



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 277 851 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **C23C 18/04**, C23C 18/12,
B05D 5/06

(21) Anmeldenummer: **02015767.3**

(22) Anmeldetag: **15.07.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **16.07.2001 DE 10134473**

(71) Anmelder:
• **Fraunhofer-Gesellschaft zur
Förderung der angewandten Forschung e.V.
80636 München (DE)**
• **FEW Chemicals GmbH
06766 Wolfen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Berg, Siegfried, Dr.
75203 Königsbach-Stein (DE)**
• **Bloch, Thomas, Dipl.-Ing.
74232 Abstatt (DE)**
• **Auer, Friedrich, Dr.
04509 Delitzsch (DE)**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner GbR
Mozartstrasse 17
80336 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Beschichtung passivierter metallischer Oberflächen von Bauteilen sowie
derart beschichtetes Bauteil**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das sich
eignet, auf Metalloberflächen, insbesondere Chro-
moberflächen, insbesondere von Sanitär- und Küchen-
armaturen, eine dauerhaft haftende, stabile, Schmutz
und Wasser abweisende Beschichtung aufzubringen,

sowie die solchermaßen beschichteten Bauteile. Das
Verfahren beruht darauf, dass die Oberfläche zunächst
chemisch und/oder physikalisch aktiviert und dann mit-
tels eines Sols beschichtet wird.

EP 1 277 851 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das sich eignet, auf Metalloberflächen, insbesondere Chromoberflächen, insbesondere von Sanitär- und Küchenarmaturen, eine dauerhaft haftende, stabile, Schmutz und Wasser abweisende Beschichtung aufzubringen, sowie die solchermaßen beschichteten Bauteile.

[0002] Wasserarmaturen im Sanitärbereich sind allgemein täglich im häufigen Gebrauch und befinden sich stets im unmittelbaren Blickfeld des Benutzers. Aus diesen beiden Gründen müssen sie regelmäßig gereinigt werden, da Verschmutzungen der Oberfläche wie Kalkränder, Reste von Schmutz, Creme, Seifen, Zahnpasta, etc., sowie Fingerabdrücke den optischen Eindruck stören. Neben dem erheblichen Arbeitsaufwand geht die regelmäßige Reinigung einher mit der Verwendung umweltbelastender Reinigungsmittel und mechanischer Belastung der Armatoberflächen beim Einsatz abrasiver Reiniger. Der optisch einwandfreie Eindruck einer frisch gereinigten Armatur geht meist bei der ersten anschließenden Benutzung wieder verloren.

[0003] Moderne dekorative Oberflächen (wie z.B. auch im Sanitärbereich) zeichnen sich dadurch aus, daß sie neben den dekorativen Ansprüchen multifunktionelle Schichteigenschaften aufweisen. Zu diesen funktionellen Schichteigenschaften zählt beispielsweise das antiadhäsive Verhalten von Oberflächen. Solche Oberflächen besitzen einen großen Widerstand gegenüber weiterer Bedeckung beispielsweise mit Schmutzpartikeln oder Lacken. Aufgrund des antiadhäsiven Verhaltens dieser Oberflächen besitzen diese Schichten außerdem eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Fingerabdrücken, die während der Produktion, der Montage oder im täglichen Gebrauch von Sanitärarmaturen auftreten können. Da antiadhäsive Oberflächen hydrophobes Verhalten aufweisen, besitzen diese Schichten in der Regel einen höheren Korrosionswiderstand.

[0004] Antiadhäsive, schmutzabweisende Eigenschaften lassen sich beispielsweise durch die Beschichtung einer galvanisch verchromten Oberfläche (z.B. einer Badarmatur) mit einer antiadhäsiven Beschichtung (z. B. einer Sol-Gel-Beschichtung) erzielen. Die Güte dieser Schichtsysteme ist neben den Schichteigenschaften im wesentlichen von der Haftung der Schicht auf der Chromoberfläche abhängig. Da die Chromoberfläche produktionsbedingt in sehr unterschiedlichem bzw. nicht definiertem Zustand vorliegt, ist derzeit kein Verfahren bekannt, das geeignet ist, ein Sol-Gel-System haftfest auf eine Chromoberfläche auftragen zu können.

[0005] Der Schichtaufbau einer galvanisch abgeschiedenen Chromschicht besteht aus einer Kupfergrundschicht, einer Nickelzwischenschicht und einer Chromdeckschicht. Diese Schichten werden nacheinander galvanisch aufgetragen. Ergänzt wird diese Produktionskette durch zahlreiche Aktivierungs- und Spülbehandlungen zwischen den einzelnen Beschichtungs-

schritten. Der durch die Beschichtung erhaltene Oberflächenzustand ist demnach eine Funktion, die sich sowohl aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schichtmaterials, als auch aus der Art der verwendeten Beschichtungschemikalien ergibt.

