

(19)



(11)

EP 1 813 441 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
21.11.2012 Patentblatt 2012/47

(51) Int Cl.:
B43L 7/00 ^(2006.01) **B43L 23/00** ^(2006.01)
A45D 34/00 ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
30.07.2008 Patentblatt 2008/31

(21) Anmeldenummer: **06001569.0**

(22) Anmeldetag: **25.01.2006**

(54) **Büro- oder Kosmetikartikel aus einem Magnesiumwerkstoff**

Stationary or cosmetic article of magnesium material

Article de bureau ou cosmétique en matériau de magnésium

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT PL

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.2007 Patentblatt 2007/31

(73) Patentinhaber: **KUM Limited**
Trim, Co. Meath (IE)

(72) Erfinder: **Lüttgens, Fritz**
91054 Erlangen (DE)

(74) Vertreter: **Tergau & Walkenhorst**
Mögeldorf Hauptstraße 51
90482 Nürnberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 10 127 770 DE-C- 618 614
DE-C- 735 241 US-A- 2 049 303
US-A- 2 562 348

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 10, 17. November 2000 (2000-11-17) -& JP 2000 201728 A (SHISEIDO CO LTD), 25. Juli 2000 (2000-07-25)**
- **J.E. GRAY, B. LUAN: 'Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review' JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 336 (2002) 88-113 2002,**

EP 1 813 441 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Büro- oder Kosmetikartikel aus einem Magnesiumwerkstoff. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Spitzerkörper, ein Lineal oder ein Kosmetikbehältnis aus einem Magnesiumwerkstoff.

[0002] Büroartikel und Kosmetikartikel wie insbesondere ein Spitzerkörper, ein Lineal oder ein Kosmetikbehältnis aus einem Magnesiumwerkstoff sind grundsätzlich bekannt. Ein Magnesiumwerkstoff kommt dabei als Werkstoff auf Grund seiner leichten spanenden Bearbeitbarkeit und seiner geringen Dichte zum Einsatz. Unter einem Magnesiumwerkstoff wird hierbei sowohl eine Magnesiumlegierung als auch reines Magnesium verstanden. Zur Verbesserung der mechanischen Verarbeitbarkeit, der Härte und der Oxidationsneigung des Magnesiums enthalten Magnesiumlegierungen als Legierungskomponenten üblicherweise geringe Zusätze an Aluminium, Mangan, Zink, Kupfer und/oder Nickel.

[0003] Aus der JP 2000 201728 A ist ein Kosmetikbehältnis bekannt, das aus einer Magnesiumlegierung gefertigt ist, die vorzugsweise 9% Aluminium, 2% Zink und 0,2% Mangan enthält. Durch die vorgeschlagene Magnesiumlegierung soll ein bezüglich der Form aufwändiges Design des Kosmetikbehältnisses bei gleichzeitig dünnwandiger Ausgestaltung ermöglicht werden.

[0004] In der US-A-2 562 348 ist zur Verringerung der Abnutzung eines Schreibinstruments, z.B. eines Bleistifts, ein Lineal mit einer zurückversetzten Kante angegeben. Durch die zurückversetzte Kante wird insbesondere ein Abrieb einer Bleistiftmine, welche zur Linienführung die Kante des Lineals abfährt, vermieden. Das vorgeschlagene Lineal ist dabei vorzugsweise aus einem Leichtmetall, wie einer Magnesium- oder Aluminium-Legierung gefertigt.

[0005] Nachteiligerweise zeigt ein Magnesiumwerkstoff eine unerwünschte Oxidationsneigung. Dies führt bei Büroartikeln aus einem Magnesiumwerkstoff im Laufe der Zeit zu unerwünschten Farbveränderungen und insbesondere unschönen Ausblühungen. Um dies zu verhindern ist es beispielsweise bekannt, die Oberfläche derartiger aus einem Magnesiumwerkstoff gefertigter Büroartikel mit einem Lack zu versiegeln. (vgl. DE-A-10127770). Schutzschichten für Magnesiumwerkstoffe sind darüberhinaus in der Veröffentlichung "Protective coatings" on magnesium and its alloys - a critical review" - Journal of Alloys and Compounds, 336, 2002, Seiten 88 ff., Elsevier Science Verlag beschrieben. Durch den häufigen Gebrauch eines Büroartikels findet jedoch ein rascher Verschleiß eines derartigen auf organischen Substanzen beruhenden Lackes statt, so dass auch ein lackierter Büroartikel rasch unansehnlich wird. Eine Aluminiumlegierung stellt bei einer Massenware wie bei einem Büroartikel keine gleichwertige Alternative zu einem Magnesiumwerkstoff dar, da sich eine Aluminiumlegierung wesentlich schlechter spanend bearbeiten lässt. Dies führt zu nicht tolerierbaren Mehrkosten. Auch der Einsatz einer für ein Gussverfahren geeigneten Le-

gierung, z.B. des Eisens, anstelle eines Magnesiumwerkstoffs stellt keine günstige Alternative dar, da die notwendigen Gussformen teuer sind und zudem nur eine begrenzte Lebensdauer aufweisen. Zum Entgraten und zur Oberflächenveredelung bedürfen Gussteile zudem eines Nachbearbeitungsvorganges.

