



(11) **EP 3 305 941 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.04.2018 Patentblatt 2018/15

(51) Int Cl.:
C23C 18/04 (2006.01) **C23C 18/12** (2006.01)
C23C 8/12 (2006.01) **C23C 28/04** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16002169.7**

(22) Anmeldetag: **07.10.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **SEPIES GmbH**
85591 Vaterstetten (DE)

(72) Erfinder:
• **Piesslinger-Schweiger, Siegfried**
85591 Vaterstetten (DE)
• **Böhme, Olaf**
85435 Erding (DE)

(74) Vertreter: **Wibbelmann, Jobst**
Wuesthoff & Wuesthoff
Patentanwälte PartG mbB
Schweigerstrasse 2
81541 München (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER OXIDSCHICHT AUF EINER METALLOBERFLÄCHE**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche, umfassend Bereitstellen mindestens einer Metalloberfläche, und Behandeln der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 600°C bis 1500°C für die Dauer von vorzugsweise 1 Sekunde bis 20 Sekunden in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss, bereitgestellt. Es wird auch ein Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer

Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche, des Weiteren umfassend Aufbringen eines flüssigen Sols auf der mindestens einen Metalloberfläche, bevorzugt durch Eintauchen, Fluten, Aufsprühen oder Aufstreichen, und Reagieren lassen des Sols zu einem Gel, bevorzugt durch Verdunsten des Lösemittels, und optional Härten des Gels, bevorzugt bei 160°C bis 300°C für eine Dauer von 10 bis 45 Minuten, bereitgestellt.

EP 3 305 941 A1

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten auf Metalloberflächen, die eine gute Haftung von Sol-Gel Schichten ermöglichen.

[0002] Sol-Gel Beschichtungen sind nichtmetallische anorganische oder hybridpolymere Materialien aus kolloidalen Dispersionen, den sogenannten Solen. Die Ausgangsmaterialien werden auch als Präkursoren bezeichnet. Aus ihnen entstehen in Lösung in ersten Grundreaktionen feinste Teilchen. Durch eine spezielle Weiterverarbeitung der Sole lassen sich Pulver, Fasern, Schichten oder Aerogele erzeugen. Die Hydrolyse von Präkursor-Molekülen und die Kondensation zwischen dabei entstehenden reaktiven Spezies, sind die wesentlichen Grundreaktionen des Sol-Gel-Prozesses. Die dabei ablaufenden Vorgänge und die Eigenschaften der Präkursor-Moleküle haben einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Materialeigenschaften.

[0003] Die Haftfestigkeit von Sol-Gel Beschichtungen auf Metalloberflächen weist je nach dem beschichteten Metall eine breite Streuung auf, in Abhängigkeit von dem zu beschichtenden Metall und der Vorbehandlung.

[0004] Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, dass eine gute Haftung auf Metalloberflächen nur dann erzielt wird, wenn die zu beschichtende Metalloberfläche eine homogene Schicht von Metalloxiden aufweist. Auf metallischen Oberflächen ohne Oxidschicht sind keine haftfesten Sol-Gel Beschichtungen zu erzielen. Auf Grund dieser Erfahrung werden nach dem Stand der Technik bevorzugt Metalle beschichtet, die bereits mit dem Sauerstoff aus der Umgebung Oxidschichten bilden wie Aluminium, Nichtrostende Stähle und Titan.

Stand der Technik

[0005] In der Regel werden Sol-Gel-Beschichtungen auf Nichtrostende Stähle, Aluminium und Titan nach einer Vorbehandlung durch Entfetten auf die bereits vorhandenen, natürlich gebildeten Oxidschichten aufgebracht. Dies führt bei Nichtrostenden Stählen und Titan in der Regel zu guten Ergebnissen mit Ausnahme von mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen. Bei Aluminium wird meist zur Vorbehandlung vor der Beschichtung zusätzlich eine dünne, ca. 1 bis 3 µm dicke Oxidschicht durch elektrochemische Oxidation (Eloxieren) aufgebracht.

[0006] Auf Kohlenstoffstählen und Korten-Stahl ist eine haftfeste Beschichtung nicht möglich, weil die natürlich gebildeten Oxidschichten keine ausreichend Anbindung der Beschichtung ermöglichen und selbst nicht korrosionsbeständig sind. Dies führt zu schlechter Haftung von Sol-Gel Schichten und zur Ablösung der Schichten durch Unterrostung.

[0007] Auf mechanisch auf Hochglanz polierten Ober-

flächen auf Edelstahl und Aluminium ist in der Regel keine ausreichende Haftfestigkeit zu erzielen. Offensichtlich führt die hohe mechanische Belastung und Verformung des Werkstoffs in Verbindung mit der Einwirkung von Poliermitteln zur Ausbildung von Oxidschichten mit schlechten Voraussetzungen für eine qualitativ hochwertige, homogene und fest haftende Sol-Gel-Beschichtung.

[0008] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche bereitzustellen, welche eine haftfeste Aufbringung von Sol-Gel-Schichten ermöglicht, ein Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche bereitzustellen, sowie entsprechend hergestellte Metalle und Werkstoffe bereitzustellen. Dies wird durch die anspruchsgemäßen Verfahren und die anspruchsgemäßen Metalle und Werkstoffe gelöst.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0009] Ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche umfasst das Bereitstellen mindestens einer Metalloberfläche, und das Behandeln der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 800°C bis 1500°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss.

[0010] Eine Metalloberfläche kann eine glatte Oberfläche eines Metalls sein. Eine Metalloberfläche kann auch eine vorbehandelte, wie z.B. eine polierte oder eine aufgeraute Oberfläche eines Metalls sein. Eine Metalloberfläche kann auch eine bereits mit einer Passivierungsschicht, wie z.B. einer Oxidschicht vorhandene Oberfläche eines Metalls sein. Die auf dieser Metalloberfläche durch das erfindungsgemäße Verfahren bereitgestellte Oxidschicht unterscheidet sich von einer eventuell bereits vorhandenen Passivierungsschicht in Form einer Oxidschicht auf der Metalloberfläche.