[0006] Wird eine frisch abgeschiedene Chromoberfläche üblichen Atmosphären ausgesetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Chromschicht eine geschlossene, passivierende Chromoxidschicht von mehreren Atomlagen aus. Diese Oxidschicht verhindert die weitere Oxidation des darunter liegenden Chroms und ist eine der Ursachen für ein schlechteres Benetzungsverhalten gegenüber stark polaren Flüssigkeiten, so daß sich bei weiterer Beschichtung einer Chromoberfläche üblicherweise Probleme bezüglich Benetzung und Haftfestigkeit ergeben. So zeigt Wasser auf einer glatten, galvanisch abgeschiedenen Chromschicht einen Benetzungswinkel von 90°, ein typischer Wert für hydrophobe Oberflächen, die keine Benetzung durch Medien mit polaren Gruppen erlauben.

[0007] Bei der Herstellung von Oberflächen mit schmutzabweisender Wirkung werden derzeit vor allem zwei Konzepte verfolgt:

[0008] Erstens die Aufbringung einer Oberflächenbeschichtung, deren äußerste Oberfläche eine möglichst geringe Oberflächenspannung und damit eine minimale Neigung zum Anhaften von Verschmutzungen aufweist.

[0009] Zweitens die Strukturierung der Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen im Nanometer- und Mikrometerbereich, die zu leichtem Abperlen von Wasser führt, wodurch sich eventuelle Verunreinigungen mittels Wasser entfernen lassen ("Lotuseffekt").

[0010] Das letztgenannte Konzept erlaubt aber aufgrund der Struktur keine glatten, glänzenden Oberflächen, wie sie bei Metallarmaturen seit Jahrzehnten verbreitet sind und vom Kunden erwartet werden. Die beschriebenen Mikrostrukturen sind außerdem mechanisch nicht sehr stabil, wodurch mit einem allmählichen Nachlassen des schmutzabweisenden Effektes zu rechnen ist. Aus diesen Gründen wurde bei der vorliegenden Erfindung das erstgenannte Konzept verfolgt.

[0011] Als Beschichtungsstoffe kommen hierbei einerseits konventionelle organische Lacke mit Oberflächenspannungsvermindernden Additiven wie Silikonen in Frage, andererseits fluororganisch funktionalisierte Sol-Gel-Beschichtungen und ferner perfluorierte Polymere wie Poly(tetrafluorethylen).

[0012] Die erstgenannten Beschichtungsstoffe müssen im allgemeinen mit relativ hoher Schichtdicke (30 bis mehrere 100 µm) aufgetragen werden, sind chemisch und mechanisch meist von begrenzter Stabilität und weisen im allgemeinen keine extrem niedrige Oberflächenspannung auf, so daß gegenüber Chrom keine entscheidende Verminderung der Schmutzempfindlichkeit erzielt wird.

[0013] Die erwähnten Perfluorpolymere müssen ebenso mit hoher Schichtdicke (meist über 100 µm) aufgetragen werden. Den Vorteilen der hohen chemischen

Beständigkeit und der ausgeprägten antiadhäsiven Wirkung stehen ferner die Nachteile gegenüber, daß die Bildung einer geschlossenen Schicht nach dem Auftrag der Polymerdispersion erst bei sehr hohen Temperaturen (ca. 300 °C und höher) erfolgt, daß die mechanische Härte der Schichten gering ist und daß meist keine transparenten, sondern trübe Schichten erhalten werden.

[0014] Ein Verfahren zur Herstellung mechanisch beständiger und stark antiadhäsiver Oberflächen, das in der Patentliteratur mehrfach beschrieben ist (z. B. in WO 9842886, US 5753313, CN 1077144), liegt in Zweischichtsystemen, bestehend aus einer thermisch gespritzten (oder Elektrobogen-gespritzten) Keramikoder Metallschicht und einer anschließend aufgetragenen Schicht aus Silikonharz oder besser Fluorpolymer, die sowohl die Oberfläche der gespritzten Schicht bedeckt als auch deren Vertiefungen und Poren ausfüllt. Dieses Verfahren ist aber insgesamt aufwendig, da es zwei aufwendige Beschichtungsschritte mit völlig unterschiedlicher Technologie beinhaltet und durch die Wärme des Spritzmaterials und die hohe Verarbeitungstemperatur der Polymerharze temperaturstabilen Substraten vorbehalten ist. Ferner entstehen auch hier strukturierte, nichttransparente Oberflächen.

[0015] Als Unterschicht zwischen Substrat und Fluorpolymer kommen ferner im Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polysiloxane zum Einsatz (JP 06145946). Dadurch wird zwar die Temperaturbelastung beim Aufbringen der Unterschicht geringer, die mechanische Empfindlichkeit des darüberliegenden Polymerharzes wird dadurch aber nicht verbessert und die Haftung der Sol-Gel-Schicht (und damit des gesamten Schichtverbundes) auf Substraten wie Chrom ist ungenügend.

