

(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
3. Mai 2007 (03.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/048513 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 11/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/009907

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2006 (13.10.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 051 755.2
27. Oktober 2005 (27.10.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH];
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAND, Stefan**
[DE/DE]; Bahnhofstrasse 28, 69493 Hirschberg-Leuter-
shausen (DE). **DIERDORF, Andreas** [DE/DE]; Usinger
Strasse 16 F, 65719 Hofheim (DE). **LIEBE, Hubert**
[DE/DE]; Odenwaldblick 52, 65207 Wiesbaden (DE).
OSTEROD, Frank [DE/DE]; Höchster Strasse 18, 65835
Liederbach (DE). **EICH, Oliver** [DE/CH]; Markgräfel-
erstr. 60, CH-4057 Basel (CH). **JOZEFOWICZ, Mark**
[CA/US]; 3411 Oxbow Court, Matthews, NC 28105 (US).

(74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(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, 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.

(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, IS, IT, LT, LU, LV, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE CORROSION RESISTANCE AND LIGHTFASTNESS OF PAINTED
ALUMINUM OXIDE LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT UND LICHTTECHTHEIT
VON GEFÄRBTEN ALUMINIUMOXIDSCHICHTEN

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing corrosion-resistant, painted oxide layers on aluminum or aluminum alloys.
According to said method, a polysilazane solution is applied to a dry oxide layer that is painted with a water-soluble, anionic color,
and the coating is then hardened at a temperature ranging from 40 to 150°C.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigen, gefärbten Oxidschichten auf Aluminium oder Alu-
miniumlegierungen, wobei auf eine trockene, mit einem wasserlöslichen, anionischen Farbstoff gefärbte Oxidschicht eine Polysi-
lazanlösung aufgebracht und die Beschichtung anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C ausgehärtet wird.

WO 2007/048513 A2

Beschreibung

Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und Lichtehtheit von gefärbten Aluminiumoxidschichten

5

Gebilde, Gegenstände oder Teile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die mit einer schützenden Oxidschicht versehen sind, insbesondere einer auf galvanischem Wege durch Anodisierung erzeugten Oxidschicht, werden heutzutage vermehrt im Ingenieur- und Bauwesen verwendet, z.B. als Bestandteil
10 oder/und zur Verzierung von Gebäuden, Transport- oder Verkehrsmitteln, oder für Gebrauchs- oder Kunstgegenstände. Zur ästhetischen Gestaltung solcher Gebilde, Gegenstände oder Teile werden diese, bzw. ihre Oxidschichten, gerne gefärbt. Es ist daher erwünscht, dass die gefärbten Schichten über hohe Korrosions- und Lichtbeständigkeiten verfügen und ihre farbige Gestaltung
15 möglichst lange beibehalten.

Hierbei wird die schützende Oxidschicht vielfach durch Anodisierung erzeugt. Je nach Einsatzzweck des gewünschten Bauteils sind verschiedene Anodisierungsbedingungen bekannt. Alle Verfahren haben jedoch gemeinsam, dass
20 eine Mindestschichtdicke an Aluminiumoxid erforderlich ist, um einen entsprechenden Korrosionsschutz zu gewährleisten. Eine mindere Qualität bzgl. des Korrosionsschutzes hat neben der Zerstörung der Oberfläche auch den Nachteil, dass die Aluminiumoberfläche für dekorative Zwecke unbrauchbar wird, da eine optische Beeinträchtigung immer die Folge eines solchen unerwünschten
25 Prozesses ist. Solche Prozesse treten neben der natürlichen Korrosion insbesondere dann auf, wenn chemisch aggressive Substanzen an die Oberfläche gelangen. Dies gilt für gefärbte und ungefärbte Oberflächen gleichermaßen.