[0011] Der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre liegt bei 22-100 Vol.-%, bevorzugt bei 30-90 Vol.-%, liegt, stärker bevorzugt bei 40-80 Vol.-%.

[0012] Die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche erfolgt bevorzugt mittels einer sauerstoffreichen Gasflamme oder mittels Sauerstoffplasma.

[0013] Die Behandlung der Metalloberflächen erfolgt bevorzugt in einem Zeitraum von 1 bis 20 Sekunden.

[0014] Es ist besonders bevorzugt, dass die Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss keine Schwefelverbindungen enthält. Auch ist bevorzugt, dass das Verfahren keinen zusätzlichen Schritt des Entferns von organischen Rückständen von der mindestens einen Metalloberfläche umfasst.

[0015] Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt bevorzugt 10 nm bis 200 nm, stärker bevorzugt 20 nm bis 100 nm.

[0016] Die besonderen Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich vermutlich dadurch erklären, dass bei der kurzzeitigen Behandlung der Metalloberfläche bei Temperaturen oberhalb von 1000°C sich

durch Umwandlung chemisch sehr beständige Oxide von Eisen und Aluminium bilden. So kann sich Aluminiumoxid $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oberhalb von 1000°C bilden und damit oberhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums. Bei Temperaturen oberhalb von 1000°C kann sich auch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bilden, das ebenfalls chemisch sehr stabil ist. Beide Oxidformen werden durch Hydrolyse oder durch Säuren kaum angegriffen. Die sehr kurze Behandlungszeit des erfindungsgemäßen Verfahrens vermeidet darüber hinaus eine kritische Erwärmung der tiefer (darunter) liegenden Metalloberflächen.

[0017] Ein Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche umfasst das Herstellen von Oxidschichten auf Metalloberflächen wie oben beschrieben. Der Auftrag der Sol-Gel-Schicht schließt sich üblicherweise direkt an, ohne dass weitere Verfahrensschritte vorgesehen sind. Des Weiteren umfasst das Verfahren, auf der entsprechend behandelten Metalloberfläche, das Aufbringen eines flüssigen Sols auf der mindestens einen Metalloberfläche, bevorzugt durch Eintauchen, Fluten, Aufsprühen oder Aufstreichen, und das Reagieren lassen des Sols zu einem Gel, bevorzugt durch Verdunsten des Lösemittels. Optional kann zusätzlich ein Schritt des Härtens des Gels, bevorzugt bei 160°C bis 300°C für eine Dauer von 10 bis 45 Minuten erfolgen.

[0018] In dem Verfahren erfolgt die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 1000°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 22-100 Vol.-% für 1 bis 10 Sekunden. In dem Verfahren erfolgt die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche bevorzugt mittels einer sauerstoffreichen Gasflamme oder mittels Sauerstoffplasma.

[0019] Das Sol umfasst bevorzugt in einem Lösemittel gelöste Silane der Formel $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ mit $n = 0, 1$ oder 2 umfasst, wobei jedes OR' unabhängig voneinander einen Hydroxy-, Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyrest darstellt und jedes R'' , wenn vorhanden, unabhängig voneinander einen Alkyl- und/oder Cycloalkylrest darstellt.

[0020] Das Sol umfasst des Weiteren bevorzugt ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti, Zr, Mg, Ca und Zn.

[0021] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Metall umfassend eine oxidierte Metalloberfläche, die mit einem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

[0022] Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt bevorzugt 100 nm bis $2\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt 200 nm bis $1,8\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt 300 nm bis $1,7\text{ }\mu\text{m}$, noch stärker bevorzugt 500 nm bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$ und noch stärker bevorzugt um 800 nm bis $1\text{ }\mu\text{m}$.

[0023] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff umfassend ein Metall mit mindestens einer oxidierten Metalloberfläche und einer Sol-Gel Schicht darauf, wobei der Werkstoff gemäß einem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

[0024] Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt bevorzugt 100 nm bis $2\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt 200 nm bis $1,8$

μm , stärker bevorzugt 300 nm bis $1,7\text{ }\mu\text{m}$, noch stärker bevorzugt 500 nm bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$ und noch stärker bevorzugt um 800 nm bis $1\text{ }\mu\text{m}$.

[0025] Die Schichtdicke der Sol-Gel-Schicht beträgt bevorzugt etwa $6\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt etwa $0,5\text{-}5,0\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt $1,0\text{-}5,0\text{ }\mu\text{m}$, oder $0,5\text{-}3,0\text{ }\mu\text{m}$ und am meisten bevorzugt $1,0\text{-}4,0\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Bevorzugt weist die Sol-Gel-Schicht eine gleichmäßige Dicke mit Schwankungen von weniger als 10% der Schichtdicke auf.

[0026] Das Metall ist bevorzugt ausgewählt ist aus Kohlenstoffstahl, Korten-Stahl, Metall mit verchromten Oberflächen, Metall mit mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen, Edelstahl und Aluminium.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0027] Ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche umfasst das Bereitstellen eines Metalls mit mindestens einer Metalloberfläche, und das Behandeln der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 600°C bis 1500°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss.

[0028] Es hat sich im Rahmen dieser Untersuchungen gezeigt, dass die Qualität von Oxidschichten unterschiedlich sein kann und abhängig von den Bedingungen unter denen sie entstanden sind ist. Außerdem hat sich gezeigt dass Struktur und Eigenschaften der Oxidschichten einen starken Einfluss auf die Haftfestigkeit nachträglich aufgebracht Sol-Gel Schichten haben. Die chemische Stabilität und Korrosionsbeständigkeit von Oxidschichten ist ein wesentlicher Einflussfaktor für die dauerhafte Haftung von Sol-Gel Schichten auf Oxidschichten als Haftgrund. Sol-Gel Schichten sind meist nicht vollständig frei von Poren. Durch diese Poren können korrosive Medien eindringen und die Oxidschicht angreifen. Der Abbau von Oxidschichten mit geringer Korrosionsbeständigkeit kann zur späteren Ablösung der Sol Gel Schichten führen.