[0016] Alternativ dazu kann eine Perfluorpolymer-Phase auch in Form eines IPN (interpenetrating network, also gegenseitig durchdringendes Netzwerk) oder eines Nanocomposites mit einem anderen Polymer, z. B. (wie in WO 9701599 offengelegt) einem Polysiloxan, aufgebracht werden. Solche Materialien lassen zwar aufgrund geringer Oberflächenspannung eine gute Bedeckung des Untergrundes erwarten, das Problem der Haftung auf einer glatten Oberfläche, z.B. von Chrom, ist damit aber ebenfalls noch nicht gelöst.

[0017] Sol-Gel-Beschichtungen besitzen den Vorteil, schon bei deutlich geringeren Schichtdicken (1-10 µm) stabile, transparente Schichten zu bilden. Dadurch wird wenig Beschichtungsmaterial verbraucht und die äußere Erscheinung des beschichteten Werkstückes so wenig wie möglich beeinträchtigt. Die Vernetzung von solchen Schichten erfolgt bereits bei Temperaturen zwischen 100 °C und 150 °C, wodurch der Energieaufwand geringer ist und thermisch empfindliche Substrate (z.B. galvanisch verchromte Kunststoffe) ebenfalls unbeschadet beschichtet werden können. Aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades besitzen diese Schichten eine mechanische Stabilität, die derjenigen von organischen Materialien überlegen ist. Der hohe anorganische Anteil

solcher Verbindungen führt außerdem zu einer hohen Stabilität gegen chemischen Angriff und hohe Temperaturen. Der stabile Einbau perfluororganisierender Gruppen in die Oberfläche einer solchen Beschichtung führt zu Oberflächenspannungen, die noch geringer sind als diejenigen gängiger perfluorierter Polymere (ca. 18 mN/m), obwohl der Massenanteil der Perfluorchemikalien an der Gesamtmischung sehr viel geringer ist.

[0018] Solche Systeme von fluororganisch funktionalisierten Nanopartikel-Sol-Beschichtungen sind aus zahlreichen Patenten, wie DE 2446279, JP 06145600, WO 92/21729, DE 19917367, DE 10004132, bekannt.

[0019] Infolge des beschriebenen Eigenschaftsprofils erscheinen solche Sol-Gel-Beschichtungen prädestiniert zur Erzeugung von Schmutz und Wasser abweisenden Schichten auf Sanitärarmaturen, insbesondere verchromten Sanitärarmaturen, da durch sie eine starke Antihafteffekt erzielt werden kann, ohne daß dabei die vorteilhaften Eigenschaften der Metalloberflächen verloren gehen. Das bisher ungelöste Problem bei dieser Aufgabe lag aber in der zu geringen Oberflächenspannung galvanisch erzeugter Chromoberflächen, die zu schlechter Benetzung und zu schwacher Haftung führt.

[0020] Hiervon ausgehend war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Beschichtung von passivierten metallischen Oberflächen von Bauteilen bereitzustellen, wobei die Haftfestigkeit der Beschichtung im Vordergrund steht. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung derart beschichteter Bauteile.

[0021] Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 sowie durch das erfindungsgemäße Bauteil mit den Merkmalen des Anspruches 9 gelöst. Die weiteren Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung auf. In den Ansprüchen 15 und 16 wird die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

[0022] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Beschichtung passivierter metallischer Oberflächen von Bauteilen bereitgestellt, das auf den folgenden Schritten beruht:

I) Chemische Aktivierung der passivierten Oberfläche mittels einer tensidhaltigen Lösung und/oder

Ib) chemische Aktivierung der passivierten Oberfläche durch Reduktion mit einem Reduktionsmittel oder Gleichspannung und/oder

Ic) physikalische Aktivierung der passivierten Oberfläche mittels Sputter-Verfahren sowie

II) Beschichtung der aktivierten Oberfläche mit mindestens einem Sol und Bildung eines Gels.

[0023] Die alternativen Aktivierungsschritte Ia), Ib) und Ic), mit denen die metallische Oberfläche modifiziert

wird, sind nötig, um das Benetzungsverhalten der Oberfläche zu verbessern und eine haftfeste Beschichtung mit Sol-Gel-Systemen zu ermöglichen. Die Modifikation der metallischen Oberfläche führt zu einem definierten Oberflächenzustand, der sich dadurch auszeichnet, daß die Oberfläche eine höhere Oberflächenenergie besitzt und dadurch eine bessere Adhäsion der Sol-Gel-Systeme auf der Oberfläche ermöglicht.

[0024] Eine Möglichkeit der Aktivierung stellt die chemische Behandlung der metallischen Oberfläche dar. Hierzu wird eine Behandlung mit einer wäßrigen Tensidlösung durchgeführt, wodurch es zu einer Änderung des Energiezustandes der metallischen Oberfläche kommt.

