

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-513824

(P2009-513824A)

(43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.

C25D 11/18 (2006.01)

F 1

C25D 11/18 307
C25D 11/18 302Z
C25D 11/18 312

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-536970 (P2008-536970)
 (86) (22) 出願日 平成18年10月13日 (2006.10.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年6月9日 (2008.6.9)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2006/009907
 (87) 國際公開番号 WO2007/048513
 (87) 國際公開日 平成19年5月3日 (2007.5.3)
 (31) 優先権主張番号 102005051755.2
 (32) 優先日 平成17年10月27日 (2005.10.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 398025878
 クラリアント・インターナショナル・リミテッド
 スイス国、CH-4132 ムッテンツ
 1、ロートハウスストラーゼ、61
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (72) 発明者 プラント・シュテファン
 ドイツ連邦共和国、69493 ヒルシュベルク-ロイタースハウゼン、バーンホフストラーゼ、28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塗装酸化アルミニウム層の耐食性および耐光堅牢度を改良する方法

(57) 【要約】

アルミニウムまたはアルミニウム合金上に、耐食性の、塗装酸化物層を製造する方法を開示する。該方法に従えば、水溶性の、アニオン系着色剤を塗った乾燥酸化物層に、ポリシラザン溶液を適用し、そして次いで、温度40～150 の範囲でコーティングを硬化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性の、アニオン系着色剤で着色した乾燥酸化物層に、ポリシラザン溶液を適用しそして引き続いて、温度40～150 の範囲でコーティングを硬化させることを含む、アルミニウムまたはアルミニウム合金上に、耐食性の、着色酸化物層を製造する方法。

【請求項 2】

コーティングのために、溶媒、触媒およびポリシラザンまたは式1：



(式中、R'、R''、R'''は、同一であるかまたは異なりそして互いに独立して、水素または場合により置換されるアルキル、アリール、ビニルまたは(トリアルコキシリル)アルキルラジカルを表し、nは、整数でありそしてnは、ポリシラザンが、数平均分子量150～150 000 g/molを有するように釣り合わせる)

のポリシラザンの混合物を含むポリシラザン溶液を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

酸化物層が、層厚さ 5～30 μmの範囲を有する、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

硬化した後のポリシラザンコーティングが、層厚さ1～10 μmを有する、請求項1～3のいずれか一に記載の方法。

【請求項 5】

酸化物層を、陽極酸化によって製造した、請求項1～4のいずれか一に記載の方法。

【請求項 6】

ポリシラザン溶液が、配合物の粘度、基材湿潤、フィルム形成または廃空気挙動に影響を与えるための添加剤、そして必要に応じて、無機ナノ粒子および/またはUV安定剤を含有する、請求項1～5のいずれか一に記載の方法。

【請求項 7】

高くても4の耐光堅牢度を有する着色剤を用いて、少なくとも3の耐光堅牢度等級の耐光堅牢度の改良を達成する(ISO指令No. 2135-1984に従って測定した)、請求項1～6のいずれか一に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

保護用酸化物層、特に、陽極酸化によって電気的(galvanically)に製造された酸化物層を備えたアルミニウムまたはアルミニウム合金製の構築物、物品または部品は、今日では、工学および建造物において、例えば、構成物質としておよび/または建物の塗装をするため、輸送手段、あるいは基本的必需品または小美術品用にますます使用されている。そのような構築物、物品または部品の美的デザインのために、後者、またはそれらの酸化物層は、着色されているのが普通である。従って、着色層が高い耐食性および耐光性を有しそしてそれらの着色デザインをできるだけ長く保持することが望ましい。

【背景技術】

【0002】

ここで、保護用酸化物層は、よく陽極酸化によって製造される。所望の成分の意図する使用に応じて、種々の陽極酸化条件が知られている。しかし、すべてのプロセスには、腐食に対する適切な保護を保証するために、酸化アルミニウムの最少の層厚さが必要であると言う共通点がある。腐食に対する適切な保護に関しての低い品質は、表面の破壊に加えて、また、目視の障害が、いつも、そのような望まれていないプロセスの結果になるので、アルミニウム表面が装飾目的用に使用に適さないと言う不都合を有する。自然の腐食に加えて、特に、化学的に攻撃性の物質が表面に達する場合に、そのようなプロセスが起きる。このことは、着色および着色されていない表面について、同様に当てはまる。