[0029] Es hat sich gezeigt, dass die Bedingungen, unter denen Oxidschichten entstanden sind, zu erkennbaren Unterschieden in deren Struktur und Eigenschaften führen können. Dies hat einen direkten Einfluss auf die Haftfestigkeit von später aufgetragenen Sol-Gel Schichten.

Umfangreiche Untersuchungen zu den Parametern bei der Bildung von Oxidschichten auf Metalloberflächen und die daraus resultierenden Eigenschaften und deren Einfluss auf die Haftfestigkeit von Sol-Gel-Schichten haben gezeigt, dass die Temperatur und der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre während der Bildung der Oxidschichten wesentlichen Einfluss auf die Haftfestigkeit von nachträglich aufgetragenen Sol-Gel Schichten haben. Diese überraschende und neue Erkenntnis führte in der Folge zur Entwicklung der Verfahren, die der gegenständlichen Erfindung zu Grunde liegen.

[0030] Die nach dem Stand der Technik bekannten und angewandten Verfahren zur Vorbehandlung von Me-

taloberflächen vor der Sol-Gel Beschichtung werden bei Temperaturen unter 100 °C angewendet und bestehen aus nasschemischen Prozessen.

[0031] Ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche umfasst eine Behandlung der Metalloberflächen mit hohen Temperaturen im Bereich von 600°C bis über 1300°C, bevorzugt 800°C bis 1200°C, insbesondere bevorzugt von 1000°C bis 1200°C, in Verbindung mit einem reichen Sauerstoffangebot von über 22 Vol.-%, d.h. einem Sauerstoffgehalt höher als dem der Erdatmosphäre, bevorzugt von 22-100 Vol.-%, stärker bevorzugt von 30-90 Vol.-%. Die geeignete Temperatur wird je nach dem zu beschichtenden Metall und dessen Oberflächenqualität gewählt.

[0032] Der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre liegt daher bei 22-100 Vol.-%, bevorzugt bei 30-90 Vol.-%.

[0033] Die Behandlung erfolgt bevorzugt entweder durch Behandeln mit einer Gasflamme (Beflammen), die einen deutlichen Überschuss an Sauerstoff aufweist und damit stark oxidierend wirkt, oder durch Behandeln mittels einem Sauerstoffplasma. Im Falle einer Gasflamme sind die übrigen Komponenten die in der Verbrennung in der Flamme verwendet werden und die Atmosphäre ausmachen, Brennstoffe wie Propan, Butan, ein Propan/Butan Gemisch, Wasserstoff, Methan.

[0034] In der Regel beträgt die Dauer der Behandlung 1 bis 10 Sekunden. Dabei wird lediglich eine dünne Werkstoffschicht an der Oberfläche erhitzt, ohne dass das darunter liegende Metall wesentliche Veränderungen erfährt. Die Behandlung der Metalloberflächen erfolgt bevorzugt in einem Zeitraum von 1 bis 10 Sekunden.

[0035] Es ist besonders bevorzugt, dass die Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss keine Schwefelverbindungen enthält. Geeignete Gase zur Beflammung sind Gase, die keine Bestandteile an Schwefel oder Schwefelverbindungen aufweisen. Diese können zur Bildung von Metallsulfiden führen und die Beschichtbarkeit beeinträchtigen.

[0036] Oxidschichten aus Atmosphärenplasma sind hingegen nicht zur Vorbehandlung geeignet, da der hohe Gehalt an Stickstoff von um die 78 Vol.-% in der natürlichen Atmosphäre zum Aufsticken der Metalloberflächen führt. Auf diesen Oberflächen kann anschließend keine fest haftende Sol-Gel Schicht aufgebracht werden.

[0037] Die bei der hohen Temperatur unter Sauerstoffüberschuss entstehenden Oxide führen zu einer deutlich verbesserten Haftfestigkeit und Homogenität von darauf aufgetragenen Sol-Gel Schichten. Es können in der Folge auch einige Metalle mit haftfesten und hochwertigen Sol-Gel Schichten versehen werden, auf denen dies zuvor nicht möglich war, wie z.B. Kohlenstoffstählen, Korten-Stahl und verchromten Oberflächen sowie auf mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen auf Edelstahl und Aluminium.

[0038] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Behandlung besteht darin, dass organische Rückstände auf zu beschichtenden Oberflächen, welche die Haftung der Beschichtungen nachteilig beeinflussen können, eben-

falls zuverlässig beseitigt werden. Daher können in nur einem Schritt sowohl die Metalloberfläche mit einer Oxidschicht vorbereitet werden, als auch organische Rückstände entfernt werden, so dass ein vereinfachtes Verfahren bereitgestellt wird. Daher ist bevorzugt, dass das Verfahren keinen zusätzlichen Schritt des Entfernens von organischen Rückständen von der mindestens einen Metalloberfläche umfasst.

[0039] Ein Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche, umfasst das Herstellen von Oxidschichten auf Metalloberflächen wie oben beschrieben. Des Weiteren umfasst das Verfahren, auf der entsprechend behandelten Metalloberfläche das Aufbringen eines flüssigen Sols auf der mindestens einen Metalloberfläche, bevorzugt durch Eintauchen, Fluten, Aufsprühen oder Aufstreichen, und das Reagieren lassen des Sols zu einem Gel, bevorzugt durch Verdunsten des Lösemittels. Optional kann zusätzlich ein Schritt des Härten des Gels, bevorzugt bei 160°C bis 300°C für eine Dauer von 10 bis 45 Minuten erfolgen.

[0040] In dem Verfahren erfolgt die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 1000°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 22-100 Vol.-% für 1 bis 10 Sekunden. In dem Verfahren erfolgt die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche bevorzugt mittels einer sauerstoffreichen Gasflamme oder mittels Sauerstoffplasma.

