

12

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: **85201600.5**

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/66**, **C 23 F 11/173**,
C 23 F 17/00

22 Date of filing: **03.10.85**

30 Priority: **09.10.84 US 658697**

71 Applicant: **PARKER CHEMICAL COMPANY**,
32100 Stephenson Highway, Madison Heights
Michigan 48071 (US)

43 Date of publication of application: **16.04.86**
Bulletin 86/16

72 Inventor: **Farina, Samuel T.**, **35426 Rutherford, Mt.**
Clemens Michigan 48043 (US)

84 Designated Contracting States: **BE DE FR IT NL SE**

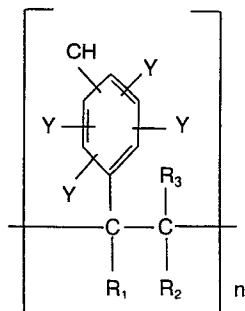
74 Representative: **Rieger, Harald, Dr.**, **Reuterweg 14**,
D-6000 Frankfurt am Main (DE)

54 Process for the treatment of aluminum surfaces.

57 Bei einem Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen in zwei aufeinanderfolgenden Stufen erfolgt zur Verbesserung der Schichtqualität ein Kontakt mit zunächst einer wässrigen, sauren Lösung, die

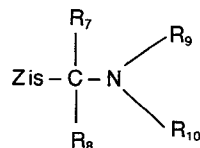
- a) Hafnium-, Zirkon- und/oder Titanionen, vorzugsweise 4 bis 100 ppm,
- b) Phosphationen, vorzugsweise 10 bis 200 ppm,
- c) Fluoridionen, vorzugsweise 4 bis 100 ppm,
- d) lösliche Tanninverbindung, vorzugsweise 25 bis 500 ppm,
- e) Komplexverbindung

enthält,
und anschliessend mit einer Lösung, die eine Verbindung der allgemeinen Formel



und/oder Salze hiervon enthält. In der Formel bedeuten
R₁ bis R₃ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5
Kohlenstoffatomen

Y Wasserstoff, Z, CR₄R₅OR₆, CH₂Cl, oder eine Alkyl- oder
Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen



R₄ bis R₁₀ Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkyl-Gruppen mit Kohlenwasserstoffketten bis zu einer Länge, bei der die Verbindung nicht mehr löslich oder dispergierbar ist,

und
n2 bis zu einer Zahl, bei der die Verbindung nicht mehr löslich oder dispergierbar ist.

0178020

PARKER CHEMICAL COMPANY
32100 Stephenson Highway
Madison Heights, Mich. 48071

26. September 1985
DROZ/LWÜ/2439P

Prov. Nr. 9335 M

Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen in zwei aufeinanderfolgenden Stufen sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur Vorbehandlung vor der anschließenden Lackierung.

Umweltbestimmungen, die mit Mindestbegrenzungen der zulässigen Richtwerte von umweltschädigenden Substanzen bei der Zuführung zu Abfallsystemen verbunden sind, geben zu einem Austausch der herkömmlichen, Chrom und Phosphat enthaltenden Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen durch chromfreie Überzugsmittel Veranlassung. Ein derartiges Überzugsmittel ist in der US - A - 4 338 140 beschrieben. Zur Verbesserung des Korrosionswiderstandes von Metallen, insbesondere von Eisen, Zink und Aluminium, sind dort Lösungen offenbart, die gelöstes Hafnium und/oder Zirkon sowie Fluorid, vorzugsweise auch Tannin, und gegebenenfalls auch Phosphat enthalten. Andere Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen, die verdünnte Lösungen von Poly-Alkenylphenol, Salze oder Derivate hiervon darstellen, sind in der US - A - 4 457 790 genannt.