[0025] Da bei der Passivierung der Metalloberflächen die Bildung von chemisch stabilen Oxiden eine wesentliche Rolle spielt, sind alternativ auch Redox-Prozesse, insbesondere Reduktions-Reaktionen, dazu geeignet, die Passivierung der Oberfläche zumindest temporär aufzuheben oder zu vermindern. Eine solche Reduktion kann direkt durch Anlegen von negativem Potential an das metallische Werkstück erfolgen, oder alternativ dadurch, daß man das metallische Werkstück in wäßriger Lösung mit einem unedleren Metall (wie z.B. Zink, Magnesium, ggf. Aluminium) in Kontakt bringt, wodurch sich ein Lokalelement mit negativem Potential auf dem zu beschichtenden Werkstück bildet, das zu schneller Reduktion von dessen Oberfläche führt.

[0026] Eine andere Variante beruht auf einer physikalischen Aktivierung der Oberfläche. Hierzu wird die metallische Oberfläche in einer Vakuumkammer evakuiert und einer Plasma-Behandlung unterzogen. Die Bauteile werden dabei in einer Vakuumkammer evakuiert und auf eine substratabhängige Temperatur erwärmt, wobei die Erwärmung der Bauteile üblicherweise in einer inerten Atmosphäre erfolgt. Beim Erreichen einer bestimmten Temperatur wird eine Glimmentladung gezündet, die durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen Bauteil und Rezipientenwand hervorgerufen wird, so daß ionisierte Gasspezies in Richtung Bauteil beschleunigt werden und auf die Oberfläche der Bauteile stoßen. Die Aktivierung der Oberfläche ergibt sich dann aus den Stoßkaskaden, die die auftreffenden Gaspartikel auslösen und dabei auf der Oberfläche haftende Oxide und Verunreinigungen abtragen (Sputtern).

[0027] Unter passivierter Oberfläche kann in diesem Zusammenhang auch eine Oberfläche verstanden werden, die nur teilweise passiviert ist, und auch eine zumindest teilweise aktivierte Oberfläche.

[0028] Im folgenden Schritt wird dann auf die derart aktivierte und modifizierte metallische Oberfläche ein schmutz- und wasserabweisendes Sol-Gel-Schichtsystem aufgetragen, das eine gute Haftfestigkeit aufweist.

[0029] Im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik beschriebenen metallischen Oberflächen verhindert oder minimiert die geringe Oberflächenspannung der mit Sol-Gel-System beschichteten metallischen Oberflächen gemäß der vorliegenden Erfindung das Anhaften der unterschiedlichsten Verschmutzungen. Wenn

sich dennoch Rückstände auf der Oberfläche halten, so können diese im allgemeinen einfach durch Abspülen mit Wasser entfernt werden. Hieraus resultiert eine entscheidende Verminderung des Arbeitsaufwandes bei der Reinigung, sowie Einsparung bzw. der völlige Verzicht auf umweltbelastende Reinigungsmittel. Durch den stark verminderten mechanischen Reinigungsaufwand wird die Armatoberfläche geschont und der optisch einwandfreie Zustand bleibt länger erhalten.

[0030] Ein weiterer entscheidender Vorteil liegt in der verbesserten Hygiene, da das Anhaften von Mikroorganismen erschwert wird und sich diese unter Abwesenheit von Wasser auf der betreffenden Oberfläche nicht entwickeln können. Von zentraler Bedeutung ist der letztgenannte Vorteil bei Armaturen, die im medizinischen Bereich, z.B. in Kliniken, zum Einsatz kommen. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt in der Korrosionsschutz-Wirkung der Beschichtung bzw. des Schichtsystems infolge ihrer hohen chemischen Beständigkeit und ihres hohen elektrischen Widerstandes. Im folgenden werden die Begriffe Beschichtung und Schichtsystem als Synonyme verwendet. Die Bildung von Lokalelementen mit anderen Metallen wird dadurch ebenso wirkungsvoll vermieden wie der chemische Angriff durch korrodierende Gase wie Sauerstoff und SO₂, die gar nicht zur eigentlichen Metalloberfläche vordringen können. Im Falle einer mechanischen Verletzung der Schicht bis auf die Unterlage kommt es höchstens zur Korrosion an der Schadstelle, nicht aber zur Unterwanderung der umliegenden Schicht, da die Beschichtung mit der Metalloberfläche stabil verbunden ist.

[0031] Im Falle der Beschichtung feinstrukturierter Metalloberflächen (z.B. mikrostrukturiertes Chrom oder geschliffener Stahl), wie sie im Sanitärbereich seit Jahren verbreitet sind, zeigt die Erfindung einen weiteren positiven Effekt. Verunreinigungen wie Handschweiß setzen sich bevorzugt in die Vertiefung solcher Oberflächen und bleiben durch das an dieser Stelle veränderte Reflektionsverhalten deutlich sichtbar ("Fingerprint"-Effekt). Solche Fingerabdrücke lassen sich fast nicht mechanisch, sondern nur durch den Einsatz von Reinigungsmitteln entfernen. Durch die vorliegende Erfindung wird das Anhaften von Handschweiß in den Vertiefungen der Oberfläche deutlich erschwert und dadurch der störende Fingerprint-Effekt entscheidend vermindert oder ganz unterdrückt.