[0041] Das Sol umfasst bevorzugt in einem Lösemittel gelöste Silane der Formel $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}^n$ mit $n = 0, 1$ oder 2 umfasst, wobei jedes OR' unabhängig voneinander einen Hydroxy-, Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyrest darstellt und jedes R", wenn vorhanden, unabhängig voneinander einen Alkyl- und/oder Cycloalkylrest darstellt.

[0042] Das Sol umfasst des Weiteren bevorzugt ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti, Zr, Mg, Ca und Zn.

[0043] Sol-Gel Schichten auf erfindungsgemäß behandelten Oberflächen zeichnen sich durch eine deutlich verbesserte Haftfestigkeit und Homogenität aus im Vergleich zu Sol-Gel Schichten auf konventionell vorbehandelten Oberflächen.

[0044] Zur Ermittlung der Haftfestigkeit werden Testverfahren wie der Rockwell-Test, die Gitterschnittprüfung, die Ritzhärteprüfung, der Pull-Off-Test oder der Biegetest angewandt.

[0045] Beim Rockwell-Test (VDI Richtlinie 3198) wird ein Diamantkegel mit definierter Kraft in die Schichtoberfläche eingedrückt. In der Umgebung des Härte-Eindrucks ist die Schicht geschädigt, was sich im Mikroskop als Rissnetzwerk bzw. als Schichtausbrüche im Randbereich des Eindrucks erkennen lässt. Die Auswertung der Abplatzungen um den Eindruck herum kann entweder nach der VDI Richtlinie 3198 durch Einteilung in Haftklassen 1-6 geschehen, oder durch digitale Bildauswertung der abgeplatzten Flächenanteile, welches eine objektivere und feiner unterteilte Bewertung ergibt.

[0046] Bei der Gitterschnittprüfung wird die Haftfestig-

keit ermittelt, indem bis auf den Untergrund durchgehende Schnitte im rechten Winkel zueinander ausgeführt werden, so dass ein Gitter entsteht. Bei der Ritzhärteprüfung, die zur Beurteilung der Haftfestigkeit von organischen Schichtsystemen, wie z.B. Lacke und Anstrichstoffen, auf ebenen, glatten Probenplatten dient, wird das Probenmaterial mit einheitlicher Schichtdicke auf ebene Prüfbleche mit gleicher Oberflächenbeschaffenheit aufgetragen. Nach dem Trocknen wird die Haftfestigkeit bestimmt, indem die Bleche gegen einen abgerundeten Stift oder Meißel geführt werden, der mit Gewichten belastet wird, bis sich die Lackschicht vom Untergrund löst. Beim Pull-Off Test wird die minimale Zugkraft bestimmt, die nötig ist, um eine Einsicht- oder eine Mehrschicht-Lackierung senkrecht zur Oberfläche abzuziehen oder abzureißen. Im Gegensatz zur Scherkraftbelastung der Ritzhärteprüfung wird mit dieser Methode die Beschichtung mit maximaler Zugkraft belastet. Für den Test wird zunächst ein Gegenhalter (Dolly) senkrecht auf die Beschichtung geklebt. Nachdem der Kleber ausgehärtet ist, wird ein Testgerät an den Gegenhalter angeschlossen und ausgerichtet, um eine Spannung senkrecht zur Testfläche zu erzeugen. Die Kraft wird schrittweise erhöht und beobachtet kontrolliert, bis die Beschichtungsfläche abgeht oder ein bestimmter Wert erreicht wird.

[0047] Bei dem Biegetest werden beschichtete Bleche mit einem definierten Radius abhängig von der Blechdicke D (x mal D) über einen Dorn um 90° gebogen. Festgestellt wird, ab welchem Radius sich die Beschichtung im Biegebereich ablöst. Der Multiplikator dient als Kenngröße. Eine zweite Kenngröße ist der Wert, um wie viele Grade sich das Blech über die 90° hinaus biegen lässt, ohne dass die Beschichtung sich ablöst.

[0048] Mittels Beflammen oder Sauerstoffplasma können fest haftende Sol-Gel Schichten auch auf Kohlenstoffstahl, Korten-Stahl und verchromten Oberflächen erzielt werden sowie auf mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen auf Edelstahl und Aluminium.

[0049] Es versteht sich für den Fachmann, dass eine Sol-Gel Schicht zunächst in Form eines flüssigen Sols mit darin schwebenden kolloidalen Partikeln aufgebracht wird, das sich anschließend in ein Gel umwandelt und schließlich eine feste, harte Lackschicht bildet. Wenn also vom "Auftragen des Sol-Gel-Lacks" bzw. dem "Härten des Sol-Gel-Lacks" die Rede ist, weiß der Fachmann, in welchem Zustand sich das Sol-Gel-System dabei befindet.

[0050] Sol-Gel-Beschichtungen bestehen in der Regel aus zwei Reaktionskomponenten, die kurz vor der Verarbeitung in einem festen Verhältnis zueinander gemischt werden. Dieser Mischung wird zuletzt als dritte Komponente eine Verdünnung, meist ein Alkohol, zugemischt. Durch die Verdünnung werden die Konzentration der Reaktionsmischung und die Viskosität des fertigen Ansatzes eingestellt. Das Sol-Gel ist bevorzugt ein Kieselgel, basierend auf Silanen, die in Lösemittel gelöst werden, wobei das Kieselgel bevorzugt zudem ein oder mehrere weitere Sol-bildende Elemente enthält, bevor-

zugt ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti, Zr, Mg, Ca und Zn, wobei diese Elemente die Si-Atome in den kolloidalen Strukturen ersetzen. Bevorzugte Sol-Gel-Beschichtungen/Sol-Gel-Lacke sind in EP 2145980 beschrieben. Hiermit wird insbesondere Bezug genommen auf die in EP 2145980 beschriebenen Sol-Gel-Beschichtungen sowie das Verfahren zu deren Anwendung.

