH]; Säntisweg 11, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **ALCAN TECHNOLOGY & MANAGEMENT LTD.**; Badische Bahnhofstrasse 16, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHAPED ALUMINIUM SHEETS WITH A DECORATIVE FINISH

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UMGEFORMTER ALUMINIUM-BLECHTEILE MIT DEKORATIVER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing weather- and corrosion-resistant shaped sheets consisting of aluminium or an aluminium alloy with a decorative finish in a coil coating process that comprises the following sequential steps: an aluminium strip or aluminium alloy strip is provided; optional continuous degreasing of the strip; optional electrochemical, chemical or mechanical burnishing of the optionally degreased strip; the optionally degreased and/or burnished strip is continuously pre-treated to create a pre-treated layer that is suitable for use as an adhesive base for a paint layer; the optionally degreased strip is continuously pre-treated to create a strip surface that is suitable for use as an adhesive base for a paint layer; the pre-treated strip is continuously painted with a sol-gel paint consisting of a polysiloxane to create a first protective layer; the first protective layer is continuously dried and cured in a continuous furnace; the sheets are produced by shaping the strip that comprises the first protective layer and cutting the sheets that are optionally to be further shaped, or by cutting the sheets out of the strip that comprises the first protective layer and shaping the cut sheets; the shaped sheets are painted with a sol-gel paint consisting of a polysiloxane to create a second protective layer and said second protective layer is dried and cured in a furnace. The shaped parts that are produced by said method are characterised by excellent weather-, corrosion- and abrasion resistance.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung witterungs- und korrosionsbeständiger umgeformter Blechteile aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung mit dekorativer Oberfläche, umfassend als Coil-Coating-Verfahren nacheinander die Schritte: Bereitstellen eines Bandes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung, gegebenenfalls kontinuierliches Entfetten des Bandes, gegebenenfalls elektrochemisches, chemisches oder mechanisches Glänzen des gegebenenfalls entfetteten Bandes, kontinuierliche Vorbehandlung des gegebenenfalls entfetteten und/oder geglänzten Bandes zur Erzeugung einer als Haftgrund für eine Lackschicht geeigneten Vorbehandlungsschicht, kontinuierliche Vorbehandlung des gegebenenfalls entfetteten Bandes zur Erzeugung einer als Haftgrund für eine Lackschicht geeigneten Bandoberfläche, kontinuierliches Lackieren des vorbehandelten Bandes mit einem Sol-Gel-Lack aus einem Polysiloxan zur Erzeugung einer ersten Schutzschicht, kontinuierliches Trocknen und Härten der ersten Schutzschicht in einem Durchlaufofen, Fertigung der Blechteile durch Umformen des mit der ersten Schutzschicht versehenen Bandes und Ablängen der gegebenenfalls weiter umzuformenden Blechteile oder Schneiden der Blechteile aus dem mit der ersten Schutzschicht versehenen Band und Umformen der ausgeschnittenen Blechteile, Lackieren der umgeformten Blechteile mit einem Sol-Gel-Lack aus einem Polysiloxan zur Erzeugung einer zweiten Schutzschicht und Trocknen und Härten der zweiten Schutzschicht in einem Ofen. Die mit dem Verfahren hergestellten Umformteile zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Witterungs- und Korrosionsbeständigkeit sowie Abriebfestigkeit aus.

WO 2006/027007 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung umgeformter Aluminium-Blechteile mit dekorativer Oberfläche

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung witterungs- und korrosions-
5 beständiger umgeformter Blechteile aus Aluminium oder aus einer Aluminium-
legierung mit dekorativer Oberfläche.

Bei der Herstellung von dekorativen Umformteilen aus Aluminiumblech, wie z.B.
Zierleisten, werden die Teile in herkömmlichen Verfahren zunächst aus einem
10 Band ausgestanzt und umgeformt. Die Vorbehandlung und das Aufbringen
weiterer Oberflächenschichten wird an den bereits umgeformten Teilen durch-
geführt. Diese Verfahrensweise ist sehr aufwendig und mit einem komplexen
Handling verbunden, da die in verschiedenen Bädern zu behandelnden Blech-
teile auf Halter aufgesteckt und oft auch von einem Halter auf einen anderen
15 umgesteckt werden müssen.