Die an derartige Überzüge gestellten Qualitätsanforderungen sind vielfältig und variieren in ihrer Rangfolge mit dem Endverbrauch, dem das mit der Schutzschicht versehene Werkstück zugeführt wird. Von besonderer Bedeutung sind:

- 1.) Haftung des Überzuges auf der Metalloberfläche
- 2.) Haftung der nachfolgend aufgetragenen Endbeschichtung, z.B. von Farbe, Lack und dergl.
- 3.) Korrosionswiderstand des überzogenen, aber nicht endbeschichteten Werkstückes
- 4.) Korrosionswiderstand des endbeschichteten Werkstückes
- 5.) Farbe bzw. Farblosigkeit des erzeugten Überzuges
- 6.) Gleichmäßigkeit des Überzuges
- 7.) Schichtdicke des Überzuges im Hinblick auf die gestellten Mindestanforderungen
- 8.) Verformbarkeit des mit dem Überzug versehenen Werkstückes
- 9.) Veränderung des Aussehens der metallischen Oberfläche

Mit den bisher bekannten Verfahren gelingt es zwar, einzelne der geforderten Qualitätsansprüche zu erfüllen, jedoch sind dafür die Ergebnisse hinsichtlich der anderen Qualitätsanforderungen häufig unzufriedenstellend.

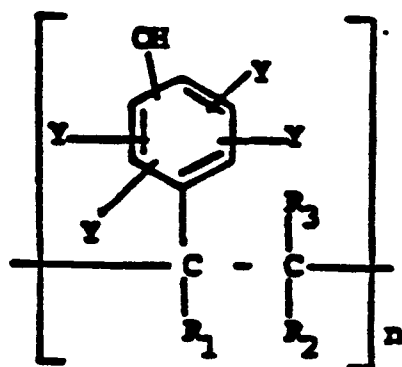
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen bereitzustellen, mit dessen Hilfe Überzüge mit hervorragendem Korrosionsschutz und Haftvermögen für Farbe, Lack und dergl. erhalten werden, die zudem auch die weiteren vorgenannten Anforderungen weitestgehend erfüllen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Aluminiumoberfläche zunächst mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, die wirksame Mengen von

- a) gelösten Metallen mindestens eines der Elemente Hafnium, Zirkon oder Titan,
- b) Phosphationen
- c) Fluoridionen
- d) löslicher Tanninverbindung
- e) Komplexverbindung

enthält,

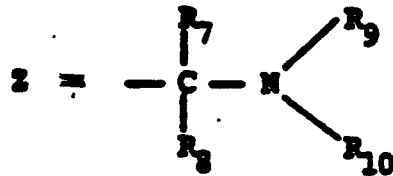
und anschließend mit einer Lösung nachbehandelt, die eine wirksame Menge einer löslichen oder dispergierbaren Verbindung der allgemeinen Formel



und/oder Salze hiervon enthält, wobei bedeuten:

R_1 bis R_3 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe
mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen

Y Wasserstoff, Z, $\text{CR}_4\text{R}_5\text{OR}_6$, CH_2Cl , oder eine Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen



R_4 bis R_{10} Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl- oder Phosphoalkyl-Gruppen mit Kohlenwasserstoffketten bis zu einer Länge, bei der die Verbindung nicht mehr löslich oder dispergierbar ist,

und

n 2 bis zu einer Zahl, bei der die Verbindung nicht mehr löslich oder dispergierbar ist.

Die Zirkonionen können in das Bad in Form jeder Zirkonverbindung, die in wäßriger, saurer Lösung löslich ist und keine nachteiligen Komponenten in das Bad einbringt, eingeführt werden. Beispiele für geeignete lösliche Zirkonverbindungen sind Fluozirkonsäure, Ammonium oder Alkalisalze hiervon, Zirkonfluorid, Zirkonnitrat, Zirkonsulfat und dergl. Die Verwendung von Alkalifluozirkonat beispielsweise von Kaliumfluorozirkonat (K_2ZrF_6) wird üblicherweise bevorzugt, da hierdurch gleichzeitig Zirkonionen und Fluoridionen in das Bad eingebracht werden. Die Konzentration der Zirkonionen kann in einem breiten Bereich von etwa 1 ppm bis etwa 5000 ppm und mehr schwanken, wobei Mengen, die zwischen 4 ppm und 100 ppm liegen, bevorzugt sind. Eine besonders zufriedenstellende Konzentration liegt bei ca. 50 ppm.