[0051] Es ist jedoch auch möglich, andere anorganische, transparente, dichte und chemisch beständige Beschichtungen zu verwenden, die in der Lage sind die Farbschicht vollständig zu imprägnieren.

[0052] Die Ausgangsverbindungen zur Bildung der Sole und schließlich des Sol-Gel-Lacks sind hydrolysierbare Silane der Formel SiR_4 , wobei die 4 Reste R 2-4 hydrolysierbare Reste OR' und 0-2 nicht-hydrolysierbare Reste R" umfassen. Diese Ausgangs-Silane können also auch als $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ mit $n = 0, 1$ oder 2 dargestellt werden. Wenn zusätzliche Sol-bildende Elemente, wie sie eben beschrieben wurden, eingesetzt werden, sind entsprechende Verbindungen gemäß den Wertigkeiten der Elemente als Ausgangsverbindungen zu wählen, etwa AlR_3 , usw.

[0053] Die hydrolysierbaren Reste OR' sind Hydroxy-, Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyreste. Geeignete Beispiele hierfür umfassen etwa Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, i-Butoxy-, t-Butoxy-, Pentoxy-, Hexoxy-, Cyclopentyloxy-, Cyclohexyloxyreste, wobei insbesondere Ethoxy-, n-Propoxy- und Isopropoxyreste bevorzugt werden. Die hydrolysierbaren Reste OR' können gleich oder verschieden voneinander sein.

[0054] Die nicht-hydrolysierbaren Reste R", so sie vorhanden sind, sind Alkyl- und/oder Cycloalkylreste. Geeignete Beispiele hierfür umfassen etwa Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, t-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexylreste, wobei insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropylreste bevorzugt werden. Die nicht-hydrolysierbaren Reste R" können ebenfalls gleich oder verschieden voneinander sein.

[0055] Die Ausgangsverbindungen der Sole können aus einer einzigen Art von Silan bestehen, häufig werden sie aber Gemische aus mehreren Silanen (und gegebenenfalls zusätzlichen Sol-bildenden Ausgangsverbindungen anderer Elemente) umfassen. Bevorzugt ist, dass zumindest eine der Komponenten der Ausgangsverbindungen ein Silan der Formel $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ mit $n = 0$ ist, also $\text{Si}(\text{OR}')_4$. Beispielsweise kann eine bevorzugte Sol-Gel-Schicht die Ausgangsmaterialien TEOS (Tetraethoxyorthosilan) und MTES (Methyltriethoxysilan) und/oder DMDES (Dimethyldiethoxysilan) umfassen.

[0056] Daneben können natürlich auch andere, auf dem Gebiet der Sol-Gel-Systeme übliche Zusatzstoffe eingesetzt werden, beispielsweise zusätzliche Netzwerkbildner, wie etwa Acryloxypropyltrimethoxysilan bzw. Methacryloxypropyltrimethoxysilan, die für weitere organische Vernetzungen sorgen können, insbesondere wenn ein nicht unerheblicher Teil der Ausgangsverbindungen sogenannte netzwerkandelnde Verbindungen

der Formel $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ mit $n = 1$ oder 2 sind.

[0057] Im Sol sind die Ausgangsverbindungen zum Teil zu den entsprechenden Hydroxyverbindungen (etwa Orthokieselsäure, Trihydroxyalkylsilan, usw.) hydrolysiert, was durch die Zugabe eines Katalysators, etwa von Säure, begünstigt werden kann. Aufgrund der hohen Neigung zur Kondensation dieser Hydroxyverbindungen können diese nun unter Abspaltung von Wasser zu kleineren Siloxannetzwerken kondensieren. In dem Sol liegen bereits kolloidale Partikel vor, die Siloxan-Bindungen enthalten. Siloxan-Bindungen sind Bindungen der Form Si-O-Si , wobei "Si" drei voneinander unabhängige beliebige Bindungen mit anderen Elementen, insbesondere mit OH, OR' und R'', symbolisiert, wodurch eine dreidimensionale vernetzte Struktur in den kolloidalen Partikeln entsteht. Dabei haben OR' und R'' dieselbe Bedeutung wie oben.

[0058] Das Auftragen des Sol-Gel-Lacks kann dabei auf jede beliebige Art und Weise erfolgen, etwa durch Eintauchen, Fluten, Aufsprühen oder Aufstreichen. Vorzugsweise erfolgt er jedoch durch Aufsprühen, da dies eine genaue Kontrolle der pro Flächeneinheit aufgetragenen Menge ermöglicht.

[0059] Dabei kann die Menge nach Bedarf eingestellt werden. Beispielsweise kann ein Sol-Gel-Schicht eine Schichtdicke von bis zu etwa $6\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, oder von etwa $0,5\text{--}5,0\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt $1,0\text{--}5,0\text{ }\mu\text{m}$, oder $0,5\text{--}3,0\text{ }\mu\text{m}$ und am meisten bevorzugt $1,0\text{--}4,0\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Bevorzugt weist die Sol-Gel-Schicht eine gleichmäßige Dicke mit Schwankungen von bevorzugt weniger als 10% der Schichtdicke auf.

[0060] Die Viskosität des Sol-Gel-Lacks kann vom Fachmann eingestellt werden. Es ist bekannt, dass das Sol bei entsprechend hoher Verdünnung in seinem Lösemittel ausreichend dünnflüssig ist, um in die eventuell vorhandenen Poren einer Oberfläche einzudringen. Es ist bekannt, dass das Sol bei entsprechend hoher Verdünnung in seinem Lösemittel ausreichend dünnflüssig ist, um durch Spritzen, Sprühen, Walzen oder Streichen aufgebracht zu werden.

[0061] Geeignete Lösemittel für das Sol sind Wasser und vor allem Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, wobei Ethanol und Isopropanol aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften und der geringen Toxizität ihrer Dämpfe bevorzugt werden.