【0003】

これらの酸化物層をアルミニウムまたはアルミニウム合金上に、無機、有機および電解

10

20

30

40

50

着色するために、種々の色合い(shade)の着色剤が知られており、そしてそれらによって着色された酸化物層は、それ自体慣習的な様式で、例えば温水を使用して、緻密化することができる。しかし、いずれの場合にも得られる着色は、大きく異なる耐光および腐食堅牢度を有し得、特に、かなり長い日光暴露または攻撃性の物質への暴露の後に、しばしば望まれていない障害または表面品質および特に、色印象の低下でさえ起き得るようになる。特に、多くの着色剤の淡い色合いは、光に適度に安定ではない。

【0004】

このように、改良された耐食性を、一層良好な耐光堅牢度を有する着色と組み合わせて達成しそしてまた、種々の着色の耐光堅牢度をみんな一緒に一層高いレベルに持って行く、すなわち、例えば、それ自体かなり弱い耐光堅牢度を生じる着色剤による着色を、それ自体非常に高い耐光堅牢度を与える着色剤によって得られる耐光堅牢度に関するそれらの着色のレベルに持って行くことが望ましい。このことは、特に、淡い色合いについて当てはまる。ある種の緻密化剤、例えば、ニッケルをベースにしたもの室温で使用して緻密化し、それに続いて熱浸漬をした結果、ある種の耐光堅牢度のある程度の改良を達成することができる場合がいくつかあるが、しかし、依然不適切な場合が多く、特に、外部建築用に意図される、すなわち、非常に長い時間日照に暴露される、物品について依然不適切な場合が多い。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

今、驚くべきことに着色酸化アルミニウム層に、ポリシラザンをベースにした無機ラッカー塗被する場合に、着色層の改良された耐食性と共に同時に、改良された耐光堅牢度を得ることができることを見出した。このようにして、この層における酸化アルミニウム層の厚さまたは着色剤の量を、層の品質の障害を起こさないで、減少させることができることを見出した。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

これより、本発明は、水溶性の、アニオン系着色剤で着色した乾燥酸化物層に、ポリシラザン溶液を適用しそして引き続いて、温度40～150 の範囲でコーティングを硬化させる、アルミニウムまたはアルミニウム合金上に、耐食性の、着色酸化物層を製造する方法に関する。本発明に従う方法を用いて、良好な耐食性を有し、同時に、高い光およびUV安定性によって区別される着色酸化アルミニウム層を製造することが可能である。本発明に従う方法の更なる利点は、従来のプロセスと比べて、品質の低下を起こさないで、酸化物層を減少させることができることである。ポリシラザン処理が無ければ、陽極酸化され、着色されたアルミニウムのこれらの減少された層厚さは、紫外線および腐食攻撃に対して十分には耐性でないであろう。このタイプの処理によって、従来、外部使用用に適していなかったUV安定性の一層低い着色剤または着色剤系もまた使用することができる。特に、この手順によって、着色剤の色合いの範囲を拡大することが可能である。既知のプロセスに従って適用される淡い色合いは、不適切な耐光堅牢度をしばしば示す。これより、本明細書に記載する方法では、特に、薄く陽極酸化し、短期間着色し、これより、淡い色合いを示すサンプルを用いて、耐光堅牢度の改良が起きる。同時に、腐食に対する保護もまた改良される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

アルミニウムまたはアルミニウム合金上の着色酸化物層は、陽極製造された、多孔質酸化アルミニウム層を着色剤の水溶液に浸漬そしてそれに続いて着色層を緻密化することによって、製造する。