[0032] Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß sich geschlossene antiadhäsive Schichten mit sehr geringer Schichtdicke (1 µm und darunter) aufbringen lassen, so daß die Struktur solcher fein strukturierter Oberflächen - und damit deren Optik und Haptik - nicht wesentlich verändert wird.

[0033] Liegt die Größenordnung einer Strukturierung, die zu dekorativen Zwecken auf die Metalloberfläche aufgebracht wird (wie z. B. bei mikrostrukturiertem Chrom oder geschliffenem Stahl), im Größenordnungsbereich von Mikrostrukturen, so erfolgt dies ausschließlich aus dekorativen Zwecken und nicht zur

Erzielung eines Selbstreinigungseffektes. In der vorliegenden Erfindung wird die schmutzabweisende Wirkung durch chemische Funktionalisierung erzeugt, die Nutzung des Lotus-Effektes zur Erzielung eines Selbstreinigungseffektes ist ausdrücklich nicht Gegenstand dieser Erfindung.

[0034] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, daß durch die Aktivierung der Schritte Ia) und/oder Ib) und/oder Ic, die Oberflächenenergie der metallischen Oberfläche auf Werte > 40 mN/m und besonders bevorzugt > 50 mN/m gesteigert wird. Auf diese Weise wird die fehlstellenfreie und dauerhaft haftende Beschichtung der metallischen Oberfläche ermöglicht.

[0035] In einer bevorzugten Variante der chemischen Aktivierung wird an das galvanisch beschichtete Bauteil eine Gleichspannung angelegt, wodurch beim Einsatz geeigneter Tensid-Lösungen der Energiezustand der Chromoberfläche so verändert wird, daß die Haftfestigkeit von Sol-Gel-Schichten auf dieser Oberfläche stark verbessert wird. Gleichzeitig wird durch das angelegte Potential ermöglicht den Oxidationszustand von oxidierten metallischen Oberflächen so zu verändern, daß die Hydrophilie der Oberfläche gesteigert werden kann.

[0036] Die physikalische Aktivierung, d.h. das Sputter-Verfahren wird bevorzugt in einer Wasserstoff-Stickstoff-Argon-Atmosphäre durchgeführt.

[0037] Die sich an die Aktivierung anschließende Beschichtung der Oberfläche erfolgt bevorzugt ausgehend von hydrolysierbaren Silanen, die in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit Wasser und einem Katalysator hydrolysiert werden. Die entstehenden Silanol-Gruppen kondensieren anschließend untereinander unter Ausbildung von Siloxan-Bindungen, wodurch sich dispers gelöste Polysiloxan-Partikel bilden. Durch Einsatz verschiedener funktioneller Silane lassen sich die entstehenden Polysiloxan-Partikel praktisch beliebig funktionalisieren. Alkyl- und arylgruppenfunktionalisierte Silane eignen sich zur Herstellung hydrophober Partikel und damit hydrophober Schichten, während mit reaktiven Gruppen funktionalisierte Silane einerseits eine optimale Haftung der Schicht auf dem Substrat und andererseits eine Vernetzung der Partikel untereinander mittels der reaktiven Gruppen ermöglichen. Der Einsatz von kondensierbaren Verbindungen anderer Elemente als Silizium, die ebenfalls Oxidnetzwerke ausbilden (wie z. B. B, Al, Ti, Zr, P, Ge, Sn, usw.), ermöglicht weitere Möglichkeiten zur Modifikation der Sol-Partikel und der daraus resultierenden Schichten. Der Einbau nanoskaliger Oxidpartikel (z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , usw.) in Sol-Gel-Systeme führt zu sogenannten Nanokompositen, die eine noch höhere mechanische Beständigkeit als reine Polysiloxan-Schichten besitzen.

[0038] In einer bevorzugten Variante wird das Schichtsystem aus mindestens einem vernetzbare fluororganisch funktionalisierte Verbindungen enthaltenden Sol gebildet. Diese führen zu einem stark antiadhäsiven Oberflächeneffekt der resultierenden Schich-

ten, der aus der minimalen Oberflächenenergie von Perfluororganyl-Gruppen und aus deren Anreicherung an der Schichtoberfläche während des Beschichtungsvorgangs resultiert.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das mindestens eine Sol bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C und besonders bevorzugt zwischen 100 und 200°C vernetzt.

[0040] Als für die Beschichtung in Frage kommende metallische Oberflächen werden bevorzugt glattes oder strukturiertes Chrom, VA (Edelstahl), Nickel und/oder Aluminium-Oberflächen verwendet.

[0041] Erfindungsgemäß wird auch ein Bauteil mit einer Schmutz und/oder Wasser abweisenden Sol-Gel-Beschichtung auf der metallischen Oberfläche bereit gestellt, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Dabei weist die Beschichtung auf der betreffenden Oberfläche eine Gitterschnitthaftung von Gt0 auf.