Für das anorganische, organische und elektrolytische Färben dieser
30 Oxidschichten auf Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen sind Farbstoffe verschiedener Nuancen bekannt, und die damit gefärbten Oxidschichten können auf an sich übliche Weise verdichtet werden, z.B. mit heißem Wasser. Die jeweils erhältlichen Färbungen können allerdings stark unterschiedliche Licht- und

- Korrosionsechtheiten aufweisen, besonders nach längerer Sonnenbelichtung oder Exposition mit aggressiven Substanzen, so dass oftmals eine unerwünschte Beeinträchtigung oder sogar Verschlechterung der Oberflächenqualität und insbesondere des Farbeindrucks eintreten kann. Insbesondere sind helle
- 5 Farbtönen vieler Farbstoffe nicht ausreichend lichtstabil.

- Es ist also erwünscht, eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit in Kombination mit Färbungen besserer Lichtechnheiten zu erzielen und auch die Lichtechntheit verschiedener Färbungen auf ein insgesamt höheres Niveau zu bringen, d.h. z.B.
- 10 Färbungen mit Farbstoffen, die an sich schwächere Lichtechnheiten erbringen, bezüglich Lichtechntheit auf das Niveau von solchen Färbungen zu bringen, die mit Farbstoffen erhältlich sind, welche an sich sehr hohe Lichtechnheiten ergeben. Dies gilt insbesondere für helle Farbtönen. Durch die Verdichtung mit bestimmten Verdichtungsmitteln, z.B. auf Nickelbasis bei Raumtemperatur mit
- 15 anschließendem Hot-Dip, kann in einigen Fällen eine bestimmte Verbesserung der Lichtechntheit erzielt werden, welche aber in vielen Fällen noch ungenügend ist, besonders für Gegenstände, die für die Außenarchitektur bestimmt sind, also für sehr lange Zeit der Sonnenbestrahlung ausgesetzt sind.
- 20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig verbesserter Lichtechntheit der gefärbten Schichten erhalten werden kann, wenn die gefärbten Aluminiumoxidschichten mit einem anorganischen Lack auf Polysilazanbasis beschichtet werden. Auf diese Weise ist es möglich die Aluminiumoxidschichtdicke bzw. die Farbstoffmenge in
- 25 dieser Schicht zu reduzieren, ohne dass es zu Beeinträchtigungen der Qualität der Schichten kommt.

- Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigen, gefärbten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminium-
- 30 legierungen, wobei auf eine trockene, mit einem wasserlöslichen, anionischen Farbstoff gefärbte Oxidschicht eine Polysilazanolösung aufgebracht und die Beschichtung anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C ausgehärtet wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich gefärbte

Aluminiumoxidschichten mit guter Korrosionsbeständigkeit zu erzeugen, die sich gleichzeitig durch eine hohe Licht- und UV-Beständigkeit auszeichnen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Oxidschichten im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren reduziert werden können, ohne dass es zu einer Qualitätsminderung kommt. Ohne die Polysilazanbehandlung wären diese reduzierten Schichtdicken, des anodisierten, gefärbten Aluminiums nicht von ausreichender Beständigkeit gegenüber UV Strahlung und korrosivem Angriff. Auch können durch diese Art der Behandlung weniger UV stabile, bisher nicht für die den Außeneinsatz geeignete Farbstoffe bzw. Farbstoffsysteme zum Einsatz kommen. Insbesondere ist es durch diese Verfahrensweise möglich die Palette der Farbnuancen eines Farbstoffes zu erweitern. Helle Nuancen die nach den bekannten Verfahren appliziert werden zeigen vielfach eine nicht ausreichende Lichtechtheit. Somit kommt es bei dem hier beschriebenen Verfahren insbesondere bei dünn eloxierten, kurz eingefärbten Proben, die somit eine helle Farbnuance aufzeigen, zu einer Verbesserung der Lichtechtheit. Gleichzeitig wird auch der Korrosionsschutz verbessert.

Die gefärbten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen werden durch Eintauchen der anodisch erzeugten, porösen Aluminiumoxidschicht in eine wässrige Lösung von Farbstoffen und anschließendes Verdichten der gefärbten Schichten erzeugt.

