

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82104011.0

⑤① Int. Cl.³: **C 25 D 11/18**
C 11 D 7/08

⑳ Anmeldetag: 08.05.82

③① Priorität: 16.05.81 DE 3119538

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.82 Patentblatt 82/49

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: Osberghaus, Rainer, Dr.
Südallee 47
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑦② Erfinder: Ellwanger, Hans, Dr.
Eulenweg 29
D-5653 Leichlingen(DE)

⑦② Erfinder: Marsen, Horst, Dr.
Wacholderweg
D-5014 Kerpen(DE)

⑦② Erfinder: Bossek, Harald
Wevelinghover Strasse 12
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑤④ Reinigung von Oberflächen aus anodisch oxidiertem Aluminium und dessen Legierungen.

⑤⑦ Die Reinigung erfolgt mit wässrigen sauren Lösungen
(pH < 2) der Zusammensetzung:

- a) 5-20 Gew.% HNO₃ (berechnet als 65% ige Lösung)
- b) 0,2-10 Gew.% Phosphorsäurepartialester
- c) 0,5-20 Gew.% komplexierend wirkende Phosphon-
säure oder Phosphonocarbonsäure
- d) 1-20 Gew.% nichtionische und/oder anionische Ten-
side
- e) 0-30 Gew.% Lösungsvermittler und/oder organische
Lösungsmittel
- f) 40-90 Gew.% Wasser

Die Lösung wird als dünner Film aufgetragen und nach
hinreichender Einwirkung mit Wasser abgespült.

Vorteil: Wenig aufwendige Reinigung großflächiger Alu-
miniumteile, z.B. Fassadenverkleidungen ohne gravierende
Veränderung der anodischen Oxidationsschicht.

EP 0 066 117 A1

4000 Düsseldorf, den 14.5.1981

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr.Ar/KK

Patentanmeldung D 6375 EP

"Reinigung von Oberflächen aus anodisch oxidiertem
Aluminium und dessen Legierungen"

5 Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Oberflächen aus anodisch oxidiertem Aluminium und dessen Legierungen.

10 Durch eine Anodisierung werden dünne Schichten aus Aluminiumoxid auf der Oberfläche ausgebildet, die im Herstellungsprozeß dann, meistens durch Behandlung mit siedendem Wasser, verdichtet werden, so daß die Poren verschlossen sind. Die so behandelten Aluminiumoberflächen sind sehr hart und gegen Witterungseinflüsse weitgehend geschützt.

15 Daher gelangen in der Praxis anodisch oxidierte Aluminiumoberflächen wegen der hohen Schutzwirkung und des attraktiven Aussehens, insbesondere bei Außenanwendung, häufig zum Einsatz. Großflächige Aluminiumteile mit anodisch oxidiertter Oberfläche werden beispielsweise oft als Fassadenverkleidung verwendet.

5 Zur Reinigung von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen und dessen Legierungen werden neutrale Reinigungsmittel empfohlen, da alkalisch wirkende Reini-
ger leicht die Metalloberfläche des Aluminiums an-
greifen.

10 Die Reinigungswirkung schleifmittelfreier neutraler Reiniger ist insbesondere im Bauwesen zur Reinigung stark verschmutzter Metallfassaden aus Aluminium oder ähnlichem Material häufig nicht ausreichend. Verwen-
det man neutrale Reiniger, die eine abrasive Kompo-
nente enthalten, so kann zwar der gewünschte Effekt erzielt werden, jedoch sind diese Verfahren recht zeitraubend und kostenaufwendig.

15 Als saure, wenig angreifende Reinigungskomponente wurden auch schon kurzkettige Phosphorsäureester vorgeschlagen. Ohne mechanische Unterstützung entfernen aber auch derartige Mittel nur leicht anhaftende Verschmutzungen.