40

【0008】

着色剤として、一般に陽極製造された酸化アルミニウム層を着色するために知られているかまたはそのために使用可能なものを採用することができる。加えておよび特に、弱

50

いもしくは減少された耐光堅牢度を有するだけでそれより、以前には、建築分野において外部使用するために採用することができなかつたそれらの着色剤が、今、また、採用可能である。

【0009】

特に、本発明に従う方法の助けにより、着色層の少なくとも3の耐光堅牢度等級 (ISO 指令 (directive) No. 2335に従う) の増大が達成されるので、陽極酸化されたアルミニウムを慣用着色する場合は、高くても4の耐光堅牢度を有する着色剤および色合いが、今、また、採用可能である。

【0010】

アニオン系着色剤または金属塩は、遊離酸の形態でまたは好ましくは、水溶性のもしくは不水溶性の塩の形態で、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属および/またはアンモニウム塩として存在することができる。そのプロセスは、吸着着色のものである。このプロセスは、これらの着色剤の溶液を使用して、種々のタイプの表面処理（吹付け、はけ塗りまたは浸漬）によって実施することができる。また、これらの着色剤を使用して、捺染糊を調製することもでき、次いで、スクリーン印刷プロセスまたはインクジェット方式のプロセスによって、捺染糊を適用する。

【0011】

その上に、陽極酸化によって製造した酸化アルミニウム層は、また、電解着色プロセスの原理に従って金属塩によって、調製することもできる。ここで、陽極酸化されたアルミニウム表面を、金属塩浴中でAC電圧をかけることによって陽極酸化した後に、着色する。SandocolまたはColinalプロセスが、例として役に立つ。

【0012】

更なる可能性は、組合せ着色プロセスであり、初めに、上記したプロセスに従って金属塩溶液を用いて、電解着色した酸化物層を製造する。第二工程で、溶解された有機着色剤または金属塩溶液の染浴中で、この電解着色を染色する。Sandocolプロセスが、例として役に立つ。

【0013】

この応用は、また、発色陽極酸化または硬質(hard) 陽極酸化の原理に従って染色していた陽極酸化されたアルミニウム表面上の着色剤にも関する。ここで、色彩付与物質が陽極酸化プール中に存在しそしてこれらの物質を、陽極酸化の間に、酸化アルミニウム層に組み入れるプロセスを含む。例は、PermaluxプロセスまたはHuwylerプロセスである。

【0014】

着色すべき酸化物層は、アルミニウムまたはアルミニウム合金上の慣習的に人為的に作り出した酸化物層である。

【0015】

適したアルミニウム合金は、主に、アルミニウム含量が優位を占めるもの、特に、マグネシウム、ケイ素、亜鉛および/または銅との合金、例えば、Al/Mg, Al/Si, Al/Mg/Si, Al/Zn/Mg, Al/Cu/MgおよびAl/Zn/Mg/Cu、好ましくは、それらのアルミニウム含量が、少なくとも90重量パーセントを占め；マグネシウム含量が、好ましくは6重量パーセントであり；ケイ素含量が、好ましくは6重量パーセントであり；亜鉛含量が、好ましくは10重量パーセントであり；銅含量が、有利には2重量パーセントであり、好ましくは0.2重量パーセントであるものである。

【0016】

金属アルミニウム上かまたはアルミニウム合金上に形成する酸化物層は、化学的酸化によるかまたは好ましくは、電気的に陽極酸化によって製造することができた。ここに記載するプロセスの利点は、薄い酸化物層を使用することができることの可能性に在る。今まで記載したプロセスは、これらの薄い酸化物層で、腐食攻撃への安定性に欠くことおよび着色表面、特に淡い色合いを有する着色表面の低い耐光堅牢度だけを示す。多孔質層を不動態化しあよび形成するためのアルミニウムかまたはアルミニウム合金の陽極酸化は、既知の方法に従い、直流および/または交流を使用して、およびいずれの場合にも、適した