Als Farbstoffe können allgemein solche eingesetzt werden, welche für das Färben von anodisch erzeugten Aluminiumoxidschichten bekannt sind oder dafür verwendbar sind. Des Weiteren und insbesondere sind nun auch solche Farbstoffe einsetzbar, die nur über eine schwache oder reduzierte Lichtechtheit verfügen und somit bisher nicht für einen Außeneinsatz im Architekturbereich eingesetzt werden konnten.

Insbesondere sind nun auch Farbstoffe und Farbnuancen einsetzbar, die bei einer herkömmlichen Färbung von eloxiertem Aluminium eine Lichtechtheit von maximal 4 aufweisen, da mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Erhöhung um mindestens 3 Lichtechtheitsnoten (nach ISO-Vorschrift Nr. 2335) der gefärbten Schichten erzielt wird.

Die anionischen Farbstoffe oder Metallsalze können in Form der freien Säuren oder vorzugsweise in Form von wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Salzen vorliegen, z.B. als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumsalze. Es handelt sich um das Verfahren der adsorptiven Färbung. Dieses Verfahren kann

5 durch verschiedene Arten der Oberflächenbehandlung (Sprühen, Bestreichen oder Tauchen) mit den Lösungen dieser Farbstoffe durchgeführt werden. Auch lassen sich Druckpasten mit diesen Farbstoffen herstellen, die dann nach dem Siebdruckverfahren oder Ink-Jet-Verfahren aufgebracht werden.

- 10 Weiterhin können die Aluminiumoxidschichten, die durch anodische Oxidation erzeugt wurden, auch durch Metallsalze nach dem Prinzip des elektrolytischen Färbeprozess hergestellt werden. Hierbei wird die anodisierte Aluminiumoberfläche nach der Anodisation in einem Metallsalzbad durch Anbringen einer elektrischen Wechselspannung gefärbt. Als Beispiel dient das
- 15 Sandocolor- oder Colinal-Verfahren.

Eine weitere Möglichkeit ist das Kombinationsfärbungs-Verfahren, wobei zuerst nach dem oben geschilderten Verfahren mittels Metallsalzlösung eine elektrolytisch gefärbte Oxidschicht erzeugt wird. In einem zweiten Schritt wird

20 diese elektrolytische Färbung in einem Farbbad aus gelösten organischen Farbstoffen oder einer Metallsalzlösung eingefärbt. Als Beispiel dient das Sandalor-Verfahren.

Diese Applikation betrifft auch Färbungen auf anodisierten Aluminiumoberflächen,

25 die nach dem Prinzip der Farbanodisierung oder Hartanodisierung eingefärbt wurden. Hierbei handelt sich um ein Verfahren bei dem farbgebende Substanzen in Anodisationsbecken vorhanden sind und diese Substanzen während der anodischen Oxidation in die Aluminiumoxidschicht eingebaut werden. Ein Beispiel ist das Permalux-Verfahren oder das Huwyler-Verfahren.

30

Die zu färbenden Oxidschichten sind üblicherweise künstlich erzeugte Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

Als Aluminiumlegierungen kommen vornehmlich solche in Betracht, in welchen der Aluminiumanteil überwiegt, vor allem Legierungen mit Magnesium, Silicium, Zink und/oder Kupfer, z.B. Al/Mg, Al/Si, Al/Mg/Si, Al/Zn/Mg, Al/Cu/Mg und Al/Zn/Mg/Cu, vorzugsweise solche, in welchen der Aluminiumgehalt mindestens
5 90 Gewichtsprozent ausmacht; der Magnesiumgehalt beträgt vorzugsweise ≤ 6 Gewichtsprozent; der Siliciumgehalt beträgt vorzugsweise ≤ 6 Gewichtsprozent; der Zinkgehalt beträgt vorzugsweise ≤ 10 Gewichtsprozent; der Kupfergehalt beträgt vorteilhaft ≤ 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise $\leq 0,2$ Gewichtsprozent.