20 Schließlich sind saure Reiniger für anodisch oxidierte Aluminiumoberflächen aus der DE-AS 27 21 573 bekannt. Diese Mittel bestehen aus einer sauren Behandlungslösung im pH-Bereich von 0,8 bis 3 und enthalten komplexe Fluorverbindungen des Bors, Aluminiums, Siliziums, Titans oder Zirkoniums einzeln
25 oder im Gemisch. Es wird eine gute Reinigungswirkung erzielt, wobei nach einer Einwirkungszeit von bis zu 5 Minuten kein meßbarer Angriff auf die Oxidschicht eintritt.

30 Bei der Fassadenreinigung können jedoch erheblich längere Verweilzeiten des Reinigers, insbesondere an weniger zugänglichen Fassadenelementen, nicht ausgeschlossen werden. Für die Praxis wäre es daher von erheblichem Vorteil, wenn ein Reinigungsverfahren angewandt werden kann, das mit geringerem Aufwand als bei der
...

abrasiven Reinigung die Entfernung auch stärkerer Verschmutzungen von Metallfassaden gestattet, ohne daß das Fassadenmaterial bei längerem Kontakt mit dem Reiniger angegriffen wird.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen und dessen Legierungen mittels wäßriger saurer Lösungen, die bei Umgebungstemperatur als dünner Film aufgetragen und nach hinreichender Einwirkung mit
- 10 Wasser wieder abgespült werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit sauren Lösungen (pH-Bereich kleiner als 2) durchführt, die
- a. 5 bis 20 Gewichtsprozent HNO_3 (berechnet als 65 %ige Lösung)
- 15 b. 0,2 bis 10 Gewichtsprozent Phosphorsäurepartial-ester
- c. 0,5 bis 20 Gewichtsprozent komplexierend-wirkende Phosphonsäure oder Phosphonocarbonsäure
- d. 1 bis 20 Gewichtsprozent nichtionische und/oder
- 20 e. 0 bis 30 Gewichtsprozent Lösungsvermittler und/oder organische Lösungsmittel sowie
- f. 40 bis 90 Gewichtsprozent Wasser
- enthalten.
- 25 Als Salpetersäure wird zweckmäßigerweise eine 65 prozentige Lösung verwendet. Bei den zur Anwendung gelangenden Phosphorsäurepartialestern handelt es sich um Gemische aus Mono- und Diphosphorsäureester. Derartige Produkte können durch Umsetzung von Phosphor-
- 30 säure mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 3 C-Atomen hergestellt werden.

Es sind in letzter Zeit zahlreiche Phosphonsäuren beschrieben worden, die komplexierend wirkende Eigenschaften aufweisen. Für die vorliegenden Zwecke kommen insbesondere 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren, insbesondere in Form der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, sowie 1-Aminoalkan-1,1-diphosphonsäuren oder auch Carboxylgruppen enthaltende Phosphonsäuren, wie 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure oder auch insbesondere Nitrilotrimethylenphosphonsäure in Betracht.

10 Als Tenside kommen Alkylsulfonsäuren der Kettenlänge C_8 bis C_{18} und/oder Alkylbenzolsulfonsäure mit 8 bis 15 C-Atomen im Alkylrest und/oder nichtionische Tenside, wie Anlagerungsprodukte von 8 bis 15 Mol Ethylenoxid an Alkylphenole, deren Alkylrest 8 bis 12 C-Atome
15 enthält sowie an Fettalkohole mit 8 bis 18 C-Atomen in Betracht.

Als Lösungsvermittler und/oder Lösungsmittel sind geeignet aliphatische Alkohole, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder n-Butylalkohole.

20 Weiterhin finden als Lösungsvermittler bekannte Verbindungen, wie Natriumcumolsulfonat beziehungsweise Cumolsulfonsäure Anwendung.

In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den sauren Lösungen noch Paraffinöl oder Siliconöle
25 als pflegende Komponente in geringen Mengen hinzuzufügen. Die beschriebenen Mittel werden in relativ konzentrierten Lösungen angewendet. Der Wassergehalt beträgt 40 bis 90, vorzugsweise 49 bis 80 Gewichtsprozent.