Die Quelle für Hafnium kann ebenfalls jede Hafniumverbindung sein, die im wäßrigen, sauren Medium löslich ist und keine die Lösung nachteilig beeinträchtigenden Bestandteile einbringt. Beispiele für erhältliche Hafniumverbindungen sind im Handbook of Chemistry and Physics, 55. Ausgabe, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio (1974) beschrieben. Bevorzugte Hafniumverbindungen sind Hafniumoxid und Säuren oder Salze, wie Hafnium- oder Hafnylnitrat, bzw. -fluorid oder -chlorid. Die Hafniumverbindung sollte in einer solchen Menge eingebracht werden, daß die Konzentration an Hafniumionen zwischen etwa 1 ppm und etwa 5000 ppm beträgt. Bevorzugt ist eine Konzentration an Hafniumionen im Bereich von 4 bis 100 ppm, insbesondere um etwa 50 ppm.

Auch als Quelle für Titan kann jede Verbindung, die in wäßrigem, saurem Medium löslich ist und keine nachteilig beeinflussenden Bestandteile einbringt, verwendet werden. Beispiele für geeignete Titanverbindungen sind Hexafluorotitan-säure, Titan- oder Titanylsulfat und Ammonium- oder Alkalisalze von Halogenotitanaten, wie Kaliumfluorotitanat. Salze, die sowohl Titan und Fluorid enthalten, sind üblicherweise bevorzugt, da sie gleichzeitig zwei der erforderlichen Badkomponenten in das Bad einbringen. Die Konzentration an Titanionen kann ebenfalls im Bereich von 1 bis 5000 ppm schwanken, wobei Konzentrationen im Bereich von 4 bis 100 ppm insbesondere um ca. 50 ppm bevorzugt sind.

Die Behandlungslösung kann nur Hafniumionen oder nur Zirkonionen oder nur Titanionen, aber auch Mischungen hiervon enthalten. Wenn Mischungen der genannten Metallionen verwendet werden, sollte die Konzentration der Mischung innerhalb des vorstehend genannten Bereiches, d.h. innerhalb des Bereichs von 1 bis 5000 ppm, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 100 ppm liegen.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die Behandlungslösung Zirkonionen oder überwiegend Zirkonionen.

Die Fluoridionen können in die Lösung in Form einfacher oder komplexer Fluoridverbindungen, wie in Form von Fluorwasserstoffsäure, oder in Form von einfachen oder Bifluoridsalzen von Alkalimetall oder Ammonium oder als komplexe Fluoridsäure bzw. Salze mit Bor, Silizium, Titan, Zirkon und dergl. als Zentralion eingebracht werden. Die Fluoridkonzentration kann etwa 1 ppm bis etwa 6000 ppm oder mehr betragen, wobei Mengen im Bereich von 4 bis etwa 100 ppm bevorzugt sind. Eine besonders herausragende Fluoridkonzentration liegt bei etwa 60 ppm. Die Fluoridkonzentration wird vorzugsweise in Beziehung zur Menge der Hafnium-, Zirkonium- und/oder Fluoridionen gesetzt. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Zirkon wenigstens 1,25 : 1, von Fluorid zu Hafnium wenigstens 0,64 : 1. Die maximale Fluoridkonzentration ist von einer derartigen Konzentration begrenzt, bei der ein bereits erhebliches Ätzen der Aluminiumoberfläche auftritt. Die maximale Fluoridkonzentration ist darüber hinaus von der Art der zu behandelnden Aluminiumoberflächen, aber auch von der Temperatur des Behandlungsbades und der Dauer der Behandlung abhängig.

Wie bereits vorstehend ausgeführt, wird die Fluoridkonzentration im Behandlungsbad im Verhältnis zur Konzentration von Hafnium und/oder Zirkon und/oder Titan kontrolliert, so daß ein stöchiometrisches Verhältnis von wenigstens 6 Mol Fluorid pro Mol der Metallionen vorhanden ist. Die Konzentration an freiem Fluorid im Bad wird üblicherweise durch eine spezifische Fluoridionenelektrode in Millivolt-Einheiten gemessen. Sie schwankt im allgemeinen in Abhängigkeit von der speziellen Badzusammensetzung und der Konzentration der Badbestand-

teile sowie vom pH-Wert des Bades. Für jedes spezielle Bad bei im wesentlichen konstantem pH-Wert besteht eine Relation zwischen der Millivolt-Anzeige und dem Gehalt an freiem Fluorid, die für eine zufriedenstellende Arbeitsweise des Bades verantwortlich ist. Die Millivolt-Anzeige stellt mithin ein einfaches Kontrollsystem für die Arbeitsweise des Bades dar. Die jeweils erforderliche Millivolt-Anzeige kann für jedes beliebige Bad durch einfache Untersuchungen hinsichtlich des gewünschten Ergebnisses festgestellt werden.