[0006] Es ist Aufgabe der Erfindung, einen Büro- oder Kosmetikartikel aus einem Magnesiumwerkstoff anzugeben, der eine möglichst lange Lebensdauer ohne unschöne Veränderungen auf seiner Oberfläche aufweist.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Büro- oder Kosmetikartikel aus einem Magnesiumwerkstoff, wie insbesondere einem Spitzerkörper oder einem Lineal, der eine anorganische und chemische angebundene Schutzschicht aufweist, die wenigstens ein Element umfasst, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III, IV, V und VI und der Nebengruppen Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIIIb des Periodensystems der Elemente sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält.

[0008] Es ist dem aus dem Magnesiumwerkstoff gefertigten Büroartikel als Metall ein Aluminium, ein Titan oder ein Vanadium und als Metalloxid ein Aluminiumoxid, ein Titanoxid bzw. ein Vanadiumoxid aufgebracht. Durch eine derartige Schutzschicht wird es ermöglicht, einen Büroartikel in gewohnter Weise durch spanendes Bearbeiten eines Magnesiumwerkstoffs herzustellen und ihm anschließend den Anschein einer metalloxidischen mattglänzenden Oberfläche zu vermitteln. Dabei wird der Korrosionsschutz des Magnesiumwerkstoff durch eine definierte Einstellung der Dicke der Metalloxidschicht kontrolliert. Mit anderen Worten kann die aufgebrachte Metallschicht eloxiert werden, wobei auch eine gewisse Farbgebung möglich ist.

[0009] Zum Aufbringen einer Metallschicht muss in der Regel die Oberfläche des Büroartikels von der Oxidschicht, die der Magnesiumwerkstoff ausgebildet hat, gereinigt werden. Dies kann beispielsweise durch Eintauchen des Büroartikels in eine geeignete Säure, wie insbesondere Essigsäure oder Salpetersäure geschehen. Anschließend kann der Büro- oder Kosmetikartikel gespült und die metallische Oberfläche beispielsweise durch reduktive oder elektrolytische Abscheidung von Metallkationen aufgebracht werden. Anstelle einer Säure kann die Oxidschicht auch durch eine Lösung eines geeigneten Metallsalzes entfernt werden.

[0010] Es wird eine Schutzschicht umfassend eine erste Schicht aus Metall und eine zweite Schicht aus Metalloxid jedoch in einem Arbeitsschritt dadurch aufgebracht, dass der Büro- oder Kosmetikartikel in eine Lösung eines Metallsalzes mit einem angepaßten pH-Wert eingetaucht wird. Es hat sich nämlich gezeigt, dass in einem ersten Schritt durch eine geeignete Säure eine vorhandene Oxidschicht von dem Magnesiumwerkstoff entfernt wird: Sobald Magnesium frei liegt, schlägt sich darauf das Metall aus der Lösung nieder. Das aufgetragene Metall wird anschließend im Sinne einer Eloxierung

durch ein geeignetes Oxidationsmittel oder durch ein oxidierendes Gegenanion wiederum oxidiert. Somit gelingt es in einem einzigen Arbeitsschritt den aus einem Magnesiumwerkstoff gefertigten Büroartikel mit einer dauerhaften Schutzschicht aus einem Metall und einem Metalloxid zu versehen.

[0011] Im Falle des Aluminiums gelingt dies durch eine essigsäure Aluminiumnitrat-Lösung. Die Essigsäure entfernt die Oxidschichten auf dem Magnesiumwerkstoff. Das Nitrat oxidiert das aufgebrachte Aluminium. Gleichzeitig ist eine essigsäurere Aluminiumnitrat-Lösung in weiten Bereichen gepuffert, so dass wenig Prozessparameter gesteuert werden müssen. Der Magnesiumwerkstoff kann insbesondere unbehandelt eingetaucht werden. Zusätzlich kann auch hierbei ein Reinigungsschritt vorangestellt werden. Es hat sich insbesondere gezeigt, dass sich durch ein Vorbehandeln in Salpetersäure eine gleichmäßigere Oberfläche erzielen lässt. Durch das Einstellen des pH-Wertes der essigsäuren Aluminiumnitrat-Lösung lassen sich wahlweise unterschiedliche Matt- und Hochglanzbeschichtungen erreichen.