Aus der EP-A-1 154 289 ist ein Coil-Coating-Verfahren zur Herstellung von
Reflektorblechen aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung bekannt.
Die Schutzschicht auf den mit diesem Verfahren hergestellten Reflektorblechen
20 neigt jedoch beim Umformen der Bleche zu Rissbildung, so dass die
Witterungs- und Korrosionsbeständigkeit der umgeformten Blechteile nicht
mehr gewährleistet ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung
25 umgeformter Blechteile aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung mit
dekorativer Oberfläche unter Anwendung eines Coil-Coating-Verfahrens mit
gegenüber bekannten Verfahren verbesserter Witterungs- und Korrosions-
beständigkeit zu schaffen.

30 Zur erfindungsgemässen Lösung der Aufgabe führt ein Verfahren, das nachein-
ander die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen eines Bandes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegie-

rung,

- gegebenenfalls kontinuierliches Entfetten des Bandes,
- gegebenenfalls elektrochemisches, chemisches oder mechanisches Glänzen des gegebenenfalls entfetteten Bandes,
- 5 - kontinuierliche Vorbehandlung des gegebenenfalls entfetteten und/oder ge-
glänzten Bandes zur Erzeugung einer als Haftgrund für eine Lackschicht
geeigneten Vorbehandlungsschicht,
- kontinuierliches Lackieren des vorbehandelten Bandes mit einem Sol-Gel-
Lack aus einem Polysiloxan zur Erzeugung einer ersten Schutzschicht,
- 10 - kontinuierliches Trocknen und Härten der ersten Schutzschicht in einem
Durchlaufofen,
- Fertigung der Blechteile durch
 - a. Umformen des mit der ersten Schutzschicht versehenen Bandes und
Ablängen der gegebenenfalls weiter umzuformenden Blechteile oder
 - 15 b. Schneiden der Blechteile aus dem mit der ersten Schutzschicht
versehenen Band und Umformen der ausgeschnittenen Blechteile,
- Lackieren der umgeformten Blechteile mit einem Sol-Gel-Lack aus einem
Polysiloxan zur Erzeugung einer zweiten Schutzschicht,
- Trocknen und Härten der zweiten Schutzschicht in einem Ofen.

20

Die Schichtdicke des ausgehärteten Sol-Gel-Lackes der ersten Schutzschicht beträgt bevorzugt wenigstens 1 μm und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 4,5 μm , insbesondere zwischen 1 und 3 μm . Enthält der Sol-Gel-Lack zusätzlich noch Farbpigmente, kann die Schichtdicke bis 10 μm betragen.

25

Die Schichtdicke des ausgehärteten Sol-Gel-Lackes der zweiten Schutzschicht beträgt bevorzugt wenigstens 0,5 μm und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 3 μm .

- 30 Die Erzeugung einer zweiten Schutzschicht auf der Oberfläche der umgeformten Blechteile führt zur gewünschten Witterungs- und

Korrosionsbeständigkeit.

Der Sol-Gel-Lack ist bevorzugt ein aus einer alkoholischen Silan-Lösung, vorzugsweise einer Alkoxysilan-Lösung, und einer wässrigen kolloidalen Kieselsäure-Lösung hergestelltes Polysiloxan und besteht insbesondere aus vernetzten anorganischen Polysiloxanen mit über Kohlenstoffbindungen mit dem Silizium verbundenen organischen Gruppen, insbesondere Alkylgruppen. Polysiloxan ist dabei der Begriff für Polymere aus vernetzten Siloxanen.

- 10 Als Bandmaterial für die Herstellung der Umformteile kann handelsübliches Aluminium mit einer Reinheit von 98,3% und höher verwendet werden, je nach den an die Oberflächenqualität gestellten Anforderungen z.B. Aluminium mit einer Reinheit von 99,0% und höher, fallweise auch mit einer Reinheit von 99,5%. In besonders gelagerten Fällen kann auch eine Reinheit von 99,8% und
- 15 höher angezeigt sein. Neben Aluminium der genannten Reinheiten können auch Aluminiumlegierungen eingesetzt werden. Bevorzugte Legierungen sind diejenigen der Reihen AA 1000, AA 3000 und AA 5000. Weitere in Frage kommende Legierungen enthalten beispielsweise 0,25 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 4 Gew.-% Magnesium oder 0,2 bis 2 Gew.-% Mangan, oder 0,5 bis 5 Gew.-%
- 20 Magnesium und 0,2 bis 2 Gew.-% Mangan, insbesondere 1 Gew.-% Magnesium und 0,5 Gew.-% Mangan, oder 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Kupfer, oder 0,5 bis 6 Gew.-% Zink und 0,5 bis 5 Gew.-% Magnesium, oder 0,5 bis 6 Gew.-% Zink, 0,5 bis 5 Gew.-% Magnesium und 0,5 bis 5 Gew.-% Kupfer, 0,5 bis 2 Gew.-% Eisen und 0,2 bis 2 Gew.-% Mangan, insbesondere
- 25 1,5 Gew.-% Eisen und 0,4 Gew.-% Mangan, oder AlMgSi- oder AlFeSi-Legierungen. Weitere Beispiele sind AlMgCu-Legierungen, wie AlMg0,8Cu oder AlMg-Legierungen, wie AlMg1, oder AlFeMn-Legierungen wie AlFeMn1,5.