Die oben beschriebenen Reinigungslösungen werden bei Umgebungstemperatur auf die anodisierte Oberfläche in dünnem Film aufgetragen. Dies kann beispielsweise durch Aufsprühen, zweckmäßigerweise aber durch Bürsten, 5 Aufwalzen oder im Handwischverfahren, geschehen. Nach hinreichender Einwirkungszeit der Lösung wird diese dann mit Wasser abgespült. Ein wesentlicher Vorteil der oben beschriebenen Arbeitsweise besteht darin, daß die Lösung längere Zeit auf der Oberfläche verbleiben 10 kann, ohne daß ein merklicher Angriff auf die Aluminiumoxidschicht erfolgt.

Beispielea. Prüfung der Schädigung von anodisch oxidiertem
Aluminium durch saure Reiniger

Es wurden 16 x 8 cm große, nach üblichen Verfahren
 5 anodisch oxidierte hellbronzene Aluminiumprüfbleche
 verwendet. Die Schichtdicke, die in der nachstehen-
 den Tabelle 2 angegeben ist, lag zwischen 17 und
 23 μm . Die Aluminiumbleche wurden bei 20°C für 20
 10 Stunden zur Hälfte in die konzentrierten Testlösun-
 gen getaucht. Die Testlösungen (A-G) hatten die aus der
 Tabelle 1 ersichtliche Zusammensetzung. Danach wur-
 den die Bleche mit Wasser abgewaschen und auf even-
 tuelle Farbänderungen untersucht. Es wurde auch
 15 die Dicke der anodischen Oxidschicht sowie der
 Scheinleitwert Y und der dielektrische Verlustfak-
 tor d der Testfläche im Vergleich zur unbehandel-
 ten Hälfte des Prüfbleches gemessen. Als Vergleichs-
 testlösung (H) wurde dabei auch ein saurer Reiniger
 verwendet, der die nachstehende Zusammensetzung
 20 hatte:

	Amidosulfonsäure	10,0 Gew.-%
	Ammoniumhydrogenfluorid	0,4 Gew.-%
	Anlagerungsprodukt von 15 Mol	
	Ethylenoxid an Nonylphenol	10,0 Gew.-%
25	Wasser	79,6 Gew.-%

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 1

Produkt	A	B	C	D	E	F	G
Rezeptur							
HNO ₃ (65-proz.)	10	8	5	19,5	20	15	20
Phosphorsäurepartialester (1)	5	10	10	3,0	1	0,5	--
Nitrolotrimethylenphosphonsäure	5	0,5	--	5,0	10	0,5	--
Alkylbenzolsulfonsäure	--	2,5	5	--	--	--	--
Nonylphenolpolyglykolether	5 (15EO)	10 (13EO)	--	--	20 (7EO)	5 (7EO)	--
C ₁₂ -18Fettalkoholpolyglykolether	5 (11EO)	--	2 (15EO)	--	--	--	--
C ₁₂ -18Alkylsulfonsäure	--	--	--	10	--	10	--
Isopropanol	20	--	10	--	--	5	--
Na-Cumolsulfonat	--	--	--	3	--	2	--
dest. Wasser	50	69	71	64	49	62	80

Anmerkung: Angaben wie "(EO)" geben die Zahl der Ethylenoxidgruppen in dem betreffenden Tensid an.

b. Prüfung der Reinigungswirkung

- In einem Praxistest, der unter standardisierten Bedingungen durchgeführt wurde, wurde die reinigende Wirkung der Testprodukte A bis G gemäß Tabelle 1 im Vergleich zu einem abrasiven Reiniger der folgenden Rezeptur überprüft:

Abrasiver Grundreiniger

	Quarz-Kaolinit-Schleifmittel	20 Gew.-%
	Xylol	15 Gew.-%
10	Cyclohexanol	3 Gew.-%
	Fettalkoholethoxilat	2 Gew.-%
	Alkylbenzolsulfonsäure-Na-Salz	3 Gew.-%
	Wasser	57 Gew.-%