[0012] Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass ein Lack zur Versiegelung der Oberfläche eines aus einem Magnesiumwerkstoff gefertigten Büroartikels keine genügende Anbindung an den Magnesiumwerkstoff aufweist. Gerade bei einem sich in ständigem Gebrauch befindlichen Büroartikel führt dies insbesondere an stark beanspruchten Stellen zu einem raschen Abrieb oder Aufplatzen der Lackschicht, so dass der Büroartikel insgesamt unansehnlich wird und zudem der nun freiliegende Magnesiumwerkstoff wiederum zu einer Oxidierung neigt.

[0013] Die Erfindung geht nun in einem weiteren Schritt von der Erkenntnis aus, dass eine chemische Anbindung gegenüber einer physikalischen Anbindung mit stärkeren Bindungskräften verbunden ist. Eine Lackschicht haftet jedoch einem Körper insbesondere durch Adhäsion und/oder durch mikroskopischen Formschluss an. Die mit dieser physikalischen Anbindung verbundenen erkannten Nachteile werden dadurch überwunden, dass der aus einem Magnesiumwerkstoff gefertigte Büroartikel eine Schutzschicht aus einer anorganischen Zusammensetzung erhält, die mit dem Magnesiumwerkstoff chemisch verbindbar ist.

[0014] Die Erfindung hat den weiteren Vorteil, dass die chemisch angebundene Schutzschicht der gleichen Wirkung wesentlich dünner als ein bekannter Lack ist. Somit wird insgesamt weniger Material eingesetzt, was mit einem Kostenvorteil verbunden ist. Auch können die eingesetzten Materialien leicht einem Recycling-Prozess zugeführt werden.

[0015] Die Schutzschicht ist über eine metallische Bindung mit dem Büro/Kosmetikartikel verbunden. Dabei kann insbesondere zwischen der Metall-Legierung und dem als Schutzschicht aufgetragenen Metall auch eine Mischphase auftreten. Geeignete Metallschichten können beispielsweise durch reduktive-galvanische Ab-

scheidungen von Metallkationen, Metallaten und/oder Metallkomplexen auf der Oberfläche des Büro/Kosmetikartikels hergestellt werden. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsmedien wie Komplexbildnern oder Lösungsmitteln könnenderartige Metallschichten unabhängig von der elektrochemischen Spannungsreihe auf dem Magnesiumwerkstoff abgeschieden werden. Das Aufbringen geschieht hierbei beispielsweise durch ein einfaches Tauchverfahren.

[0016] Ein Metalloxid oder ein Metallmischoxid der erwähnten Metalle kann hierbei durch die gleichzeitige Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels oder durch die Wahl geeigneter Gegenanionen auf der Oberfläche des Büro- oder Kosmetikartikels aus dem Magnesiumwerkstoff erzeugt werden.

[0017] Unter der Bezeichnung Nitride, Carbide, Silizide, und Boride werden solche chemischen Zusammensetzungen oder Verbindungen der erwähnten Metallen verstanden, die Stickstoff, Kohlenstoff, Silizium bzw. Bor enthalten. Es muss sich dabei nicht um eine stöchiometrische Zusammensetzung handeln.

[0018] Sowohl die Schutzschicht als solche als auch eine ggf. zwischen der Schutzschicht und dem Magnesiumwerkstoff vorhandene Übergangsphase kann stöchiometrischer oder nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung sein. Somit kann eine chemische Anbindung durch Besetzen der Gitterplätze mit Fremdatomen oder durch Einbau derselben in das Volumen vorhandener Gitterstrukturen erfolgen.

[0019] Durch die chemische Anbindung der Schutzschicht an den Magnesiumwerkstoff des Büroartikels wird ein dauerhafter Korrosionsschutz erzielt. Das Magnesium ist vor einer Oxidation geschützt.

[0020] Ferner ist dem Magnesiumwerkstoff als eine Schutzschicht eine erste Schicht aus einem Metall und eine zweite Schicht aus einem Metalloxid chemisch angebunden. Dabei kann die Metalloxidschicht beispielsweise eine Passivierungsschicht für die darunter liegende Metallschicht sein, während das Metall die chemische Anbindung realisiert.