10

Die auf dem metallischen Aluminium oder auf den Aluminiumlegierungen gebildeten Oxidschichten können durch chemische Oxidation oder vorzugsweise auf galvanischem Wege durch anodische Oxidation erzeugt worden sein. Der Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens liegt in der Möglichkeit dünne
15 Oxidschichten verwenden zu können. Die bisherig beschriebenen Verfahren zeigen bei diesen dünnen Oxidschichten nur eine mangelnde Stabilität gegenüber einem korrosiven Angriff und geringe Lichteinheit der gefärbten Oberflächen, insbesondere bei hellen Farbnuancen. Die anodische Oxidation des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierung zur Passivierung und Bildung einer porösen Schicht,
20 kann nach bekannten Methoden erfolgen, unter Verwendung von Gleichstrom und/oder Wechselstrom, und unter Verwendung jeweils geeigneter Elektrolytbäder, z.B. unter Zusatz von Schwefelsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Zitronensäure oder Kombinationen von Oxalsäure und Chromsäure oder Schwefelsäure und Oxalsäure. Solche Anodisierverfahren sind in der Technik
25 bekannt, z.B. das GS-Verfahren (Gleichstrom; Schwefelsäure), das GSX-Verfahren (Gleichstrom; Schwefelsäure mit Zusatz von Oxalsäure), das GX-Verfahren (Gleichstrom; Oxalsäure), das GX-Verfahren unter Zusatz von Chromsäure, das WX-Verfahren (Wechselstrom; Oxalsäure), das WX-GX-Verfahren (Oxalsäure; erst Wechselstrom dann Gleichstrom), das WS-Verfahren
30 (Wechselstrom; Schwefelsäure) und das Chromsäureverfahren (Gleichstrom; Chromsäure). Die Stromspannungen liegen z.B. im Bereich von 5 bis 80 Volt, vorzugsweise 8 bis 50 Volt; die Temperaturen liegen z.B. im Bereich von 0 bis 50°C; die Stromdichte an der Anode liegt z.B. im Bereich von 0,3 bis 5 A/dm²,

vorzugsweise 0,5 bis 4 A/dm², wobei im allgemeinen Stromdichten 1-2 A/dm² bereits geeignet sind, um eine poröse Oxidschicht zu erzeugen; bei höheren Spannungen und Stromdichten, z.B. im Bereich von 100 bis 150 Volt und ≥ 2 A/dm², besonders 2 bis 3 A/dm², und bei Temperaturen bis 20°C können besonders harte und feinporige Oxidschichten erzeugt werden, z.B. nach dem "Ematal" Verfahren mit Oxalsäure in Gegenwart von Titanium- und Zirkoniumsalzen. Bei der Herstellung von Oxidschichten, die anschließend elektrolytisch oder direkt mit einem Farbstoff adsorptiv eingefärbt werden, liegt nach einer bevorzugten und in der Praxis an sich üblichen Verfahrensweise die Stromspannung im Bereich von 12 bis 25 Volt; die Stromdichte beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 2 A/dm². Diese Anodisierverfahren sind in der Technik allgemein bekannt und in der Fachliteratur auch ausführlich beschrieben, z.B. in Ullmann's "Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Band 12, Seiten 196 bis 198, oder in den Sandoz-Broschüren "Sanodal®" (Sandoz AG, Basel, Schweiz, Publikations-No. 9083.00.89) oder "Ratgeber für das Adsorptive Färben von Anodisiertem Aluminium" (Sandoz, Publikations-No. 9122.00.80).

Die Schichtdicke der porösen Oxidschicht liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 25 µm, vorzugsweise 8 bis 15 µm. Wenn das anodisierte Aluminium oder die anodisierte Aluminiumlegierung vor dem Färben für eine kurze Zeit (z.B. 1 Woche oder weniger) gelagert worden ist, ist es von Vorteil, das Substrat vor dem Färben zu benetzen und/oder zu aktivieren, z.B. durch eine Behandlung mit einer nicht-reduzierenden, wässrigen Mineralsäure, z.B. mit Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure.