10

20

30

40

50

電解質浴を使用して、例えば、硫酸、シュウ酸、クロム酸、クエン酸またはシュウ酸とクロム酸とのまたは硫酸とシュウ酸との組合せを加えることによって、実施することができる。例えば、DCプロセス（直流；硫酸）、DCXプロセス（直流；硫酸、シュウ酸の添加と一緒に）、DXプロセス（直流；シュウ酸）、クロム酸を加えることによるDXプロセス、AXプロセス（交流；シュウ酸）、AX-DXプロセス（シュウ酸；初めに交流、次いで直流）、ASプロセス（交流；硫酸）およびクロム酸プロセス（直流；クロム酸）のような陽極化プロセスが産業において知られている。電圧は、例えば、5~80 ボルト、好ましくは 8~50 ボルトの範囲であり；温度は、例えば、0~50 の範囲であり；陽極上の電流密度は、例えば、0.~5 A/dm²、好ましくは 0.5~4 A/dm²の範囲であり、一般に、多孔質酸化物層を製造するために、電流密度1-2 A/dm² がすでに適しており；一層高い電圧および電流密度、例えば、100~150 ボルトおよび 2 A/dm²、特に 2~3 A/dm²の範囲で、そして温度20 までで、特に硬質のおよび微細な多孔質酸化物層を、製造することができ、例えば、「Ematal」プロセスに従い、チタンおよびジルコニウム塩の存在下でシュウ酸を用いて、製造することができる。酸化物層を製造し、引き続いて、酸化物層を、実施においてそれ自体好適でありそして慣習的な手順に従って、着色剤を用いて、電解質的にまたは吸着的に直接着色する場合に、電圧は、12~25 ボルトの範囲であり；ここで、電流密度は、1~2 A/dm²であるのが好ましい。これらの陽極化プロセスは、産業において、一般に知られておりそしてまた、技術文献に、例えば、Ullmann's "Enzyklopädie der Technischen Chemie" [Encyclopedia of industrial chemistry]、第4判、12巻、196~198頁に、またはSandozパンフレット "Sanodal (登録商標)" (Sandoz AG, Basle, スイス, Publication No. 9083.0 0.89) にまたは "Ratgeber für das Adsorptive Farben von Anodisiertem Aluminium" [Guide for the adsorptive coloring of anodized aluminium] (Sandoz, Publication No. 9122.00.80) にも詳細に記載されている。10 20

【0017】

多孔質酸化物層の層厚さは、5~25 mmの範囲であるのが有利であり、8~15 μmの範囲であるのが好ましい。陽極酸化されたアルミニウムまたは陽極酸化されたアルミニウム合金を短期間の間(例えば、1週間以下)貯蔵した後に、着色する場合には、基材を、例えば、非還元性の、水性鉱酸、例えば、硫酸、過酸化水素または硝酸を用いて処理することによって、濡らしあるよび/または活性化した後に、着色するのが有利である。

【0018】

着色は、温度15 - 98 で実施するのが都合が良く、または温度18~70 で実施するのが一層有利であり、20~60 で実施するのが特に好ましい。染色液 (color liquor) のpHは、例えば、弱酸性~弱塩基性の範囲であり、例えばpH 3~8の範囲であり、弱酸性~ほとんど中性の条件、特にpH 3~7の範囲が好適である。着色剤濃度および着色期間は、基材および所望の染色効果に応じて非常に大きく変えることができる。適した着色剤濃度は、例えば 0.01~50 g/l、有利には 0.05~30 g/l、特に0.1~10 g/lの範囲である。着色期間は、例えば 10 秒~1.5 時間、有利には 1~90 分、好ましくは 5~60 分の範囲にことができる。30

【0019】

このようにして得られた着色剤は、次いで、緻密化するかまたは直接コーティング手順に施すことができる。着色剤は、緻密化する前に、水ですすぎ洗いするのが有利である。

【0020】

緻密化は、文献から知られているすべての手順および緻密化剤を用いて、実施することができる。下記が有利である：スチーム緻密化、コーティング防止剤 (preventer) を用いたおよび用いない温水緻密化、添加剤 (コーティング防止剤) および/または金属塩を用いた中温(mid-temperature)シール、ニッケル熱間緻密化または冷間緻密化し、それに続く温水処理を用いるおよび用いない。