[0021] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand einer Zeichnung näher erläutert. Es zeigt

Fig 1 einen Spitzerkörper mit einer Schutzschicht aus Aluminium und einem Aluminiumoxid.

[0022] In Figur 1 ist ein Spitzerkörper 1 mit einem Stiftführungskanal 2 und einer darauf angebrachten Spitzerklinge 3 gezeigt. Der durch spanendes Bearbeiten massiv aus einer Magnesiumlegierung gefertigte Spitzerkörper 1 wurde anschließend in eine essigsäurere Aluminiumnitrat-Lösung getaucht.

[0023] Die Art der sich ergebenden Beschichtung ist in der vergrößerten Darstellung 7 gezeigt. Nach Entfernen der sich auf dem Spitzerkörper 1 befindlichen Oxidschicht durch die in der Lösung enthaltene Essigsäure wird auf das freiliegende Magnesium der Magnesiumlegierung eine Aluminiumschicht 12 reduktiv abgeschie-

den. Die abgeschiedene Aluminiumschicht 12 wird in einem Arbeitsgang weiter durch das Nitrat eloxiert, so dass auf der Aluminiumschicht 12 eine Aluminiumoxidschicht 13 entsteht.

[0024] Die die Aluminiumschicht 12 und die Aluminiumoxidschicht 13 umfassende Schutzschicht 9 bietet einen dauerhaften Schutz gegen eine Korrosion der Magnesiumlegierung. Die Schichtdicke kann durch den pH-Wert der essigsäuren Aluminiumnitrat-Lösung sowie durch die Dauer des Beschichtungsvorganges eingestellt werden.

Patentansprüche

1. Büro- oder Kosmetikartikel aus einem Magnesiumwerkstoff, insbesondere Spitzerkörper (1), Lineal oder Kosmetikbehältnis, mit einer chemisch angeordneten anorganischen Schutzschicht (9) umfassend wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, die die Metalle der Hauptgruppen III, IV, V und VI und der Nebengruppen Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb und VIIIb des Periodensystems der Elemente sowie Oxide, Keramiken, Nitride, Carbide, Silizide und Boride hiervon enthält, wobei die Schutzschicht (9) eine Kombination von Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung enthält, wobei dem Magnesiumwerkstoff als eine erste Schicht ein Metall und als eine zweite Schicht ein Metalloxid chemisch angebunden ist, wobei dieses Metall Aluminium, Titan oder Vanadium und das Metalloxid ein Aluminiumoxid, ein Titanoxid oder ein Vanadiumoxid ist und wobei das Metall und das Metalloxid dem Magnesiumwerkstoff durch Eintauchen in eine Lösung eines zugehörigen Metallsalzes mit angepasstem pH-Wert gemeinsam aufgebracht sind.
2. Büro- oder Kosmetikartikel nach Anspruch 1, wobei das Aluminium und das Aluminiumoxid dem Magnesiumwerkstoff durch Eintauchen in eine essigsäure Aluminiumnitrat-Lösung gemeinsam aufgebracht ist.

Claims

1. Office or cosmetics article made of a magnesium material, in particular a sharpener body (1), ruler or cosmetics container, having a chemically bonded inorganic protective layer (9) comprising at least one element selected from the group containing the metals of the main groups III, IV, V and VI and the subgroups Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb and VIIIb of the Periodic Table of the Elements, also oxides, ceramics, nitrides, carbides, silicides and borides thereof, wherein the protective layer (9) contains a combination of layers with a different chemical composition, wherein a metal, as a first layer, and a metal oxide, as a sec-

ond layer, is chemically bonded to the magnesium material, wherein this metal is aluminium, titanium or vanadium and the metal oxide is an aluminium oxide, a titanium oxide or a vanadium oxide and wherein the metal and the metal oxide are applied to the magnesium material by being immersed together in a solution of an appropriate metal salt with an adjusted pH value.

2. Office or cosmetics article according to claim 1, wherein the aluminium and the aluminium oxide are applied to the magnesium material by being immersed together in an acetic aluminium nitrate solution.