25

Das Färben erfolgt zweckmäßig bei Temperaturen 15 - 98°C, bzw. vorteilhafter bei Temperaturen zwischen 18 bis 70°C besonders bevorzugt 20 bis 60°C. Der pH der Färbeflotte liegt beispielsweise im schwach sauren bis schwach basischen Bereich, beispielsweise im pH-Bereich von 3 bis 8, wobei schwach saure bis nahezu neutrale Bedingungen bevorzugt sind, insbesondere im pH-Bereich von 3 bis 7. Die Farbstoffkonzentration und die Färbedauer können je nach Substrat und gewünschtem färberischen Effekt sehr stark variieren. Es eignen sich beispielsweise Farbstoffkonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 50 g/l, vorteilhaft

0,05 bis 30 g/l, insbesondere 0,1 bis 10 g/l. Die Färbedauer kann beispielsweise im Bereich von 10 Sekunden bis 1.5 Stunde, vorteilhaft 1 bis 90 Minuten, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten liegen.

- 5 Die so erhaltenen Färbungen können nun verdichtet werden oder direkt der Beschichtungsprozedur unterworfen werden. Vor dem Verdichten werden die Färbungen vorteilhaft mit Wasser gespült.

- Die Verdichtung kann mittels aller literaturbekannter Prozeduren und
- 10 Verdichtungsmittel durchgeführt werden. Vorteilhaft sind: Dampfverdichtung, Heißwasserverdichtung mit und ohne Belagsverhinderer, Mid-Temperature Sealing mit Zusatzmitteln (Belagsverhinderer) und/oder Metallsalzen, Nickel-Heißverdichtung oder Kaltverdichtung mit und ohne anschließender Heißwasserbehandlung.
- 15 Bei der Dampfverdichtung werden die Aluminiumteile in ein mit Wasserdampf gefülltes Behältnis eingebracht, wobei die Druckverhältnisse definiert sind. Eine Vorbehandlung mittels Metallsalze kann außerdem durchgeführt werden.

- Bei der Heißverdichtung werden z. B. die Aluminiumteile in heißem Wasser mit
- 20 Zusatz von Additiven zur Belagsverhinderung (Anodal SH-1) bei einer Temperatur von 96 – 100°C verdichtet.

Bei Mid-Temperatur Verdichtungsmethode wird z.B. in Wasser bei Temperaturen zwischen 70 und 90°C und unter Zusatz von verdichtungsbeschleunigenden und/oder belagsverhindernden Additiven gesealt.

- 25 Bei der Kaltverdichtung kommen z. B. wässrige Lösung von Nickelacetat, Nickelfluorid, einem Alkalimetallfluorid (vorteilhaft Natriumfluorid), Ammoniumfluorid, Verdichtungshilfsstoffe, Metallsalze (z.B. Kobaltverbindungen) und/oder Hilfsstoffe wie z. B. anionischen Tenside zum Einsatz. Die wässrigen
- 30 Lösungen solcher Gemische werden bei Raumtemperatur oder bis zu 30 °C zum Verdichten eingesetzt.

Weiterhin können auch Kombinationen der oben angesprochenen Verfahren eingesetzt werden, um z.B. die Oberflächenqualität zu verbessern. Unter anderem kann z.B. bei 70°C in einer Nickelacetat- und ein anionisches Tensid enthaltenden wässrigen Lösung (Nickel-Heißsealing; Sealsalz ASL) ein Vor-Sealing gestartet werden. Eine andere Möglichkeit für dieses Vorsealing ist der Einsatz eines Kaltsealings. Dieses Vorsealing wird anschließend durch einen Heiss-Dip in heißem Wasser ohne oder mit einem Zusatz eines Belagsverhinderers für Heißwasserverdichtung (Anodal SH-1) oder eines Hilfsmittels für das Mid-Temperature-Sealing (Anodal SH-2) abgeschlossen (Zwei-Stufen-Verdichtung).

10

Im Anschluss an diese Verdichtung wird das verdichtete anodisierte Aluminium getrocknet. Hier können einfache Wischtechniken oder auch Heißluftgebläse bis zu einem Temperaturbereich von 110°C zum Einsatz kommen. Andere Trockenverfahren sind hier ebenso möglich. Auch eine Trocknung an der Luft wird durchgeführt.