- Die Blechteile können beispielsweise durch Biegen, Tiefziehen, Kaltfließpressen oder Rollumformen, aber auch über andere Umformverfahren geformt werden.
- 30

Die Vorbehandlungsschicht kann beispielsweise eine durch Chromatierung, Phosphatierung oder durch anodische Oxidation erzeugte Schicht sein. Vorzugsweise ist die Vorbehandlungsschicht aus anodisch oxidiertem Aluminium.

- 5 Die Vorbehandlungsschicht kann eine Dicke von beispielsweise wenigstens 10 nm, vorzugsweise von wenigstens 20 nm, insbesondere von wenigstens 50 nm und vorteilhaft von wenigstens 100 nm aufweisen. Die maximale Dicke der Vorbehandlungsschicht beträgt beispielsweise 5000 nm, vorzugsweise 1500 nm und insbesondere 300 nm.

10

Die Vorbehandlungsschicht ist bevorzugt eine anodisch erzeugte Oxidschicht, die in einem nicht rüchlösenden oder in einem rüchlösenden Elektrolyten aufgebaut wurde. Die Vorbehandlungsschicht ist vorzugsweise eine poröse, anodisch erzeugte Oxidschicht.

15

Die Anodisation findet vorzugsweise in einem sauren Elektrolyten aus der Reihe der Phosphorsäure-, Zitronensäure-, Weinsäure-, Chromsäureelektrolyte und insbesondere aus der Reihe der Schwefelsäureelektrolyte statt. Die Anodisation erfolgt im Wechsel- oder im Gleichstromverfahren.

20

Die Vorbehandlungsschicht kann auch eine Gelbchromatierschicht, eine Grünchromatierschicht, eine Phosphatschicht oder eine chromfreie Vorbehandlungsschicht, die in einem wenigstens eines der Elemente Ti, Zr, F, Mo oder Mn enthaltenden Elektrolyten ausgebildet worden ist, enthalten.

25

Ferner kann die Aluminiumoberfläche zur Vorbehandlung in einem chemischen oder elektrochemischen Verfahren gegläntzt oder einem alkalischen Beizprozess unterzogen werden. Solche Glänz- oder Beizverfahren werden vor dem Anodisieren durchgeführt.

30

Vor dem Auftrag einer Vorbehandlungsschicht oder Durchführung erster Vorbehandlungsschritte wird die Bandoberfläche zweckmässigerweise entfettet und

gereinigt. Die Vorbehandlung kann auch lediglich ein Entfetten und Reinigen der Bandoberfläche beinhalten. Die Reinigung der Bandoberfläche kann auf an sich bekannte Weise, z.B. chemisch und/oder elektrochemisch und sauer oder alkalisch, erfolgen. Sie bezweckt die Entfernung von Fremdsubstanzen und gegebenenfalls der natürlich entstanden Oxidschicht auf der Aluminiumoberfläche. Als Reinigungsmittel eignen sich z.B. saure, wässrige Entfettungsmittel, alkalische Entfettungsmittel auf der Basis von Polyphosphat und Borat. Eine Reinigung mit mässigem bis starkem Materialabtrag bildet das Beizen oder Ätzen mittels stark alkalischen oder sauren Beizlösungen, wie z.B. Natronlauge oder ein Gemisch aus Salpetersäure und Flusssäure. Dabei wird die vorhandene Oxidschicht samt ihren Verunreinigungen entfernt. Bei stark angreifenden alkalischen Beizen ist gegebenenfalls eine saure Nachbehandlung notwendig.

Mit an sich bekannten elektrochemischen, chemischen oder mechanischen Glanzverfahren kann ebenfalls eine Reinigung der Bandoberfläche erzielt werden. Durch den Glänzvorgang kann zudem das optische Erscheinungsbild der Bandoberfläche am Endprodukt beeinflusst werden.