Es ist zweckmäßig, im Phosphatierbad Fluoborsäure in den Fällen einzusetzen, in denen ein Reservoir für freie Fluoridionen erwünscht ist, so daß die Fluoridionen, die zur Komplexbildung von Aluminium gebraucht werden, ständig nachgebildet werden können.

Zusätzlich zu Hafnium und/oder Zirkon und/oder Titan sowie Fluoridionen enthält das Bad lösliches, pflanzliches Tannin. Bei Tanninen handelt es sich um eine Gruppe von löslichen, kompliziert aufgebauten organischen Verbindungen, die weit über das Pflanzenreich verteilt sind. Alle Tanninextrakte enthalten Mischungen von polyphenolischen Substanzen und sind normalerweise an bestimmte Zucker gebunden (über Tannine siehe Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Kirk-Othmer; XII (1976), Seiten 303-341 und The Chemistry and Technology of Leather, Reinhold Publishing Corporation, New York, Seiten 98-220 (1958)).

Tannine werden üblicherweise als polyphenolische Verbindungen charakterisiert, die Molekulargewichte von etwa 400 bis etwa 3000 aufweisen. Sie können sogenannte hydrolysierbare oder kondensierte Tannine sein, je nach dem, ob das Produkt der Hydrolyse in siedender Mineralsäure löslich oder unlöslich ist. Häufig werden Tanninextrakte gemischt und enthalten

sowohl hydrolysierbare als auch kondensierte Formen. Es gibt nicht zwei Tanninextrakte, die vollkommen gleich sind. Die Hauptquellen für Tanninextrakte sind Rinde bzw. Borke von Flechten, Mangroven, Eichen, Eukalyptus, Hamloktannen, Fichten, Lärchen und Weiden. Auch bestimmte Hölzer, wie die von Quebracho, Kastanie und Eiche, sowie Früchte, Blätter und Wurzeln enthalten Tannin.

Der vorstehend verwendete Begriff pflanzliches Tannin ist angewendet, um einen Unterschied zu organischen Tanninen, wie vorstehend erwähnt, zu schaffen gegenüber mineralischen Tanninmaterialien, z.B. solchen, die Chrom, Zirkon u.ä. enthalten. Sowohl hydrolysierbare als auch kondensierte und gemischte Arten von pflanzlichem Tannin können innerhalb der vorliegenden Erfindung angewendet werden.

Das pflanzliche Tannin ist üblicherweise in einer Menge von wenigstens 1 ppm, vorzugsweise in einer Menge von wenigstens 25 ppm, bis hinauf zur Löslichkeitsgrenze im Phosphatierbad enthalten. Die obere Konzentration liegt vorzugsweise bei 500 ppm. Konzentrationen im Bereich von etwa 70 ppm sind insbesondere vorteilhaft.

Die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommende Behandlungslösung muß auf einen pH-Wert im sauren Bereich eingestellt werden. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn der pH-Wert kleiner als 5 und vorzugsweise wenigstens 2 ist. Sofern das Metall der Komponente a) Hafnium oder überwiegend Hafnium ist, liegt der pH-Wert vorzugsweise zwischen 2 und 3,5. Ist das Metall Zirkon oder überwiegend Zirkon, so sollte der pH-Wert zwischen etwa 3 und 4,5, insbesondere aber zwischen 3,5 und 4 liegen. Sofern als Metall Titan oder überwiegend Titan eingesetzt wird, sollte der pH-Wert vorzugsweise zwischen etwa 2,5 und etwa 4,0 liegen.