[0042] Es ist bevorzugt, daß die Beschichtung des Bauteiles transparent und rißfrei ist. Nur anhand der erfindungsgemäßen Vorbehandlung der Oberfläche ist es möglich, daß die Haftfestigkeit der Beschichtung gesichert werden kann.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Oberfläche des Bauteils einen Benetzungsrandwinkel von Wasser von $> 100^\circ$ und besonders bevorzugt $> 105^\circ$ auf.

[0044] Verwendung findet das Verfahren zur Beschichtung vor allem im Bereich der Sanitär- und Küchenarmaturen. Armaturen in diesen Bereichen weisen meist Metalloberflächen auf, die in hohem Maße Verunreinigungen durch schwer entfernbaren Medien, wie z. B. Öldampf, Fettspritzer, Salzwasser, Eigelb, ausgesetzt sind.

[0045] Ebenso findet das Verfahren Verwendung für weitere Haushaltsgeräte mit metallischen Oberflächen. Hier ist vor allem an gewerbliche Bereiche zu denken, wie z.B. Gaststätten, Hotels, Kliniken, öffentliche Toiletten. Hier ist es bislang nötig, daß eine tägliche oder noch häufigere Reinigung der Armaturen durchgeführt wird. Mit der erfindungsgemäßen Lösung kann nun der Zeitaufwand bei der Reinigung deutlich verringert werden, wodurch im Laufe mehrjähriger Nutzung eine erhebliche Kostensenkung resultiert, die mit den Kosten für die Beschichtung nicht aufzuwiegen ist.

[0046] Anhand der folgenden Beispiele soll das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben werden, ohne dieses auf die einzelnen Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1:

[0047] In einem Erlenmeyer-Kolben werden 150 ml 2-Propanol, 50 ml 1-Methoxy-2-propanol, 25 ml Tetraethoxysilan (TEOS), 25 ml Phenyltriethoxysilan und 25 ml Trifluoressigsäure 0,1 N unter Rühren gemischt. Nach 2 Tagen werden 5,5 ml einer 1 Gew.-%igen Lö-

sung von bis(Triethoxysilyl)-funktionalisiertem Perfluoropolyether (Handelsbezeichnung "Fluorolink S10") in 2-Propanol eingerührt. Nach einem weiteren Tag ist das fluorfunktionalisierte Polysiloxan-Sol gebrauchsfertig.

Beispiel 2:

[0048] Sol aus Beispiel 1 wird per Flutung auf eine galvanisch verchromte Armaturblende aufgetragen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Schichtsystem thermisch (150 °C, 1 h) ausgehärtet. Bereits beim Beschichtungsvorgang treten Benetzungsstörungen auf, d.h. der zunächst geschlossene Film auf der Metalloberfläche reißt an mehreren Stellen auf. Nach dem Aushärten erhält man eine transparente Beschichtung mit zahlreichen Fehlstellen, die zwar ausgeprägte antiadhäsive Wirkung zeigt, sich von einem aufgeklebten Klebestreifen aber restlos abreißen läßt.

Beispiel 3:

[0049] Sol aus Beispiel 1 wird analog zu Beispiel 2 auf ein galvanisch verchromtes Probeblech (Format 60 x 100 mm) beschichtet. Auf die Beschichtungsoberfläche wird ein Gitterschnitt angebracht und das Blech anschließend bei 40°C einem Feuchtklima (100% Luftfeuchtigkeit, DIN 50017) ausgesetzt. Nach vier Tagen beobachtet man großflächiges Abblättern der Schicht.

Beispiel 4:

[0050] Ein galvanisch verchromtes Probeblech (Format 60 x 100 mm) zeigt einen Wasser-Benetzungs-Randwinkel von 90°. Dieses Blech wird 5 Minuten lang bei 70 °C in eine alkalische Silikatlösung getaucht, anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und mit Preßluft getrocknet. Eine erneute Bestimmung des Benetzungs-Randwinkels von Wasser nach der Behandlung ergibt einen Wert von 30°.

Beispiel 5:

[0051] Analog zu Beispiel 4 wird ein galvanisch verchromtes Probeblech (Format 60 x 100 mm) 30 Minuten lang bei 80 °C in eine alkalische Silikatlösung getaucht, anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und mit Preßluft getrocknet. Eine Bestimmung des Benetzungs-Randwinkels von Wasser nach der Behandlung ergibt einen Wert von 22°.

Beispiel 6:

[0052] Ein galvanisch verchromtes Probeblech wird 5 Minuten lang bei 70 °C in eine alkalische Silikatlösung getaucht und durch Anlegen von Gleichspannung elektrolitisch gereinigt, anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt und mit Preßluft getrocknet. Eine Bestimmung des Benetzungs-Randwinkels von Wasser nach

der Behandlung ergibt einen Wert von 29°.