Revendications

1. Article de bureau ou article cosmétique en un matériau de magnésium, notamment un corps de taille-crayon (1), une règle ou un récipient de produit cosmétique, comprenant une couche de protection (9) inorganique qui y est liée par voie chimique et englobant au moins un élément choisi dans le groupe qui englobe les métaux des groupes principaux III, IV, V et VI et des groupes auxiliaires Ib, IVb, Vb, VIb, VIIb et VIIIb du système périodique des éléments, ainsi que des oxydes, des céramiques, des nitrures, des carbures, des siliciures et des borures de ceux-ci, dans lequel la couche de protection (9) renferme une combinaison de couches de composition chimique différente, dans lequel au matériau de magnésium est lié par voie chimique, un métal sous la forme d'une première couche, et un oxyde métallique sous la forme d'une deuxième couche, dans lequel ce métal est de l'aluminium, du titane ou du vanadium, et l'oxyde métallique est un oxyde d'aluminium, un oxyde de titane ou un oxyde de vanadium, et dans lequel le métal et l'oxyde métallique sont appliqués en commun sur le matériau de magnésium, par immersion dans une solution d'un sel métallique associé, avec un valeur de pH adaptée.
2. Article de bureau ou article cosmétique selon la revendication 1, dans lequel l'aluminium et l'oxyde d'aluminium sont appliqués en commun sur le matériau de magnésium, par immersion dans une solution acétique de nitrate d'aluminium.

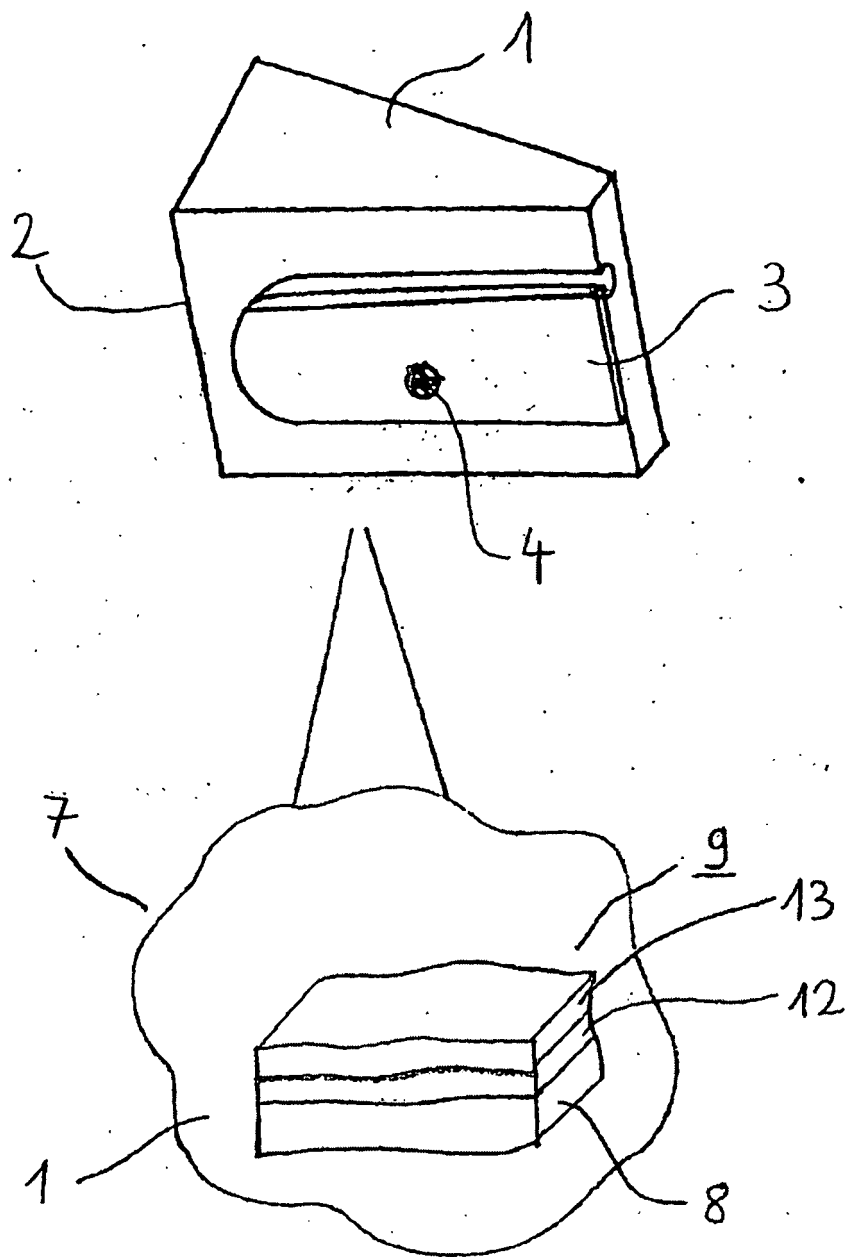


Fig 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 2000201728 A [0003]
- US 2562348 A [0004]
- DE 10127770 A [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Protective coatings" on magnesium and its alloys - a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 336, 88 ff [0005]