In Abhängigkeit von den eingesetzten Ausgangsstoffen hinsichtlich der Komponenten Hafnium und/oder Zirkon und/oder Titan sowie Fluorid kann der pH-Wert bereits im vorgenannten Bereich liegen, ohne daß es weiterer Anpassungen bedarf. Wenn jedoch eine Einstellung des pH-Wertes erforderlich ist, können die üblicherweise verwendeten anorganischen oder organischen Verbindungen zur Einstellung verwendet werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Mineralsäuren, beispielsweise Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, bzw. um Alkali- und Ammonhydroxide, -carbonate, -bicarbonate, -oxide oder -silikat.

Die im Behandlungsbad enthaltenen Phosphationen sollten in einer Menge von 10 bis etwa 200 ppm, insbesondere aber in einer Menge von 25 bis 75 ppm vorliegen. Der Bereich von 45 bis 55 ppm Phosphat ist besonders bevorzugt. Geeignete Quellen für Phosphationen sind z.B. Phosphorsäure und die zahlreichen Natrium-, Kalium- oder Ammonphosphate. Die Behandlungslösung kann gegebenenfalls auch Polyphosphorsäure, wie Pyrophosphorsäure, Tripolyphosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, oder Natrium- und Kaliumsalze hiervon enthalten. Auch ist ein Gehalt an Organophosphaten, wie z.B. Phytinsäure, an Nitrodiäthanoethylensulfonsäure, an Phosphonaten, wie von 2-Hydroxyethylmethacryl-1-säure, von Phosphonsäure, von 2-Ethylhexylsäure und von Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, möglich.

Der Komplexbildner des Behandlungsbades kann konventioneller Art sein, sofern er mit den anderen Badbestandteilen verträglich ist. Beispiele geeigneter Komplexbildner sind Ethylen-diamintetraessigsäure, Alkaliglukonate, Alkalitartrat und dergl. Der Komplexbildner wird in einer derartigen Menge angewendet, daß eine schädliche Ausfällung von Aluminium im Behandlungsbad unterdrückt wird.

Eine besonders bevorzugte Badzusammensetzung enthält Zirkon in einer Konzentration von etwa 50 ppm, Gesamtfluorid von etwa 180 ppm, Tannin von etwa 70 ppm (berechnet als Gewichtsäquivalent zu Tanninsäure), Phosphationen von etwa 50 ppm und eine wirksame Menge Komplexbildner.

Andere üblicherweise verwendete Hilfsmittel können in das Behandlungsbad eingearbeitet werden, um die Schichtqualität zu beeinflussen. Unter diesen weiteren Hilfsmitteln befinden sich Nitratverbindungen und Verbindungen, die Titan und Lithium enthalten. Der Gehalt derartiger Hilfsmittel ist üblicherweise gering.

Die bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommenden Lösungen werden üblicherweise bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt der Lösung, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 37,8°C bis ca. 71°C eingesetzt. Die Behandlungszeit kann von 0,1 sec bis zu 10 min betragen, wobei 2 sec bis etwa 1 min am häufigsten sind. Die Überzugsbildung ist eine Funktion der Konzentration der Lösung, deren Temperatur und der Kontaktzeit. Beispielsweise kann die Kontaktzeit reduziert werden, wenn die Temperatur und/oder Konzentration der Behandlungslösung erhöht ist. Jede übliche Verfahrensweise zur Aufbringung der Lösung auf die Metallflächen ist anwendbar, beispielsweise Spritzen, Rollenauftrag, Tauchen oder Fluten. Die unterschiedlichen Arten des Kontaktes der Lösung mit der Metalloberfläche in Kombination mit den Variablen Konzentration der Lösung, Behandlungstemperatur und Behandlungsdauer schaffen die Möglichkeit, Überzugsgewichte von 0,0215 bis 0,538 g/m² entstehen zu lassen.