Im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens kann bei einer bevorzugten Ausführung die Vorbehandlungsschicht beispielsweise unter Einhaltung der folgenden Verfahrensbedingung auf das Aluminiumband aufgebracht werden:

- a) Entfetten bei pH 9 - 9,5 bei ca. 50°C,
- b) Spülen mit Leitungswasser (Raumtemperatur),
- c) Elektrochemisches Glänzen,
- d) Spülen mit Leitungswasser (Raumtemperatur),
- e) Anodisieren in 20% H₂SO₄ bei ca. 25°C und 20V Spannung,
- f) Spülen in Leitungswasser bei ca. 50°C und
- g) Spülen in entionisiertem Wasser bei ca. 85°C.

Das Aluminiumband durchläuft die verschiedenen Behandlungsbäder kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise 40 m/min.

Auf die Vorbehandlungsschicht können anschliessend die Schutzschicht und gegebenenfalls weitere Schichten aufgebracht werden.

5 Der auf die Vorbehandlungsschicht aufgetragene Sol-Gel-Lack ist bevorzugt ein aus einer alkoholischen Silan-Lösung, insbesondere einer Alkoxysilan-Lösung, und einer kolonialen Kieselsäure-Lösung hergestelltes Polysiloxan. Das Polysiloxan wird insbesondere durch eine Kondensationsreaktion zwischen hydrolysierten und vernetzbaren Silanen, insbesondere Alkoxysilanen, und kolloidaler Kieselsäure erzeugt.

10

Die Kondensationsreaktion zwischen hydrolisierten Silanen, insbesondere Alkoxysilanen, untereinander sowie hydrolisierten Silanen, insbesondere Alkoxysilanen, und kolloidaler Kieselsäure führt zur Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes von Polysiloxanen. Gleichzeitig werden organische Gruppen, insbesondere Alkylgruppen bzw. einfache Alkylgruppen über Kohlenstoffbindungen in das anorganische Netzwerk eingebaut. Die organischen Gruppen, bzw. die Alkyl-Gruppen, nehmen jedoch nicht direkt an der Polymerisation bzw. der Vernetzung der Siloxane teil, d.h. sie dienen nicht zur Ausbildung eines organischen Polymersystems sondern lediglich zur Funktionalisierung. Die Funktion liegt darin, dass die organischen Gruppen, insbesondere die Alkyl-Gruppen, während des Sol-Gel-Prozesses an den Aussenseiten der Polysiloxane angehängt werden und dadurch eine gegen aussen wasserabstossende Lage ausbilden, welche dem Sol-Gel-Lack eine ausgeprägte hydrophobe Eigenschaft verleiht.

25

Der beschriebene Sol-Gel-Prozess führt, wie erwähnt, durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden des Siliziums und Kieselsäure zu einem Sol-Gel-Lack aus einem anorganischen Netzwerk mit eingebauten Alkylgruppen. Die dadurch erhaltenen Polysiloxane sind deshalb eher den anorganischen Polymeren einzuordnen.

30

Bei der Herstellung einer bevorzugten Ausführung eines Sol-Gel-Lackes als

Schutzschicht wird zweckmässigerweise von zwei Basislösungen A und B ausgegangen.

- Die Lösung A ist eine alkoholische Lösung eines oder mehrerer verschiedener Alkoxysilane, wobei die Alkoxysilane in einem wasserfreien Medium in nicht hydrolysierte Form vorliegen. Als Lösungsmittel wird zweckmässig ein Alkohol, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylalkohol und bevorzugt Isopropylalkohol, verwendet.
- 5 Die Alkoxysilane werden durch die allgemeine Formel $X_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ beschrieben, in welcher "R" ein einfaches Alkyl ist, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl. "X" ist zweckmässig ebenfalls ein Alkyl, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl. Zweckmässige Alkoxysilane sind beispielsweise Tetramethoxysilane (TMOS) und bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS) und Methyltrimethoxysilan (MTMOS)
- 10 und bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS) und Methyltrimethoxysilan (MTMOS) und weitere Alkoxysilane.

In besonders bevorzugter Ausführungsform wird die Lösung A aus Tetraethoxysilan (TEOS) und/oder Methyltrimethoxysilan (MTMOS) mit einem Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Alkohol und insbesondere mit einem Isopropylalkohol als Lösungsmittel zubereitet. Die Lösung A kann z.B. 25 - 35 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-%, TEOS und 15 - 25 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-%, MTMOS enthalten, beides gelöst in 40 - 60 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-%, Isopropylalkohol.

25 Die Lösung B enthält in Wasser gelöste kolloidale Kieselsäure. In zweckmässiger Ausführung wird die Lösung B mittels Säure, vorzugsweise mittels Salpetersäure (HNO_3), auf einen pH-Wert zwischen 2,0 - 4, vorzugsweise zwischen 2,5 - 3,0 und insbesondere von 2,7 eingestellt.