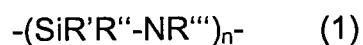
15

Im Anschluss an das Verdichten erfolgt die Beschichtung mit einer Polysilazanlösung. Diese Beschichtung kann auch auf die ungesaalte Aluminiumoberfläche nach der Anodisation nach den Farbgebungsverfahren aufgebracht werden.

20

Erfindungsgemäß verwendet werden zur Beschichtung Polysilazanlösungen enthaltend ein Lösemittel, einen Katalysator und ein Polysilazan oder eine Mischung von Polysilazanen der allgemeinen Formel 1

25



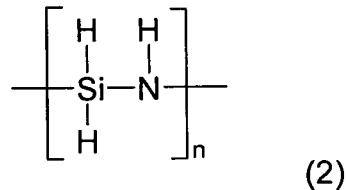
Hierbei sind R', R'', R''' gleich oder unterschiedlich und stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest., wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.

30

Besonders geeignet sind dabei solche Polysilazane, in denen R', R'', R'''

unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, Vinyl oder 3-(Triethoxysilyl)propyl, 3-(Trimethoxysilylpropyl) stehen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Perhydropolysilazane der Formel 2 für die erfindungsgemäße Beschichtung verwendet.



- Erfindungsgemäß einsetzbare Polysilazane bzw. Polysilazanlösungen werden z.B.
10 in PCT/EP 2005/011 425 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Weiterer Bestandteil der Polysilazanlösung können Additive, die z.B. Viskosität der Formulierung, Untergrundbenetzung, Filmbildung oder das Ablüftverhalten beeinflussen sowie gegebenenfalls anorganische Nanopartikel wie beispielsweise
15 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Al_2O_3 sein. Auch können UV Stabilisatoren wie z.B. HALS. Verbindungen zum Einsatz kommen.

- Die Härtung der Polysilazanbeschichtung erfolgt vorzugsweise bei einer Ofentemperatur von 40 bis 150°C, bevorzugt 50 bis 120°C, besonders bevorzugt 60 bis 110°C. Die Trocknungsdauer beträgt üblicherweise 10 min bis 12 h,
20 abhängig von der Schichtdicke.

Außer der Härtung durch konventionelle Trocknung ist auch die Verwendung von Trocknungsstrahlern basierend auf UV-, IR- oder NIR-Technologie möglich.

- Die so applizierten, ausgehärteten Polysilazanbeschichtungen haben eine
25 Schichtstärke von 1 bis 10 μm , insbesondere von 2 bis 5 μm .

- Über das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich die Lichteinheit und Korrosionsbeständigkeit der gefärbten Oberflächen beträchtlich zu verbessern, was insbesondere bei hellen Nuancen oder Farbstoffen mit geringer Lichteinheit
30 zu beobachten ist.

Beispiele:

Die Lichtechtheit kann nach ISO-Vorschriften bestimmt werden, z.B. nach der ISO-Vorschrift Nr. 2135-1984 durch Trockenbelichten einer Probe in

- 5 Belichtungszyklen von je 100 Stunden Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter 65 WRC, der mit einer Xenonbogenlampe versehen ist, oder nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) durch Trockenbelichten einer Probe in Belichtungszyklen von je 100 Stunden Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A, der mit einer Xenonbogenlampe versehen ist, und
- 10 Vergleich der belichteten Proben mit einem Benotungsmuster z.B. der Lichtechtheitsnote = 6 des Blaumaßstabes (entsprechend ca. der Note 3 nach Graumaßstab), oder direkt mit der Blaumaßstabvorlage der Note 6 der Lichtechtheitswert bzw. die Lichtechtheitsnote eines Farbstoffes ermittelt. Wenn ein Lichtechtheitswert entsprechend der Note 6 gemäß Blaumaßstab erst nach 2
- 15 Belichtungszyklen erreicht wird, wird das Muster als mit einer Lichtechtheitsnote = 7 bewertet; wenn dieser Punkt erst nach 4 Zyklen erreicht wird, wird dem Muster eine Echtheitsnote von 8 zugeteilt, und so weiter, wie in der folgenden Tabelle 1 dargelegt.