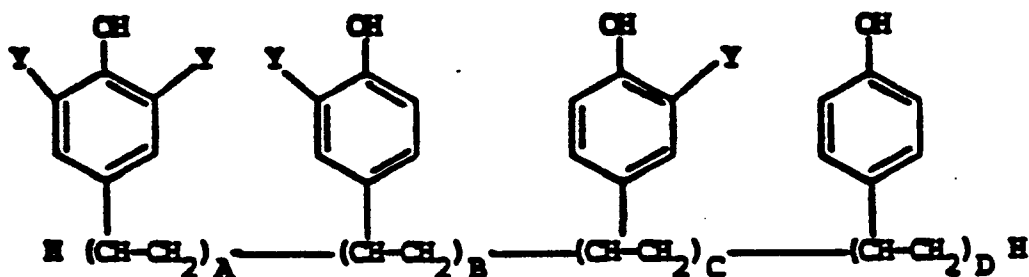
Nach der Behandlung der Aluminiumoberfläche in der vorstehend beschriebenen ersten Stufe erfolgt üblicherweise eine Wasser-

spülung und dann die Nachbehandlung mit einer Lösung, wie in US - A - 4 457 790 beschrieben.

Vorzugsweise enthält die Lösung zur Nachbehandlung ein Polymer mit Z-Gruppen, wobei die Z-Gruppen in insbesondere vorteilhafter Weise einen Anteil von 10 bis 200 % pro Monomereinheit des Polymers ausmachen. Hierdurch ist Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit in der Nachbehandlungslösung gewährleistet.

Während in der Polymerkette der oben genannten Formel die Alkylgruppen in ortho-, meta- oder para-Stellung zur Hydroxylgruppe im aromatischen Ring angeordnet sind, werden bei den Monomereinheiten der oben genannten Formel vorzugsweise solche mit der Alkylgruppe in der para- und/oder ortho-Stellung verwendet.

Die Nachbehandlungslösung kann polymere Verbindungen mit unterschiedlichen Monomereinheiten jeweils der oben genannten Formel enthalten. Beispielsweise kann eine Polymerverbindung folgende Formulierung besitzen:



Dabei hat Y die oben angegebene Definition - ausgenommen Wasserstoff - und A), B), C) und D) können jeweils 0 bis zu einer Zahl gehen, bei der das Polymer unter den Benutzungsbedingungen nicht mehr löslich oder dispergierbar ist.

Die Summe von A), B), C) und D) muß wenigstens 2 betragen. Sofern als Lösungsmittel Wasser verwendet wird, sollte zudem die Z-Gruppe in einer solchen Menge vorhanden sein, daß nach Neutralisation mit einer Säure das Polymer wasserlöslich oder -dispergierbar ist. Die konkrete Menge von Z-Gruppen, die zur Wasserlöslichkeit bzw. -dispergierbarkeit erforderlich ist, hängt vom Molekulargewicht des Polymers, aber auch von der Beschaffenheit der R_4 - bis R_{10} -Gruppen ab. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß der Anteil der Z-Gruppe 10 bis 200 %, insbesondere 50 bis 150 %, pro Monomereinheit betragen sollte. Gleiches gilt für den Anteil gegebenenfalls vorhandener, von Z verschiedener Aminogruppen.

Das Polymer in der Nachbehandlungslösung basiert auf Derivaten von Polyalkenylphenolpolymeren. Beispiele von Polyalkenylphenolen oder substituierten Alkenylphenolen sind Isopropenylphenol, Isobutenylphenol, Dimethylvinylphenol und dergl. Geeignete Derivate mit der oben genannten allgemeinen Formel können beispielsweise durch die Mannichreaktion hergestellt werden. Beispielsweise kann Poly-4-vinylphenol mit Formaldehyd und einem sekundären Amin zur Reaktion gebracht werden, so daß ein mit organischen oder anorganischen Säuren neutralisierbares Produkt entsteht, das wasserlöslich oder dispergierbar ist.

Das Molekulargewicht der Polymerverbindungen kann dem des Dimers, insbesondere aber eines Oligomers von 360 Monomereinheiten bis zu einem Hochpolymer von 30 000 Einheiten entsprechen. Die obere Grenze ist durch die mangelnde Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit vorgegeben.