30 Die verwendete Kieselsäure ist zweckmässig eine in saurem Milieu stabilisierte Kieselsäure, wobei der pH-Wert der Kieselsäure vorteilhaft bei 2 - 4 liegt. Die

Kieselsäure ist vorteilhaft möglichst alkaliarm. Der Alkaligehalt (z.B. Na_2O) der Kieselsäure liegt bevorzugt unter 0,04 Gew.-%.

Die Lösung B enthält beispielsweise 70 - 80 Gew.-%, insbesondere 75 Gew.-%, Wasser als Lösungsmittel und 20 - 30 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-%, kolloidale Kieselsäure. Die Lösung B ist zweckmässig mittels Salpetersäure (HNO_3) auf einen pH-Wert zwischen 2,0 - 3,5, vorzugsweise zwischen 2,5 - 3,0, und insbesondere von 2,7 eingestellt. Eine bevorzugte Kieselsäure-Lösung wird beispielsweise durch die Firma Nissan Chemical Industries Ltd. mit dem Produktname "SNOWTEX® O" vertrieben.

Das Zusammenführen und Mischen der beiden Basislösungen A und B führt in Gegenwart der Salpetersäure zu einer Hydrolysereaktion zwischen dem in Lösung B enthaltenen Wasser und den in Lösung A enthaltenen Alkoxysilanen.

Hydrolysereaktion: $\text{Si}(\text{OR})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_n + n\text{R}(\text{OH})$

Gleichzeitig tritt eine Kondensationsreaktion ein, bei der unter Wasserabspaltung aus jeweils zwei Si-OH-Gruppen eine Siloxan-Bindung (Si-O-Si) aufgebaut wird. Durch fortschreitende Polymerisation entsteht dabei ein Netzwerk von Polysiloxanen, an welche Alkyl-Gruppen angegliedert sind. Die neue Mischlösung liegt in einem gelförmigen Zustand vor. Die beiden Lösungen A und B werden bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 7 : 3 Teilen gemischt.

Der Sol-Gel-Lack wird zweckmässigerweise in Gel-Form auf die Oberfläche des Aluminiumbandes aufgetragen und anschliessend getrocknet bzw. gehärtet.

Die kontinuierliche Beschichtung zur Erzeugung der ersten Schutzschicht erfolgt im Bandlackierungsverfahren, auch Coil-Coating-Verfahren genannt. Ein typisches Coil-Coating-Verfahren ist ein Walzenauftragverfahren mit zwei oder drei Walzen.

Der Trocknungsprozess besteht darin, die im Sol-Gel-Lack verbleibenden Wasser und Alkohole auszutreiben, wodurch der Sol-Gel-Lack aushärtet und eine

witterungsbeständige und korrosionsfeste Schutzschicht auf der Bandoberfläche entsteht.

- Das mit dem Sol-Gel-Lack beschichtete Band wird zweckmässigerweise mittels
- 5 Strahlung, wie UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, Laserstrahlung, oder mittels Wärmestrahlung, wie IR-Strahlung, oder mittels Konvektionserwärmung oder einer Kombination der vorgenannten Trocknungs- bzw. Härtingsverfahren, getrocknet resp. gehärtet.
- 10 Die an der Bandoberfläche gemessene Temperatur zur Trockung bzw. Härtung des Sol-Gel-Lackes ist zweckmässig grösser als 60° C, vorzugsweise grösser als 150° C und insbesondere grösser als 200° C. Die erhöhte Temperatur ist ferner zweckmässigerweise kleiner als 400°C, vorzugsweise kleiner als 350°C und insbesondere kleiner als 300°. Die Temperatur liegt besonders bevorzugt
- 15 zwischen 250°C und 300°C. Bei der Temperaturangabe handelt es sich um eine sogenannte "Peak Metal Temperature" (PMT).

- Die erhöhte Temperatur kann beispielsweise während 5 Sekunden bis 2 Minuten auf das Band einwirken. Der Sol-Gel-Lack wird während einer Zeit von vor-
- 20 zugsweise weniger als 90 Sekunden, insbesondere von weniger als 60 Sekunden, und von vorzugsweise mehr als 10 Sekunden, insbesondere von mehr als 30 Sekunden getrocknet bzw. gehärtet. Bei Einsatz von IR-Strahlung liegen die Trocknungszeiten eher im unteren Bereich der angegebenen Aufenthaltszeiten.