[0062] Daraufhin lässt man das aufgetragene Sol zu einem Gel reagieren. Diese Reaktion überführt das flüssige Sol in eine feste Gelschicht, in der sich die kolloidalen Partikel des Sols durch weitere Hydrolyse und Kondensation miteinander und mit noch nicht hydrolysierten und kondensierten Ausgangsverbindungen vernetzen. Dies kann beispielsweise durch Verdunsten des alkoholischen Lösemittels beim Trocknen geschehen.

[0063] Nach dem Trocknen der Oberflächen können die Sol-Gel-Beschichtungen eingebrannt werden, wodurch sich eine glaskeramische Struktur bildet, die fest haftet, alterungsbeständig und unempfindlich gegen Umwelteinflüsse ist. Das Einbrennen der Beschichtung kann

vom Fachmann nach üblicher Vorgehensweise durchgeführt werden.

[0064] Beispielsweise werden die mit dem Gel beschichteten Oberflächen einer thermischen Härtung, bei z.B. 250°C unterzogen. Dies geschieht bei erhöhten Temperaturen, wobei sich das Gel in eine farblose, transparente, glasartige Schicht umwandelt. Die Kiesel-Bestandteile wandeln sich dabei in ein noch stärker vernetztes Siliziumdioxid um, das je nach Zusammensetzung des zugrundeliegenden Sols weitere Bestandteile wie etwa Aluminiumoxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid enthalten kann. Diese Schichten sind hart, geschlossen und beständig gegen viele der Chemikalien, mit denen eine Oberfläche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung kommen kann, sowie gegen Temperaturen bis etwa 500°C .

[0065] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die beschichtete Oberfläche bei der anschließenden Härtung des Gels Temperaturen von 160°C bis 300°C , besonders bevorzugt von 160°C bis 250°C und weiter bevorzugt von 160°C bis 220°C ausgesetzt. Diese Härtung sollte für eine Dauer von mindestens 10 Minuten, vorzugsweise 20 bis 45 Minuten, beispielsweise 30 Minuten lang erfolgen. Die Härtung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 250°C , zwischen 180°C und 210°C , beispielsweise bei 200°C , durchgeführt, aber auch Temperaturen unterhalb von 180°C eignen sich hierfür. Dabei wandelt sich das Gel in einen harten, farblosen und transparenten, glasartigen Lack um, der die Oberfläche dicht versiegelt, seinerseits keine Risse aufweist und der Oberfläche eine hohe Härte und Verschleißbeständigkeit verleiht.

[0066] Die Prozesse der Gelbildung und der Härtung des Gels können dabei ineinander übergehen, da etwa eine Gelbildung durch Trocknen und Verdunsten des Lösemittels zumindest teilweise auch noch zu Beginn der Behandlung zur Härtung erfolgen kann. Auch ein solches Verfahren, bei dem die Prozesse der Gelbildung und der Härtung des Gels ineinander übergehen, ist von der Erfindung umfasst.

[0067] Es können jedoch auch andere herkömmliche Härtungsverfahren, insbesondere eine kathodische Härtung, durchgeführt werden. Die kathodische Härtung kann dabei beispielsweise gemäß der Patentanmeldung DE 21 26 129 erfolgen.

[0068] Die Erfindung betrifft auch einen Korten-Stahl mit behandelter Oberfläche, enthaltend eine farblose, transparente, Beschichtung auf einer Oberfläche des Korten-Stahls, wobei die Oberflächenbehandlung nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird. Der erfindungsgemäße Korten-Stahl unterscheidet sich strukturell von bekannten Korten-Stählen, was an der Farbe und den Eigenschaften, wie Stabilität gegen Korrosion, erkennbar ist.

[0069] Als Sol-Gel-Beschichtung/Sol-Gel-Lack können z. B. POLIANT oder POLISEAL von POLIGRAT verwendet werden.

[0070] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Metall

umfassend eine oxidierte Metalloberfläche, die mit einem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

[0071] Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt bevorzugt 100 nm bis 2 μm , stärker bevorzugt 200 nm bis 1,8 μm , stärker bevorzugt 300 nm bis 1,7 μm , noch stärker bevorzugt 500 nm bis 1,5 μm und noch stärker bevorzugt um 800 nm bis 1 μm .

[0072] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff umfassend ein Metall mit mindestens einer oxidierten Metalloberfläche und einer Sol-Gel Schicht darauf, wobei der Werkstoff gemäß einem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

[0073] Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt bevorzugt 100 nm bis 2 μm , stärker bevorzugt 200 nm bis 1,8 μm , stärker bevorzugt 300 nm bis 1,7 μm , noch stärker bevorzugt 500 nm bis 1,5 μm und noch stärker bevorzugt um 800 nm bis 1 μm .

[0074] Die Schichtdicke der Sol-Gel-Schicht beträgt bevorzugt etwa 6 μm , stärker bevorzugt etwa 0,5-5,0 μm , stärker bevorzugt 1,0-5,0 μm , oder 0,5-3,0 μm und am meisten bevorzugt 1,0-4,0 μm aufweisen. Bevorzugt weist die Sol-Gel-Schicht eine gleichmäßige Dicke mit Schwankungen von weniger als 10% der Schichtdicke auf.

[0075] Das Metall ist bevorzugt ausgewählt aus Kohlenstoffstahl, Korten-Stahl, Metall mit verchromten Oberflächen, Metall mit mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen, Edelstahl und Aluminium.

Beispiele:

Beispiel 1:

[0076] Ein Edelstahlblech der Größe DIN A5 von 1 mm Dicke aus Werkstoff 1.4301 mit mechanisch auf Spiegelglanz polierter Oberfläche wurde in einer Tauchentfettung gereinigt, mit Wasser gespült, an Luft getrocknet und im Spritzverfahren mit einer Sol-Gel Schicht beschichtet. Anschließend wurde die Oberfläche für eine Dauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von 250 °C an Luft gehärtet.