Beispiel 7:

[0053] Analog zu Beispiel 4 wird ein galvanisch verchromtes Probeblech (Format 60 x 100 mm) 5 Minuten lang derart in eine 70 °C warme alkalische Silikatlösung getaucht, daß es mit darin befindlichen Zinkgranalien in Kontakt kommt, anschließend wird es mit destilliertem Wasser abgespült und mit Preßluft getrocknet. Eine Bestimmung des Benetzungs-Randwinkels von Wasser unmittelbar nach der Behandlung ergibt einen Wert von 13°, eine Stunde später noch einen Wert von 21°.

Beispiel 8:

[0054] Ein galvanisch verchromtes Probeblech wird in einer Wasserstoff-Stickstoff-Argon Atmosphäre gereinigt, indem zwischen Blech und Reaktorwand eine Glimmentladung, durch das Anlegen einer Gleichspannung, gezündet wird. Eine Bestimmung des Benetzungs-Randwinkels von Wasser nach der Behandlung ergibt einen Wert von 43°.

Beispiel 9:

[0055] In einem Erlenmeyer-Kolben werden 100 ml Ethanol, 25 ml Glycidoxypropyltrimethoxysilan ("GLY-MO") und 25 ml 0,1 N Salzsäure unter Rühren gemischt. In einem weiteren Erlenmeyerkolben werden 100 ml Ethanol, 25 ml Aminopropyltriethoxysilan und 25 ml Wasser unter Rühren gemischt. Nach drei Tagen werden 50 ml des ersten Soles in 100 ml des zweiten Soles eingerührt. Die Mischung ist nach 30 min Rühren gebrauchsfertig und ca. 2 Tage verarbeitbar.

Beispiel 10:

[0056] Nach Beispiel 4 behandeltes Probeblech wird mit der Solmischung aus Beispiel 9 per Flutung beschichtet und anschließend thermisch 1 h bei 150 °C ausgehärtet. Es entsteht eine geschlossene Haftschrift ohne Benetzungsstörungen, die eine Gitterschnitt-Haftung von GtO besitzt. Auf diese Haftschrift wird Sol aus Beispiel 1 per Flutung beschichtet und anschließend thermisch 1 h bei 150 °C ausgehärtet. Auch das entstandene Zweischicht-System besitzt eine Gitterschnitt-Haftung von GtO. Auf dieser Oberfläche zeigt Wasser einen Benetzungs-Randwinkel von 109° und Hexadecan einen Randwinkel von 62°. Auch nach 28 Tagen im Feuchtklima (40 °C, 100 % Luftfeuchtigkeit) beobachtet man kein Abblättern der Schichten, der Haftungswert beträgt weiterhin GtO.

Beispiel 11:

[0057] Eine galvanisch verchromte Badarmatur-Blen-
de wird analog zu Beispiel 4 vorbehandelt, analog zu

Beispiel 10 beschichtet und anschließend zerteilt. Ein Teil der solchermaßen beschichtete Blende wird drei Tage lang im SO₂-Klima gelagert (DIN 500 18). Es erfolgt keine äußerliche Veränderung der beschichteten Fläche. Darauf wird auf der beschichteten Fläche ein Kreuzschnitt bis auf den Untergrund angebracht und der SO₂-Test zwei weitere Tage fortgesetzt. Man beobachtet lediglich braunes Anlaufen am Ort des Schnittes, eine Unterwanderung der Beschichtung tritt nicht ein. Die beschichtete Fläche bleibt optisch unverändert, während die unbeschichtete Rückseite vollständig korrodiert ist.

Beispiel 12:

[0058] Ein anderer Teil der beschichteten Blende aus Beispiel 11 wird einem Scheuertest mit Spülmittel (Crocktest) unterzogen. Nach 100 000 Scheuerzyklen ist noch kein Durchscheuern auf den Untergrund erkennbar.

Beispiel 13:

[0059] Eine Waschtisch-Armatur wird analog zu Beispiel 4 vorbehandelt und analog zu Beispiel 11 mit Haftschrift und antiadhäsiver Deckschrift beschichtet, allerdings nicht per Flutung, sondern durch Sprühbeschichtung mittels HVLP-Sprühpistole. Anschließend wird sie in einem häufig benutzten Waschraum einer Fabrik installiert. Nach 6 Monaten im Gebrauch ist die abweisende Eigenschaft der Oberfläche noch intakt, es ist keinerlei Abplatzung oder Unterwanderung der Beschichtung erkennbar.

Beispiel 14:

[0060] Nach Beispiel 6 behandeltes Probeblech wird analog zu Beispiel 10 mit Haftschrift und antiadhäsiver Deckschrift beschichtet. Die Benetzungs-Randwinkel von Wasser und Hexadecan betragen 108° bzw. 61°, das Zweischicht-System besitzt die Gitterschnitt-Haftung GtO, nach 28 Tagen im Feuchtklima (40 °C, 100% Luftfeuchtigkeit) beobachtet man kein Abblättern der Schichten, der Haftungswert beträgt weiterhin GtO.