- 25 Die Konvektionserwärmung kann zweckmässig durch eine Beaufschlagung mit erwärmten Gasen, wie Luft, Stickstoff, Edelgase oder Gemischen daraus, erfolgen. Die Sol-Gel-Lackschicht wird in einem Durchlaufofen getrocknet.

- Das mit der ersten Schutzschicht versehene Band wird beispielsweise durch
- 30 Rollumformen weiterverarbeitet, die Blechteile werden abgelängt und gegebenenfalls einem weiteren Umformschritt unterzogen. Bei einer Variante des Verfahrens werden zuerst Blechteile aus dem mit der ersten Schutzschicht

versehenen Band geschnitten bzw. ausgestanzt und die ausgeschnittenen Blechteile werden dann umgeformt.

Die umgeformten Blechteile werden anschliessend zur Erzeugung der zweiten Schutzschicht mit einem Sol-Gel-Lack aus einem Polysiloxan lackiert und nachfolgend zum Trocknen und Härten der zweiten Schutzschicht in einen Ofen überführt. Bevorzugt erfolgt das Trocknen und Härten der zweiten Schutzschicht ebenfalls in einem Durchlaufofen.

- 10 Der Lackauftrag kann mit beliebigen Verfahren erfolgen. Bevorzugt wird das Spritzlackieren.

Das Trocknen und Härten der zweiten Schutzschicht erfolgt bevorzugt unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie das vorstehend beschriebene

- 15 Trocknen und Härten der ersten Schutzschicht.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Umformteile weisen dank der harten und eine ausgezeichnete Haftung aufweisenden Schutzschicht eine gute Schutzwirkung gegen Witterungseinflüsse, Korrosion und mechanischen Abrieb auf und zeichnen sich durch eine gute UV-Beständigkeit aus.

- 20

Die erfindungsgemäss hergestellten Umformteile verfügen dank der Sol-Gel-Schutzschicht aus Polysiloxanen über eine hohe Oberflächenhärte. Die Sol-Gel-Schutzschicht weist zweckmässigerweise eine nach der Methode "Bleistiftverfahren nach Wolf Wilburn" nach DIN 55350 Teil 18 gemessene Härte von grösser "f", vorzugsweise von grösser "h", insbesondere von grösser "2h" und vorteilhaft von grösser "3h" auf, wobei grösser im Sinne von härter zu verstehen ist.

- 25

30

Die Sol-Gel-Schicht zeichnet sich zudem durch eine ausgezeichnete Haftung auf den umgeformten Blechteilen aus.

Nachfolgend wird anhand eines Beispiels die Zubereitung und Herstellung einer besonders bevorzugten Ausführung eines Sol-Gel-Lackes beschrieben. Dazu werden eine Lösung A und eine Lösung B vorbereitet.

5

Lösung A enthält:

50 Gew.-% Isopropylalkohol

30 Gew.-% Tetraethoxysilan (TEOS)

20 Gew.-% Methyltrimethoxysilan (MTMOS)

10

Lösung B enthält:

75 Gew.-% Wasser

25 Gew.-% Kolloidale Kieselsäure

Der pH-Wert der Lösung B ist unter Zugabe einer Säure, insbesondere Salpetersäure (HNO₃), auf ca. 2,7 eingestellt.

15

Die Herstellung des Sol-Gel-Lackes und die Beschichtung des Aluminiumbandes erfolgt in bevorzugter Ausführung wie folgt:

20 Einer Basislösung A, wie zuvor beschrieben, in einem Anteil von 70 Gew.-% der Mischlösung wird unter Rühren eine Lösung B in einem Anteil von 30 Gew.-% der Mischlösung zugegeben. Die Lösungen A und B werden unter kontinuierlichem Rühren in eine Mischlösung überführt, wobei reaktionsbedingt Wärme freigesetzt wird.

25

Die Mischlösung wird über eine bestimmte Zeit, beispielsweise während 1 h bis 10 h, vorzugsweise während 4 bis 8 h, insbesondere während rund 6 h gerührt.

Das Gemisch wird anschliessend filtriert. Der Filter dient dem Rückhalt grösserer Partikel, wie z.B. Partikel von kolonialer Kieselsäure. Der Porendurchmesser

30 bzw. die Maschenweite des Filters richtet sich nach der angestrebten Schichtdicke, da Partikel mit grösserem Durchmesser als die angestrebte Schichtdicke die Oberflächenqualität der Schutzschicht beeinträchtigen. Die Filtration kann

beispielsweise mittels Polypropylenfilter mit einer Porosität von 1 µm erfolgen.