【0021】

スチーム緻密化する場合には、容器スチームを充填した容器の中に、アルミニウム部品を導入し、圧力条件を設定する。その上に、金属塩を用いた前処理を実施することができ

10

20

30

40

50

る。

【0022】

熱間緻密化する場合には、例えば、温度96 - 100 の温水中で、コーティング防止用添加剤(Anodal SH-1)を加えることによって、アルミニウム部品を緻密化する。

【0023】

中温緻密化法の場合には、シールを、例えば、温度70 ~ 90 の水中および緻密化促進用および/またはコーティング防止用添加剤を加えることによって、実施する。

【0024】

冷間緻密化の場合には、例えば、ニッケルアセタート、フッ化ニッケル、アルカリ金属フッ化物(有利には、フッ化ナトリウム)、フッ化アンモニウム、緻密化助剤、金属塩(例えば、コバルト化合物)および/または例えば、アニオン系界面活性剤のような助剤の水溶液を採用する。室温または30まで緻密化するために、そのような混合物の水溶液を採用する。

10

【0025】

その上に、上で検討したプロセスの組合せは、また、例えば、表面品質を改良するために採用することもできる。中でも、予備シール(presealing)を、例えば、ニッケルアセタート、およびアニオン系界面活性剤(ニッケルヒートシール; Sealsalz ASL)を含む水溶液中で70で開始することができる。この予備シールのための別の可能性は、冷間シールの使用である。引き続いて、温水中に、温水緻密化用コーティング防止剤(Anodal SH-1)または中温シール用助剤(Anodal SH-2)(2段緻密化)を加えることによるかまたは加えないで、温浸漬することによって、この予備シールを完了する。

20

【0026】

この緻密化をした後に、緻密化された陽極酸化されたアルミニウムを乾燥させる。ここで、簡単なぬぐう技術または代わりに、温度110の範囲までの熱風送風機を採用することができる。ここで、他の乾燥プロセスも同様に可能である。空気中での乾燥もまた実施する。

【0027】

緻密化をした後に、ポリシラザン溶液を用いたコーティングを行う。このコーティングは、また、密封されていないアルミニウム表面に、陽極酸化した後に、色彩付与プロセスによって適用することもできる。

30

【0028】

本発明に従えば、コーティングのために、溶媒、触媒およびポリシラザンまたは式1:



(式中, R', R'', R'''は、同一であるかまたは異なりそして互いに独立して、水素または場合により置換されるアルキル、アリールまたは(トリアルコキシシリル)アルキルラジカルを表し, nは、整数でありそしてnは、ポリシラザンが、数平均分子量150 ~ 150 000 g/モルを有するように釣り合わせる)

のポリシラザンの混合物を含むポリシラザン溶液を使用する。

【0029】

ここで特に適しているのは、式中, R', R'', R'''が、互いに独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、フェニル、ビニルまたは3-(トリエトキシシリル)-プロピル、3-(トリメトキシシリルプロピル)からなる群よりのラジカルを表すそれらのポリシラザンである。

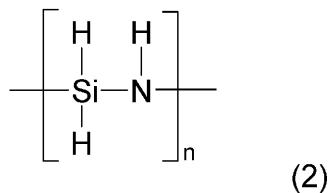
40

【0030】

好適な実施態様では、本発明に従うコーティングのために、式2:

【0031】

【化1】



のペルヒドロポリシラザンを使用する。

【0032】

本発明に従って採用可能なポリシラザンまたはポリシラザン溶液は、例えば、PCT/EP 2 10
005/011 425に記載されており、PCT/EP 2005/011 425を本明細書中に援用する。

【0033】

ポリシラザン溶液の更なる構成成分は、例えば、配合物の粘度、基材湿潤、フィルム形成または廃空気挙動に影響を与える添加剤、そして必要に応じて、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、インジウム-スズ酸化物 (ITO) または Al_2O_3 のような無機ナノ粒子にすることができる。例えば、HALS化合物のようなUV安定剤もまた採用することができる。

【0034】

ポリシラザンコーティングの硬化は、好ましくは炉温度40～150，好ましくは 50～120，特に好ましくは 60～110 で実施する。乾燥時間は、層厚さに応じて、慣習的に10 分～12 時間である。

【0035】

従来の乾燥による硬化の他には、UV、IRまたはNIR 技術をベースにした乾燥ラジエーターの使用もまた可能である。.