Das Molekulargewicht des Polymers reicht etwa bis 200 000, Molekulargewichte im Bereich von 700 bis etwa 70 000 sind bevorzugt. In der allgemeinen Formel ist der obere Wert für n

im allgemeinen 850. Der bevorzugte Wert liegt im Bereich von 10 bis 300. Die Kohlenstoffkettenlänge der Substituenten R_4 bis R_{10} liegt im allgemeinen zwischen 1 und 18. Eine Kettenlänge von 1 bis 12 ist besonders vorteilhaft. Die Werte für „n“, für die Kettenlänge und für die „Z“-Gruppe beeinflussen sich gegenseitig und sind daher in geeigneter Weise auszuwählen, damit Wasserlöslichkeit und/oder Dispergierbarkeit gegeben sind.

Das Polymer der Nachbehandlungslösung ist in organischen Lösungsmitteln, z.B. in Äthanol, löslich und kann als organische Lösung eingesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt jedoch die Anwendung der Nachbehandlungslösung in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion. Um Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit des Polymers zu bewirken, kann mittels einer organischen oder anorganischen Säure der Z-Anteil des Polymers neutralisiert werden. Geeignete Säuren hierfür sind Essigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Ascorbinsäure, Phenylphosphonsäure, Chlormethylphosphonsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Borsäure, Chlorwasserstoffsäure, Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure, Hexafluorozirkonsäure und dergl. Diese Säuren können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Nach Verdünnung des neutralisierten oder teilweise neutralisierten oder aber auch mit überschüssiger Säure versetzten Monomers ist die Lösung einsatzfähig.

Der pH-Wert der wäßrigen Nachbehandlungslösung kann im Bereich von 0,5 bis 12 liegen. Mit Rücksicht auf die Stabilität der Lösung und optimale erzielbare Ergebnisse wird jedoch der pH-Wert zweckmäßigerweise auf einen Wert im Bereich von 2,0 bis 8,0 eingestellt.

Die Nachbehandlungslösung kann bei Raumtemperatur und Konzentrationen von etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-% eingesetzt werden. In der Praxis empfiehlt sich eine Konzentration von 0,005 bis etwa 0,015 Gew.-%. Die Nachbehandlungslösung kann außer dem Polymer Pigmente ähnlich herkömmlichen Farben und Lacken enthalten.

Schließlich kann die Nachbehandlungslösung weitere Bestandteile, etwa in Mengen von 0,01 bis 4,0 Gew.-%, enthalten. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Thioharnstoff, Alkyl- oder Arylthioharnstoffverbindungen, Tanninsäure, pflanzliches Tannin, Gallussäure oder Mischungen hiervon. Konkrete Beispiele derartiger weiterer Gehalte sind Methyl-, Ethyl- oder Butylthioharnstoff, Tanninextrakte von Mangroven, Kastanien oder Eichen und dergl.

Die Applikation der Nachbehandlungslösung kann auf herkömmliche Weise erfolgen. Beispielsweise kann die Lösung durch Spritzbehandlung, Rollenauftrag oder Tauchbehandlung aufgebracht werden. Die Temperatur der aufgetragenen Lösung kann über einen weiten Bereich schwanken. Bevorzugt ist eine Temperatur im Bereich von 21,1 bis 71°C. Die Kontaktdauer kann zwischen 1 sec und 1 h schwanken. Nach Applikation der Nachbehandlungslösung kann gegebenenfalls gespült werden, obgleich gute Ergebnisse auch ohne Nachspülung erhalten werden. Für gewisse Verbrauchszwecke, beispielsweise für eine nachfolgende Elektrotauchlackierung, ist eine Spülung bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise wie folgt angewendet:

1. Reinigung der Metalloberfläche, vorzugsweise mit einem alkalischen Reiniger

2. Spülen der gereinigten Oberfläche mit Wasser
3. In-Kontakt-Bringen der Metalloberfläche mit einer wäßrigen, sauren Behandlungslösung entsprechend Stufe 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens
4. Spülen der mit einem Überzug versehenen Oberfläche mit Wasser
5. In-Kontakt-Bringen der gespülten Oberfläche mit der Nachbehandlungslösung entsprechend Stufe 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens
6. Trocknung der Metalloberfläche

Die abschließende Trocknung erfolgt üblicherweise durch Umluft. Obgleich Luft von Raumtemperatur eingesetzt werden kann, wird vorzugsweise mit Luft erhöhter Temperatur gearbeitet, um die Trockendauer zu verkürzen.