20 Tabelle 1

| Belichtungszyklus | Belichtungszeit | Lichtechtheitsnote |
|-------------------|-----------------|--------------------|
| | Ci 35 A | |
| 1 | 100 Stunden | 1-6 |
| 2 | 200 Stunden | 7 |
| 4 | 400 Stunden | 8 |
| 8 | 800 Stunden | 9 |
| 16 | 1600 Stunden | 10 |

- 25 Die Korrosionsbeständigkeit kann nach der Prüfnorm ISO 3770 mittels CASS-Test (Copper Accelerated Salt Spray Test) ermittelt werden. Hierzu werden die beschichteten und zum Vergleich die unbeschichteten Aluminiumteile, die zuvor

anodisiert, gefärbt oder ungefärbt und gesealt oder ungesalt wurden, nach der Prüfnorm mit einer Kupferchlorid-Natriumchlorid Lösung bei pH 3,1-3,3 und einer Temperatur von 50 +/- 2°C für mindestens 24 h besprüht. Anschließend werden die Teile gereinigt und einer Bewertung nach ISO 1462 unterzogen. Es ist hierbei bei den polysilazanbeschichteten Proben eine erhebliche Abnahme der Korrosionsfehler zu beobachten, insbesondere eine Verringerung der Lochzahl, Riss- und Blasenbildung.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; die Farbstoffe sind in handelsüblicher Form eingesetzt.

Beispiel 1 (Referenz A):

Ein entfettetes und desoxidiertes Blech aus Reinaluminium wird in einer wässrigen Lösung, die in 100 Teilen 16,5-22 Teile Schwefelsäure und 0,5-1,5 Teile Aluminium enthält, bei einer Temperatur von 17 bis 21°C, bei einer Spannung von 12 bis 20 Volt mit Gleichstrom, einer Dichte von 1,0-1,8 A/dm², während 40 bis 50 Minuten anodisch oxidiert. Dabei wird eine Oxidschicht von ca. 20 bis 24 µm Dicke gebildet. Nach dem Spülen mit Wasser, färbt man das anodisierte Aluminiumblech für 30 Minuten bei 60°C und einem pH Wert von 5.6 mit Aluminium Orange G (Clariant, Konzentration: 3 g/l).

Im Anschluss wird das gefärbte Blech mit Wasser gespült und mit Anodal SH-1 (Clariant, Konzentration: 2 ml/l) bei 98° für 50 min verdichtet.

Beispiel 2 (Referenz B)

Ein entfettetes und desoxidiertes Blech aus Reinaluminium wird in einer wässrigen Lösung, die in 100 Teilen 16,5-22 Teile Schwefelsäure und 0,5-1,5 Teile Aluminiumsulfat enthält, bei einer Temperatur von 17 bis 21°C, bei einer Spannung von 12 bis 20 Volt mit Gleichstrom, einer Dichte von 1.0-1,8 A/dm², während 30 Minuten anodisch oxidiert. Dabei wird eine Oxidschicht von ca. 12-14 µm Dicke gebildet. Nach dem Spülen mit Wasser, färbt man das anodisierte

Aluminiumblech für 20 Minuten bei 60°C und einem pH Wert von 5, 6 mit Aluminium Orange G (Clariant, Konzentration: 3 g/l).

Im Anschluss wird das gefärbte Blech mit Wasser gespült und mit Anodal SH-1 (Clariant, Konzentration: 2 ml/l) bei 100°C für 60 bzw. 30 min. verdichtet.

5

Beispiel 3:

Es wird analog Beispiel 1 eine weitere Probe hergestellt, die nach der Verdichtung und Trocknung mit einer Polysilazanschicht versehen wird. Hierzu wird das gefärbte, anodisierte Aluminiumblech nun für einige Sekunden in eine Lösung aus
10 NL 120 A-20® (Clariant) eingetaucht und vorsichtig herausgezogen. Nach kurzem Abtropfen wird die Probe bei 120°C für 3 h getrocknet.