このようにして適用しそして硬化させたポリシラザンコーティングは、層厚さ1～10 μm 、特に2～5 μm を有する。

【0036】

本発明に従う方法を用いて、着色表面の耐光堅牢度および耐食性を相当に改良することが可能であり、このことは、特に、低い耐光堅牢度を有する淡い色合いまたは着色剤によって観測することができる。

【実施例】

【0037】

耐光堅牢度は、ISO指令に従って、例えば、ISO指令 No. 2135-1984に従って、各々キセノンアーク燈を備えたAtlas-Weather-0-メーター 65 WRCで、100 時間標準光暴露の暴露サイクルでサンプルを乾燥暴露することによるかまたはISO指令 No. 105 B02 (USA) に従って、各々キセノンアーク燈を備えたAtlas-Weather-0-メーター Ci 35 Aで、100 時間標準光暴露の暴露サイクルでサンプルを乾燥暴露し、そして暴露させたサンプルを、グレード評価パターン、例えば、ブルースケールの耐光堅牢度等級 = 6 (グレースケールに従う等級 3におよそ相当する) と、または直接に着色剤の耐光堅牢度値または耐光堅牢度等級の等級 6 のブルースケールパターンと比較することによって求めることができる。2 暴露サイクルの後だけで、ブルースケールに従う等級6に相当する耐光堅牢度値を達成するならば、パターンを、耐光堅牢度等級 = 7を有すると評価し；4 暴露サイクルの後だけで、この点に達するならば、パターンに、耐光堅牢度等級8 を割り当てる、および下記の表1に表す通りに、同じようにする。

【0038】

10

20

30

40

【表1】

表1

暴露サイクル	暴露時間	耐光堅牢度等級
	Ci 35 A	
1	100 時間	1-6
2	200 時間	7
4	400 時間	8
8	800 時間	9
16	1600 時間	10

10

CASS 試験 (Copper Accelerated Salt Spray Test) を用いた試験規格 ISO 3770に従つて、耐食性を求めることができる。この目的のために、コーティングを施したおよび、比較のために、コーティングしていないアルミニウム部品を、あらかじめ陽極酸化し、着色しましたは着色していないおよび密封しましたは密封しないでおき、部品に、試験規格に従つて、pH 3.1 ~ 3.3 および温度50 +/- 2 の塩化銅-塩化ナトリウム溶液を少なくとも24 時間噴霧した。引き続いて、部品を清浄にしそしてISO 1462に従う評価を施した。ここで、ポリシラザン-塗被サンプルにおいて、腐食欠陥の相当の減少、特に、孔数、亀裂および気泡の発生の減少が、観測されるはずである。

【0039】

下記の例において、部は、重量による部でありそしてパーセンテージは、重量によるパーセンテージであり；温度は、セルシウス度で表し；着色剤は、慣習的な市販形態で採用する。

【0040】

例 1 (参考 A):

100 部中、硫酸16.5 ~ 22 部およびアルミニウム 0.5 ~ 1.5 部を含有する、温度17 ~ 21 の水溶液中で、純アルミニウムの脱脂しおよび脱酸素したシートを、電圧12 ~ 20 ボルトDC、密度1.0 ~ 1.8 A/dm²で、40 ~ 50 分間陽極酸化した。ここで、厚さ約 20 ~ 24 μm の酸化物層が形成された。陽極酸化されたアルミニウムシートを、水ですすぎ洗いした後に、Aluminium Orange G (Clariant, 濃度: 3 g/l) を用いて60 およびpH 5.6で30 分間着色した。