Die Mischlösung wird zweckmässig auf einem pH-Wert von 2 - 4, vorzugsweise von 2 bis 3,5, insbesondere von 2,5 bis 3, und besonders bevorzugt von 2,7, gehalten. Die Angleichung des pH-Wertes erfolgt mittels Säure, bevorzugt mittels Salpetersäure.

Nach Abschluss des Rührvorganges kann der Sol-Gel-Lack mittels eines der vorgenannten Verfahrens auf die Bandoberfläche aufgetragen und nachfolgend, wie vorgängig beschrieben, getrocknet bzw. gehärtet werden.

In vorteilhafter Ausführung des Herstellungsverfahrens wird der Sol-Gel-Lack nach seiner Herstellung und vor dem Auftrag auf die Bandoberfläche während weniger Minuten bis mehreren Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 24 h, insbesondere zwischen 12 und 22 h und besonders bevorzugt während rund 17 h ruhig gestellt.

Die Elementanalyse des ausgehärteten Sol-Gel-Lackes mittels XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) weist z.B. die Elemente Sauerstoff, Silizium und rund 5 – 20 at.% (Atomprozente) Kohlenstoff nach.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung witterungs- und korrosionsbeständiger umgeformter Blechteile aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung mit dekorativer Oberfläche unter Anwendung eines Coil-Coating-Verfahrens, umfassend nacheinander die Schritte:
 - Bereitstellen eines Bandes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung,
 - gegebenenfalls kontinuierliches Entfetten des Bandes,
 - gegebenenfalls elektrochemisches, chemisches oder mechanisches Glänzen des gegebenenfalls entfetteten Bandes,
 - kontinuierliche Vorbehandlung des gegebenenfalls entfetteten und/oder geglänzten Bandes zur Erzeugung einer als Haftgrund für eine Lack-schicht geeigneten Vorbehandlungsschicht,
 - kontinuierliches Lackieren des vorbehandelten Bandes mit einem Sol-Gel-Lack aus einem Polysiloxan zur Erzeugung einer ersten Schutzschicht,
 - kontinuierliches Trocknen und Härten der ersten Schutzschicht in einem Durchlaufofen,
 - Fertigung der Blechteile durch
 - a. Umformen des mit der ersten Schutzschicht versehenen Bandes und Ablängen der gegebenenfalls weiter umzuformenden Blechteile oder
 - b. Schneiden der Blechteile aus dem mit der ersten Schutzschicht versehenen Band und Umformen der ausgeschnittenen Blechteile,
 - Lackieren der umgeformten Blechteile mit einem Sol-Gel-Lack aus einem Polysiloxan zur Erzeugung einer zweiten Schutzschicht,
 - Trocknen und Härten der zweiten Schutzschicht in einem Ofen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der ersten Schutzschicht wenigstens 1 μm beträgt und bevorzugt zwischen 1 und 10 μm , insbesondere zwischen 1 und 4,5 μm und besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 μm liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der zweiten Schutzschicht wenigstens 0,5 μm beträgt und bevorzugt zwischen 0,5 und 3 μm liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Sol-Gel-Lack ein aus einer alkoholischen Silan-Lösung, vorzugsweise einer Alkoxysilan-Lösung, und einer wässrigen kolloidalen Kieselsäure-Lösung hergestelltes Polysiloxan ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Sol-Gel-Lack aus vernetzten anorganischen Polysiloxanen mit über Kohlenstoffbindungen mit dem Silizium verbundenen organischen Gruppen, insbesondere Alkylgruppen, besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Band ein Glänzwerkstoff oder ein Werkstoff mit einer matten dekorativen Oberfläche eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorbehandlungsschicht auf der Bandoberfläche eine anodische Oxidschicht erzeugt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidschicht eingefärbt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorbehandlungsschicht auf der Bandoberfläche eine Chromatschicht erzeugt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorbehandlungsschicht auf der Bandoberfläche eine chromfreie

Schicht erzeugt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Sol-Gel-Lack Farbpigmente enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die umgeformten Blechteile als dekorative Teile, insbesondere als Zierteile wie Zierleisten im Automobilbau verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/00 B05D7/14

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 7 B05D

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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 154 289 A (ALCAN TECH & MAN AG) 14 November 2001 (2001-11-14) cited in the application paragraphs '0024! - '0026!, '0035! - '0056!	1-12
X	WO 00/29784 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG ; FUCHS ROMAN (CH); GILLICH VOLKMAR (CH);) 25 May 2000 (2000-05-25) page 4, line 13 - page 5, line 20 page 8, lines 26-34 page 12, line 8 - page 13, line 28 ----- -/--	1-12