[0077] Nach dem Abkühlen konnte die Beschichtung stellenweise mit dem Daumen abgerieben werden. Bei einem Biegeversuch um 90° mit einem Biegeradius von 5 mal die Blechdicke löste sich die Beschichtung im Bereich der Verformung vollständig ab.

Beispiel 2:

[0078] Ein Edelstahlblech gemäß dem in Beispiel 1 wurde wie dieses entfettet und getrocknet. Anschließend wurde die Oberfläche mit einer Dauer von 3 Sekunden mit einer sauerstoffreichen (blauen) Gasflamme beflammt und nach dem Abkühlen im Spritzverfahren mit einer Sol-Gel Schicht beschichtet. Anschließend wurde die Oberfläche für die Dauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von 250 °C gehärtet.

[0079] Nach dem Abkühlen war die Beschichtung fest

haftend und konnte nicht mit dem Daumen abgerieben werde. Bei einem Biegeversuch um 180° mit einem Biegeradius von 5 mal Blechdicke zeigte die Beschichtung im Bereich der Verformung keine Ablösung oder Rissbildung.

Beispiel 3:

[0080] Ein Blech aus Korten-Stahl der Größe DIN A5 mit 1 mm Dicke und mit stellenweisen leichten Anrostungen wurde in einer Tauchentfettung gereinigt, mit Wasser gespült und es wurde ohne weitere Vorbehandlung im Spritzverfahren eine Sol-Gel Beschichtung aufgebracht. Diese wurde anschließend für die Dauer von 30 Minuten bei 250°C an Luft gehärtet.

[0081] Nach dem Abkühlen ließ sich die Schicht von der Oberfläche von der Oberfläche mit dem Finger abwischen. Bei einem Biegeversuch um 90° mit einem Radius von 5 x D löste sich die Beschichtung im Biegebereich vollständig ab.

Beispiel 4:

[0082] Ein Blech aus Korten-Stahl wie im Beispiel wurde in einer Tauchentfettung gereinigt, mit Wasser gespült und getrocknet. Anschließend wurde es für die Dauer von 5 Sekunden mit einer sauerstoffreichen (blauen) Gasflamme beflammt. Nach dem Abkühlen war die Beschichtung fest haftend und ließ sich nicht mit dem Daumen abreiben. Bei einem Biegeversuch um 180° mit einem Radius von 5 mal Blechdicke löste sich die Beschichtung nicht ab und zeigte im Biegebereich keine Ablösungen oder Risse. In einem anschließenden Salzsprühtest über die Dauer von 400 Stunden zeigte die Oberfläche keine Korrosion.

Beispiel 5:

[0083] Ein Blech aus Korten-Stahl wurde mittels einer Vorbehandlung in einer Lösung mit 15% Wasserstoffperoxid oxidiert und anschließend wurde im Spritzverfahren eine Sol-Gel-Beschichtung aufgebracht und bei 250°C für die Dauer von 30 Minuten eingebrannt.

[0084] Die Schicht ließ sich nicht mit dem Finger abreiben und bestand den Biegeversuch mit einem Radius von 5 mal Blechstärke um 90°, ohne sich abzulösen. In einem anschließenden Salzsprühtest zeigte die Oberfläche bereits nach 40 Stunden deutliche Korrosion. Die hohe Korrosionsbeständigkeit der Oberfläche in Beispiel 4 im Vergleich zu Beispiel 5 zeigt den Einfluss der Qualität der durch das erfindungsgemäße Verfahren in Beispiel 4 erzeugten Oxidschicht als Basis der Beschichtung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf ei-

ner Metalloberfläche, umfassend

- Bereitstellen eines Metalls mit mindestens einer Metalloberfläche, und
 - Behandeln der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 600°C bis 1500°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss.
2. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach Anspruch 1, wobei der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre bei 22-100 Vol.-% liegt.
3. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach Anspruch 2, wobei der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre bei 30-90 Vol.-%, liegt.
4. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach Anspruch 3, wobei der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre bei 40-80 Vol.-%, liegt.
5. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach Anspruch 1, wobei die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche mittels einer sauerstoffreichen Gasflamme oder mittels Sauerstoffplasma erfolgt.
6. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Behandlung der Metalloberflächen in einem Zeitraum von 1 bis 10 Sekunden erfolgt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss keine Schwefel-Verbindungen enthält.
8. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Verfahren keinen zusätzlichen Schritt des Entferns von organischen Rückständen von der mindestens einen Metalloberfläche umfasst.
9. Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche, umfassend:
- Herstellen von Oxidschichten auf Metalloberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,
 - Aufbringen eines flüssigen Sols auf der mindestens einen Metalloberfläche, bevorzugt durch Eintauchen, Fluten, Aufsprühen oder Aufstreichen, und
 - Reagieren lassen des Sols zu einem Gel, bevorzugt durch Verdunsten des Lösemittels, und

optional

- Härten des Gels, bevorzugt bei 160°C bis 300°C für eine Dauer von 10 bis 45 Minuten.

- 5 10. Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche nach Anspruch 9, wobei die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 600°C bis 1500°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 22-100 Vol.-% für 1 bis 10 Sekunden stattfindet oder mittels einer sauerstoffreichen Gasflamme oder mittels Sauerstoffplasma erfolgt.
- 10 11. Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche nach einem der Ansprüche 9 bis 10, wobei das Sol in einem Lösemittel gelöste Silane der Formel $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ mit $n = 0, 1$ oder 2 umfasst, wobei jedes OR' unabhängig voneinander einen Hydroxy-, Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyrest darstellt und jedes R'' , wenn vorhanden, unabhängig voneinander einen Alkyl- und/oder Cycloalkylrest darstellt.
- 15 12. Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf Metalloberflächen nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei das Sol des Weiteren ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti, Zr, Mg, Ca und Zn, umfasst.
- 20 13. Metall umfassend eine oxidierte Metalloberfläche, die mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellt wurde.
- 25 14. Werkstoff umfassend ein Metall mit mindestens einer oxidierten Metalloberfläche und einer Sol-Gel Schicht darauf, wobei der Werkstoff mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12 hergestellt wurde.
- 30 15. Metall nach Anspruch 13 oder Werkstoff nach Anspruch 14, wobei das Metall ausgewählt ist aus Kohlenstoffstahl, Korten-Stahl, Metall mit verchromten Oberflächen, Metall mit mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen, Edelstahl und Aluminium.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 00 2169