20

30

【0041】

引き続いて、着色シートを水ですすぎ洗いしそしてAnodal SH-1 (Clariant, 濃度: 2 m l/l) を用いて98 °で50 分間緻密化した。

【0042】

例 2 (参考 B):

100 部中、硫酸16.5 ~ 22 部および硫酸アルミニウム 0.5 ~ 1.5 部を含有する、温度17 ~ 21 の水溶液中で、純アルミニウムの脱脂しおよび脱酸素したシートを、電圧12 ~ 20 ボルトDC、密度1.0 ~ 1.8 A/dm²で、30 分間陽極酸化した。ここで、厚さ約 12 ~ 14 μm の酸化物層が形成された。水ですすぎ洗いした後に、陽極酸化されたアルミニウムシートを Aluminium Orange G (Clariant, 濃度: 3 g/l) を用いて60 およびpH 5.6で20 分間着色した。

40

【0043】

引き続いて、着色シートを水ですすぎ洗いしそしてAnodal SH-1 (Clariant, 濃度: 2 m l/l) を用いて100 °で60または30 分間緻密化した。

【0044】

例 3:

例 1と同じようにして、更なるサンプルを調製し、緻密化しそして乾燥した後に、それにポリシラザン層を備えた。このために、着色され、陽極酸化されたアルミニウムシートを、次いで、NL 120 A-20 (登録商標) (Clariant) の溶液中に数秒間浸漬しそして注意深く取り出した。サンプルを短時間排水した後に、120 °で3 時間乾燥させた。

50

【0045】

例 4:

例 1と同じようにして、更なるサンプルを調製し、緻密化しそして乾燥した後に、それにポリシラザン層を備えた。このために、ジブチルエーテル中のナノ粒子状 ZnO 分散液(20 モル%)とジブチルエーテル中のポリシラザン溶液 NL 120 A-20(登録商標)(20 モル%)との比 1:1の混合物を調製した。乾燥され、着色され、陽極酸化されたアルミニウムシートを、次いで、上記混合物中に数秒間浸漬しそして注意深く取り出した。サンプルを短時間排水した後に、110°で3 時間乾燥させた。

【0046】

例 5: (陽極酸化されたAL厚さの減少、PHPS)

例2と同じようにして、更なるサンプルを調製し、緻密化しそして乾燥した後に、それにポリシラザン層を備えた。このために、着色され、陽極酸化されたアルミニウムシートを、次いで、NL 120 A-20(登録商標)(Clariant)の溶液中に数秒間浸漬しそして注意深く取り出した。サンプルを短時間排水した後に、120°で2 時間乾燥させた。

【0047】

例 6:

例2と同じようにして、更なるサンプルを調製し、緻密化しそして乾燥した後に、それにポリシラザン層を備えた。このために、ジブチルエーテル中のナノ粒子状 ZnO 分散液(20 モル%)とジブチルエーテル中のポリシラザン溶液 NL 120 A-20(登録商標)(20 モル%)との比 1:1の混合物を調製した。乾燥され、着色され、陽極酸化されたアルミニウムシートを、次いで、上記混合物中に数秒間浸漬しそして注意深く取り出した。サンプルを短時間排水した後に、110°で3 時間乾燥させた。

【0048】

例 7:

例2と同じようにして、更なるサンプルを調製し、緻密化しそして乾燥した後に、それにポリシラザン層を備えた。このために、着色され、陽極酸化されたアルミニウムシートを、次いで、NP 110-10(登録商標)(Clariant)の溶液中に数秒間浸漬しそして注意深く取り出した。サンプルを短時間排水した後に、100°で3 時間乾燥させた。

【0049】

【表 2】

例	陽極酸化された AL厚さ(μm)	系	腐食試験	耐光堅牢度, 100時間 (Atlas CI35)
B1(参考A)	20-24	無し		3
B2(参考B)	12-14	無し		2
B3	20-24	NL-120 A-20		>6
B4	20-24	NL-120 A-20/ZnO		>6
B5	12-14	NL-120 A-20		>6
B6	12-14	NL-120 A-20/ZnO		>6
B7	12-14	NP-120 A-20		>6