- Eine gleichmäßig und stark verschmutzt aussehende Eloxalfassadenfläche wurde in drei Prüffelder von jeweils 1 50 x 50 cm unterteilt. Das mittlere Prüffeld wurde mit dem abrasiven Reiniger so gut wie möglich gereinigt. Gegen diesen Standard wurden jeweils 2 sauer eingestellte Reiniger getestet. Die Reiniger wurden unverdünnt mittels eines mit der Prüflösung gesättigten Einwaschers gleichmäßig ohne Druck auf das Testfeld auftragen, so daß ein homogener dünner Reinigungsfilm zurückblieb. Nach einer Einwirkungszeit von 2 Minuten wurde mittels eines Lammfellwischers mit viel Wasser abgewaschen und die restliche Feuchtigkeit abgerakelt. Die Reinigungswirkung der beiden Testprodukte wurde jeweils im Vergleich zum Standard von drei unabhängig voneinander urteilenden Prüfern nach folgendem Schema bewertet:

...

Beurteilung	Punkte
besser als Standard	1
schlechter als Standard	0
gleich dem Standard	0,5 für Standard und Test- produkt

5

Die Tests wurden an zwei weiteren Fassaden, die anders
getönt waren, wiederholt. Die maximal erreichbare Punkt-
zahl betrug somit 9 Punkte. Ab 6 Punkten wurde das Test-
produkt in der Gesamtbeurteilung besser als der Stan-
dard eingestuft, bei 4 - 5,5 Punkten wurde es gleich,
unter 4 Punkten schlechter als der Standard eingestuft.

10

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

...

Tabelle 3 : Ergebnisse der Reinigungsversuche

	Produkt	Gesamtpunktzahl
	A	7
	B	6
5	C	4
	D	8
	E	9
	F	7
	G	3

Diese Versuchsergebnisse zeigen die überaus gute Reinigungsleistung der erfindungsgemäßen Produkte. Die Kombinationen, insbesondere D und E, sind der alleinigen Wirkung der Salpetersäure (Produkt G) deutlich überlegen. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß das flußsäurehaltige Produkt bereits nach 1 Stunde / 20°C äußerst starke Schädigung verursacht, wohingegen die erfindungsgemäßen Produkte selbst nach 20 Stunden / 20°C keine gravierende Veränderung der anodischen Oxidationsschicht hervorrufen.

Patentanspruch

- Verfahren zur Reinigung von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen und dessen Legierungen mittels wäßriger saurer Lösungen, die bei Umgebungstemperatur als dünner Film aufgetragen und nach hinreichender Einwirkung mit Wasser wieder abgespült werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit sauren Lösungen (pH-Bereich kleiner als 2) durchführt, die
- a. 5 bis 20 Gewichtsprozent HNO_3 (berechnet als 65 %ige Lösung)
 - b. 0,2 bis 10 Gewichtsprozent Phosphorsäurepartial-ester
 - c. 0,5 bis 20 Gewichtsprozent komplexierend wirkende Phosphonsäure oder Phosphonocarbonsäure
 - d. 1 bis 20 Gewichtsprozent nichtionische und/oder anionische Tenside
 - e. 0 bis 30 Gewichtsprozent Lösungsvermittler und/oder organische Lösungsmittel sowie
 - f. 40 bis 90 Gewichtsprozent Wasser
- enthalten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A, D	DE-B-2 721 573 (METALLGESELLSCHAFT)		C 25 D 11/18 C 11 D 7/08
A	DE-A-2 436 278 (FARLEY)		
A	US-A-3 004 879 (WHITHY)		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 88, Nr. 24, 12. Juni 1978, Seite 310, Nr. 175223u, Columbus Ohio (USA); J. RONES: "An acid-based cleaner for anodized aluminum architectural components". & ALUMINIUM (DUESSELDORF) 1977, 53(8), 493-6. *Zusammenfassung*		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 D 11/18 C 23 G 1/08 C 23 G 1/06 C 11 D 3/36 C 11 D 7/08 C 11 D 7/36
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-09-1982	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			