Beispiel 4:

Es wird analog Beispiel 1 eine weitere Probe hergestellt, die nach der Verdichtung
15 und Trocknung mit einer Polysilazanschicht versehen wird. Hierzu wird eine Mischung aus einer nanoteiligen ZnO Dispersion (20 mol%) in Dibutylether und einer Polysilazanlösung NL 120 A-20® (20 mol%) in Dibutylether im Verhältnis 1:1 hergestellt. Das getrocknete, gefärbte, anodisierte Aluminiumblech wird nun für einige Sekunden in obige Mischung eingetaucht und vorsichtig herausgezogen.
20 Nach kurzem Abtropfen wird die Probe bei 110°C für 3 Stunden getrocknet.

Beispiel 5: (reduzierte Eloxalstärke, PHPS)

Es wird analog Beispiel 2 eine weitere Probe hergestellt, die nach der Verdichtung und Trocknung mit einer Polysilazanschicht versehen wird. Hierzu wird das
25 gefärbte, anodisierte Aluminiumblech nun für einige Sekunden in eine Lösung aus NL 120 A-20 (Clariant) eingetaucht und vorsichtig herausgezogen. Nach kurzem abtropfen wird die Probe bei 120°C für 2 h getrocknet.

Beispiel 6:

30 Es wird analog Beispiel 2 eine weitere Probe hergestellt, die nach der Verdichtung und Trocknung mit einer Polysilazanschicht versehen wird. Hierzu wird eine Mischung aus einer nanoteiligen ZnO Dispersion (20 mol%) in Dibutylether und einer Polysilazanlösung NL 120 A-20® (20 mol%) in Dibutylether im Verhältnis 1:1

hergestellt. Das getrocknete, gefärbte, anodisierte Aluminiumblech wird nun für einige Sekunden in obige Mischung eingetaucht und vorsichtig herausgezogen. Nach kurzem abtropfen wird die Probe bei 110°C für 3 Stunden getrocknet.

Beispiel 7:

- 5 Es wird analog Beispiel 2 eine weitere Probe hergestellt, die nach der Verdichtung und Trocknung mit einer Polysilazanschicht versehen wird. Hierzu wird das gefärbte, anodisierte Aluminiumblech nun für einige Sekunden in eine Lösung aus NP 110-10® (Clariant) eingetaucht und vorsichtig herausgezogen. Nach kurzem abtropfen wird die Probe bei 100°C für 3 h getrocknet.

10

| Beispiel | Eloxalstärke (µm) | System | Korrosionstest | Lichteinheit ,100 h (Atlas CI35) |
|--------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| B 1 (Ref. A) | 20-24 | ohne | | 3 |
| B 2 (Ref. B) | 12-14 | ohne | | 2 |
| 15 B 3 | 20-24 | NL-120 A-20 | | >6 |
| B 4 | 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 |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigen, gefärbten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet dass, auf eine trockene, mit einem wasserlöslichen, anionischen Farbstoff gefärbte Oxidschicht eine Polysilazanlösung aufgebracht und die Beschichtung anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C ausgehärtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Beschichten eine Polysilazanlösung enthaltend ein Lösemittel, einen Katalysator und ein Polysilazan oder eine Mischung von Polysilazanen der allgemeinen Formel 1



verwendet wird,

- wobei R', R'', R''' gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Vinyl oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht eine Dicke im Bereich von 5 bis 30 µm hat.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysilazanbeschichtung nach dem Aushärten eine Schichtdicke von 1 bis 10 µm aufweist.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht durch Anodisation erzeugt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysilazanlösung Additive zur Beeinflussung der Viskosität der Formulierung, der Untergrundbenetzung, der Filmbildung oder des Ablüftverhaltens sowie gegebenenfalls anorganische Nanopartikel und/oder UV-Stabilisatoren enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Farbstoff, der eine Lichtechtheit von maximal 4 hat, eine Verbesserung der Lichtechtheit um mindestens 3 Lichtechtheitsnoten erzielt wird (gemessen nach ISO-Vorschrift Nr. 2135-1984).