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2006/009907
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25D11/24 C09D183/16		
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) C25D C09D C08J C08L C23C		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 936 288 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 18 August 1999 (1999-08-18) page 1, paragraph 2 page 2, paragraph 8 page 3, paragraphs 14,15,19 page 5, paragraphs 31,33,35,37 – page 10, paragraph 44 claims 1,5 ----- JP 2001 172795 A (ULVAC KYUSHU CORP) 26 June 2001 (2001-06-26) abstract -----	1-7
Y		1-7 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
16 July 2007	26/07/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. Box 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gault, Nathalie	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/009907

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/085374 A (CLARIANT INT LTD [CH]; BRAND STEFAN [DE]; DIERDORF ANDREAS [DE]; LIEBE) 15 September 2005 (2005-09-15) page 1, lines 11-27 page 2, paragraphs 4,5 page 3, line 20 – page 4, line 6 page 5, line 27 – page 6, line 20 page 6, line 32 – page 7, line 10 examples 2,6 claims 1,2,8-12 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/009907

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0936288	A	18-08-1999	AU 1002799 A CA 2258370 A1 JP 11256394 A	29-07-1999 07-07-1999 21-09-1999
JP 2001172795	A	26-06-2001	NONE	
WO 2005085374	A	15-09-2005	AR 047919 A1 AU 2005219519 A1 CA 2558512 A1 DE 102004011212 A1 EP 1723209 A1 KR 20060134098 A	01-03-2006 15-09-2005 15-09-2005 29-09-2005 22-11-2006 27-12-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/009907
A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25D11/24 C09D183/16		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) C25D C09D C08J C08L C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 936 288 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 18. August 1999 (1999-08-18) Seite 1, Absatz 2 Seite 2, Absatz 8 Seite 3, Absätze 14,15,19 Seite 5, Absätze 31,33,35,37 – Seite 10, Absatz 44 Ansprüche 1,5	1-7
Y	JP 2001 172795 A (ULVAC KYUSHU CORP) 26. Juni 2001 (2001-06-26) Zusammenfassung	1-7 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
*T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
16. Juli 2007	26/07/2007	
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) 340-5016	Bevollmächtigter Bediensteter Gault, Nathalie	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/009907

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/085374 A (CLARIANT INT LTD [CH]; BRAND STEFAN [DE]; DIERDORF ANDREAS [DE]; LIEBE) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 1, Zeilen 11-27 Seite 2, Absätze 4,5 Seite 3, Zeile 20 – Seite 4, Zeile 6 Seite 5, Zeile 27 – Seite 6, Zeile 20 Seite 6, Zeile 32 – Seite 7, Zeile 10 Beispiele 2,6 Ansprüche 1,2,8-12 _____	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/009907
--

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0936288 A	18-08-1999	AU 1002799 A CA 2258370 A1 JP 11256394 A	29-07-1999 07-07-1999 21-09-1999
JP 2001172795 A	26-06-2001	KEINE	
WO 2005085374 A	15-09-2005	AR 047919 A1 AU 2005219519 A1 CA 2558512 A1 DE 102004011212 A1 EP 1723209 A1 KR 20060134098 A	01-03-2006 15-09-2005 15-09-2005 29-09-2005 22-11-2006 27-12-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ディードルフ・アンドレアス
ドイツ連邦共和国、65719 ホフハイム、ウージンガー・ストラーセ、16エフ

(72)発明者 リーベ・フーベルト
ドイツ連邦共和国、65207 ヴィースバーデン、オーデンヴァルトブリック、52

(72)発明者 オステロト・フランク
ドイツ連邦共和国、65835 リーダーバッハ、ヘキスター・ストラーセ、18

(72)発明者 アイヒ・オリヴァー
スイス連邦、4057 バーゼル、マルクグレーフェラーストラーセ、60

(72)発明者 ジョゼホヴィツ・マーク
アメリカ合衆国、ノースカロライナ州 28105、マシューズ、オクスピウ・コート、3411