☒ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2005

Date of mailing of the international search report

31/01/2005

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

Connor, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010010

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 691 064 A (ALUSUISSE TECH & MAN AG) 12 April 2001 (2001-04-12) column 2, line 49 - column 4, line 61 column 10, lines 6-18 column 12, lines 35-65 claims 13-19	1-12
E	EP 1 457 266 A (ALCAN TECH & MAN LTD) 15 September 2004 (2004-09-15) the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/010010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1154289	A	14-11-2001	EP 1154289 A1	14-11-2001
			AU 6223701 A	20-11-2001
			CA 2408076 A1	15-11-2001
			CN 1427959 T	02-07-2003
			DE 50101409 D1	04-03-2004
			WO 0186327 A1	15-11-2001
			EP 1287389 A1	05-03-2003
			ES 2210164 T3	01-07-2004
			JP 2003532925 T	05-11-2003
			US 2004233530 A1	25-11-2004
			ZA 200208249 A	14-05-2003
WO 0029784	A	25-05-2000	WO 0029784 A1	25-05-2000
			AT 247797 T	15-09-2003
			AU 1018599 A	05-06-2000
			CA 2350510 A1	25-05-2000
			DE 59809364 D1	25-09-2003
			EP 1129318 A1	05-09-2001
			ES 2205565 T3	01-05-2004
			JP 2002530803 T	17-09-2002
CH 691064	A	12-04-2001	CH 691064 A5	12-04-2001
			AT 217366 T	15-05-2002
			AU 3246597 A	19-02-1998
			CA 2212833 A1	15-02-1998
			DE 59707198 D1	13-06-2002
			DK 824154 T3	26-08-2002
			EP 0824154 A1	18-02-1998
			ES 2176655 T3	01-12-2002
			JP 10090505 A	10-04-1998
			NO 973736 A	16-02-1998
			TW 467968 B	11-12-2001
			US 5919561 A	06-07-1999
EP 1457266	A	15-09-2004	EP 1457267 A1	15-09-2004
			EP 1457266 A1	15-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D7/00 B05D7/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D

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)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 154 289 A (ALCAN TECH & MAN AG) 14. November 2001 (2001-11-14) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0024! - '0026!, '0035! - '0056! -----	1-12
X	WO 00/29784 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG ; FUCHS ROMAN (CH); GILLICH VOLKMAR (CH);) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Seite 4, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 20 Seite 8, Zeilen 26-34 Seite 12, Zeile 8 - Seite 13, Zeile 28 -----	1-12
X	CH 691 064 A (ALUSUISSE TECH & MAN AG) 12. April 2001 (2001-04-12) Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 61 Spalte 10, Zeilen 6-18 Spalte 12, Zeilen 35-65 Ansprüche 13-19 -----	1-12
	----- -/--	

☒ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Connor, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010010

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 457 266 A (ALCAN TECH & MAN LTD) 15. September 2004 (2004-09-15) das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1154289 A	14-11-2001	EP 1154289 A1	14-11-2001
		AU 6223701 A	20-11-2001
		CA 2408076 A1	15-11-2001
		CN 1427959 T	02-07-2003
		DE 50101409 D1	04-03-2004
		WO 0186327 A1	15-11-2001
		EP 1287389 A1	05-03-2003
		ES 2210164 T3	01-07-2004
		JP 2003532925 T	05-11-2003
		US 2004233530 A1	25-11-2004
		ZA 200208249 A	14-05-2003
WO 0029784 A	25-05-2000	WO 0029784 A1	25-05-2000
		AT 247797 T	15-09-2003
		AU 1018599 A	05-06-2000
		CA 2350510 A1	25-05-2000
		DE 59809364 D1	25-09-2003
		EP 1129318 A1	05-09-2001
		ES 2205565 T3	01-05-2004
		JP 2002530803 T	17-09-2002
CH 691064 A	12-04-2001	CH 691064 A5	12-04-2001
		AT 217366 T	15-05-2002
		AU 3246597 A	19-02-1998
		CA 2212833 A1	15-02-1998
		DE 59707198 D1	13-06-2002
		DK 824154 T3	26-08-2002
		EP 0824154 A1	18-02-1998
		ES 2176655 T3	01-12-2002
		JP 10090505 A	10-04-1998
		NO 973736 A	16-02-1998
		TW 467968 B	11-12-2001
		US 5919561 A	06-07-1999
EP 1457266 A	15-09-2004	EP 1457267 A1	15-09-2004
		EP 1457266 A1	15-09-2004