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 816 219 A1 (LINDE AG [DE]; THYSSENKRUPP STEEL AG [DE]) 8. August 2007 (2007-08-08) * Zusammenfassung * * Abbildung 3 * * Absätze [0009], [0012], [0023], [0032] *	1-5,7,8,13,15	INV. C23C18/04 C23C18/12 C23C8/12 C23C28/04
X	EP 2 848 715 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 18. März 2015 (2015-03-18) * Zusammenfassung * * Anspruch 6 * * Absätze [0001], [0010], [0047] - [0050] *	1,2,5,7,8,13,15 6	
X	DE 10 2010 037254 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]) 1. März 2012 (2012-03-01) * Zusammenfassung * * Absätze [0002], [0035] *	1,5-8,13,15	
X	DE 199 37 186 C1 (MANNESMANN SACHS AG [DE]) 7. September 2000 (2000-09-07) * Zusammenfassung * * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeilen 47-54 *	1,6-8,13,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
X	EP 1 975 128 A1 (OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO [JP]; YOSHIHARA MASAHIRO [JP]) 1. Oktober 2008 (2008-10-01) * Zusammenfassung * * Tabellen 1, 2 * * Absätze [0038] - [0040], [0043] *	1,2,7-9,12-15	
X	EP 0 967 297 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) * Zusammenfassung * * Beispiele 1, 4, 5 * * Absätze [0041] - [0050] *	1,5,7-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. Juni 2017	Prüfer Lange, Ronny
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 Patentedokument, 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)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 16 00 2169

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-8, 13, 15

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht auf einer Metalloberfläche, umfassend: - Bereitstellen eines Metalls mit mindestens einer Metalloberfläche, und - Behandeln der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 600°C bis 1500°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss, und entweder wobei der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre optional bei 22-100 Vol.-%, bevorzugt bei 30-90 Vol.-% und besonders bevorzugt bei 40-80 Vol.-%, liegt und/oder wobei die Behandlung der mindestens einen Metalloberfläche mittels einer sauerstoffreichen Gasflamme oder mittels Sauerstoffplasma erfolgt und/oder wobei die Behandlung der Metalloberflächen in einem Zeitraum von 1 bis 10 Sekunden erfolgt.

Erfinderische Idee I betrifft auch ein Metall, das mit diesem Verfahren hergestellt wurde und eine oxidierte Metalloberfläche aufweist, wobei das Metall ausgewählt ist aus Kohlenstoffstahl, Korten-Stahl, Metall mit verchromten Oberflächen, Metall mit mechanisch auf Hochglanz polierten Oberflächen, Edelstahl und Aluminium.

2. Ansprüche: 9-12, 14

Erfinderische Idee II betrifft ein Verfahren zur haftfesten Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht auf einer Metalloberfläche, umfassend: - Herstellen von Oxidschichten auf Metalloberflächen umfassend - Bereitstellen eines Metalls mit mindestens einer Metalloberfläche, und - Behandeln der mindestens einen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 600°C bis 1500°C in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffüberschuss und anschließend:

- Aufbringen eines flüssigen Sols auf der mindestens einen Metalloberfläche, bevorzugt durch Eintauchen, Fluten, Aufsprühen oder Aufstreichen, und - Reagieren lassen des Sols zu einem Gel, bevorzugt durch Verdunsten des Lösemittels, und optional - Härten des Gels, bevorzugt bei 160°C bis 300°C für eine Dauer von 10 bis 45 Minuten.

Erfinderische Idee II betrifft zudem einen nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoff umfassend ein Metall mit mindestens einer oxidierten Metalloberfläche und einer Sol-Gel Schicht darauf.

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

EP 16 00 2169

5 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.

26-06-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	EP 1816219 A1	08-08-2007	AT 516372 T BR PI0707378 A2 CA 2637847 A1 CN 101448963 A DE 102006005063 A1 EP 1816219 A1 EP 1979495 A2 ES 2369010 T3 JP 5268650 B2 JP 2009525401 A KR 20080109737 A US 2009188591 A1 WO 2007087973 A2	15-07-2011 03-05-2011 09-08-2007 03-06-2009 09-08-2007 08-08-2007 15-10-2008 24-11-2011 21-08-2013 09-07-2009 17-12-2008 30-07-2009 09-08-2007
25	EP 2848715 A1	18-03-2015	CN 105531404 A EP 2848715 A1 JP 2017500451 A KR 20160055858 A US 2016215360 A1 WO 2015036150 A1	27-04-2016 18-03-2015 05-01-2017 18-05-2016 28-07-2016 19-03-2015
30	DE 102010037254 A1	01-03-2012	CN 103080363 A DE 102010037254 A1 EP 2611946 A1 US 2014144550 A1 WO 2012028465 A1	01-05-2013 01-03-2012 10-07-2013 29-05-2014 08-03-2012
35	DE 19937186 C1	07-09-2000	KEINE	
40	EP 1975128 A1	01-10-2008	EP 1975128 A1 JP WO2007083729 A1 US 2010226850 A1 WO 2007083729 A1	01-10-2008 11-06-2009 09-09-2010 26-07-2007
45	EP 0967297 A1	29-12-1999	AU 1351499 A EP 0967297 A1 US 6465108 B1 WO 9928534 A1	16-06-1999 29-12-1999 15-10-2002 10-06-1999
50				
55				

EPO FORM P0461

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

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

- EP 2145980 A [0050]
- DE 2126129 [0067]