Beispiel 15:

[0061] Nach Beispiel 8 behandeltes Probeblech wird analog zu Beispiel 10 mit Haftschrift und antiadhäsiver Deckschrift beschichtet. Die Benetzungs-Randwinkel von Wasser und Hexadecan betragen 108° bzw. 60°, das Zweischicht-System besitzt die Gitterschnitt-Haftung GtO, nach 28 Tagen im Feuchtklima (40 °C, 100% Luftfeuchtigkeit) beobachtet man kein Abblättern der Schichten, der Haftungswert beträgt weiterhin GtO.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung passivierter metallischer Oberflächen von Bauteilen mit folgenden Schritten:

la) chemische Aktivierung der passivierten Oberfläche mittels einer tensidhaltigen Lösung und/oder

lb) chemische Aktivierung der passivierten Oberfläche durch Reduktion mit einem Reduktionsmittel oder Gleichspannung und/oder

lc) physikalische Aktivierung der passivierten Oberfläche mittels Sputterverfahren sowie

II) Beschichtung der aktivierten Oberfläche mit mindestens einem Sol und Bildung eines Gels.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** durch die Aktivierung die Oberflächenenergie auf Werte größer 40 mN/m, bevorzugt größer 50 mN/m gesteigert wird.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der chemischen Aktivierung zusätzlich eine Gleichspannung an das Bauteil angelegt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der physikalischen Aktivierung das Sputterverfahren in einer Wasserstoff-Stickstoff-Argon-Atmosphäre durchgeführt wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schichtsystem ganz oder teilweise aus mindestens einem siloxanhaltigem Sol gebildet wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schichtsystem ganz oder teilweise aus mindestens einem vernetzbaren fluororganisch funktionalisierte Verbindungen enthaltenden Sol gebildet wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das mindestens eine Sol bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C, bevorzugt zwischen 100 und 200°C vernetzt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche

1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, daß eine aus glattem oder strukturiertem Chrom, Stahl, Nickel und/oder Aluminium bestehende Oberfläche beschichtet wird.

5

9. Bauteil mit einer Schmutz und Wasser abweisenden Sol-Gel-Beschichtung auf der metallischen Oberfläche, die mit dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellt wurde,

10

dadurch gekennzeichnet,

daß die Beschichtung eine Gitterschnitthaftung von Gt0 aufweist.

15

10. Bauteil nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die beschichtete Oberfläche aus glattem oder strukturiertem Chrom, Stahl, Nickel und/oder Aluminium besteht.

20

11. Bauteil nach mindestens einem der Ansprüche 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung transparent und rißfrei ist.

25

12. Bauteil nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß der Benetzungswinkel von Wasser auf der beschichteten Oberfläche größer 100°, bevorzugt größer 105° ist.

30

13. Bauteil nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsystem ganz oder teilweise aus mindestens einem siloxanhaltigem Sol besteht.

35

14. Bauteil nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsystem ganz oder teilweise aus mindestens einem vernetzbare fluororganisch funktionalisierte Verbindungen enthaltenden Sol besteht.

40

15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von Sanitär- und Küchenarmaturen.

45

16. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung metallischer Oberflächen von Haushaltsgeräten.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 5767

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 6 033 495 A (HAHN JOHN ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07)	9-13	C23C18/04 C23C18/12
Y	* Spalte 1, Zeile 14-20 * * Spalte 3, Zeile 8-16 * * Spalte 3, Zeile 42 - Spalte 4, Zeile 49; Beispiel 8 *	1-3,5,7,8	B05D5/06
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3. Januar 2001 (2001-01-03) & JP 2000 248200 A (KANSAI PAINT CO LTD), 12. September 2000 (2000-09-12) * Zusammenfassung *	1-3,5,7,8	
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31. August 1998 (1998-08-31) & JP 10 130576 A (NOF CORP), 19. Mai 1998 (1998-05-19) * Zusammenfassung *	9-13,15,16	
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31. August 1998 (1998-08-31) & JP 10 130576 A (NOF CORP), 19. Mai 1998 (1998-05-19) * Zusammenfassung *	9-13,15,16	
Y	--- US 5 324 544 A (SPENCE JARRETT L ET AL) 28. Juni 1994 (1994-06-28) * Spalte 4, Zeile 43 - Spalte 5, Zeile 63 * * Spalte 10, Zeile 18-24 * * Spalte 2, Zeile 29-56 *	1,5,7,8,15,16	C23C B05D
Y	----- US 5 324 544 A (SPENCE JARRETT L ET AL) 28. Juni 1994 (1994-06-28) * Spalte 4, Zeile 43 - Spalte 5, Zeile 63 * * Spalte 10, Zeile 18-24 * * Spalte 2, Zeile 29-56 *	1,5,7,8,15,16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 26. November 2002	Prüfer Thanos, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 02 01 5767

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6033495	A	07-03-2000	US 6309478 B1	30-10-2001
JP 2000248200	A	12-09-2000	KEINE	
JP 10130576 0	A		KEINE	
US 5324544	A	28-06-1994	KEINE	

EPO FORM P0461

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