Nach der Trocknung stehen die behandelten Aluminiumflächen zur Lackierung und dergl. zur Verfügung. Es können geeignete Standard-Farb- oder sonstige Überzugs-Applikationsverfahren angewendet werden, beispielsweise Pinselauftrag, Spritzlackierung, elektrostatische Überzugsbildung, Tauchen oder Rollenauftrag, sowie Elektrotauchlackierung. Als Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Oberflächen mit vorzüglicher Lackhaftung und vorzüglichem Korrosionswiderstand erhalten.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine Behandlungslösung hergestellt, die folgende Bestandteile enthielt:

K_2ZrF_6	0,624 Gew.-%	
NH_4HF_2	0,081	"
HNO_3 (67,5 Gew.-%)	0,74	"
HF_4 (49 Gew.-%)	0,96	"
$NH_4H_2PO_4$	0,22	"
Ethylendiamintetraessigsäure	0,078	"
Kastanienextrakt (trocken)	0,27	"
entsalztes Wasser	bis 100	"

Das vorgenannte Konzentrat wurde durch Zugabe von Leitungswasser und durch pH-Wert-Einstellung mittels Ammoniumbicarbonat auf 3,75 zu einer Behandlungslösung der folgenden Beschaffenheit verdünnt.

K_2ZrF_6	0,16 g/l	
NH_4HF_2	0,02	"
HNO_3 (67,5 Gew.-%)	0,19	"
HF_4 (49 Gew.-%)	0,25	"
$NH_4H_2PO_4$	0,056	"
Ethylendiamintetraessigsäure	0,02	"
Kastanienextrakt (trocken)	0,07	"

Zur Herstellung der Nachbehandlungslösung wurden 45,4 kg 1-Propoxy-2-propanol in einen Edelstahlreaktor, der mit einem Rührwerk, einer Stickstoffzuführung und einem Rückflußkühler versehen war, eingetragen. Danach wurde vorsichtig auf 50°C erwärmt und Poly-4-vinylphenolpolymer mit einem Molekulargewicht von 5000 in einer Menge von 36,3 kg langsam unter gutem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Polymer zugegeben

war, wurde der Reaktor geschlossen und auf 80°C erwärmt, um die Auflösung des Polymers herbeizuführen. Dann wurde der Reaktor auf 60°C gekühlt und sein Inhalt mit 22,7 kg N-Methylaminoäthanol und 45,4 kg entsalztem Wasser versetzt. Im Anschluß wurden 24,5 kg Formaldehydlösung (37 Gew.-%) während eines Zeitraumes von 1 h zugegeben, wobei die Temperatur auf 60 ± 2°C konstantgehalten wurde. Danach wurde der Reaktor 3 h auf der Temperatur von 60°C gehalten. Im Anschluß wurden 9,9 kg Phosphorsäure (75 Gew.-%) zugesetzt und die Mischung mit entsalztem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% verdünnt. Es resultierte eine stabile Lösung.

Die vorgenannte Lösung wurde dann mit entsalztem Wasser verdünnt und durch Zugabe von 25%iger Phosphorsäure auf einen pH-Wert von 4,25 eingestellt. Die Beschaffenheit der verdünnten Lösung war:

1-Propoxy-2-propanol	0,95 Gew.-%
Poly-4-vinylphenol	0,53 "
N-Methyläthanolamin	0,33 "
Formaldehydlösung (37 Gew.-%)	0,36 "
Phosphorsäure (75 Gew.-%)	0,42 "

Schließlich erfolgte eine Verdünnung im Verhältnis von 1 : 100, so daß eine Nachbehandlungslösung entstand, die

1-Propoxy-2-propanol in einer Menge von	0,095	g/l
Poly-4-vinylphenol in einer Menge von	0,053	"
N-Methyläthanolamin in einer Menge von	0,033	"
Formaldehyd (37 Gew.-%) in		
einer Menge von	0,036	"
Phosphorsäure (75 Gew.-%) in		
einer Menge von	0,042	"

enthielt.

Extrudierte Werkstücke aus Aluminium wurden mit einem alkalischen Reiniger gereinigt, mit Leitungswasser gespült und mit der zunächst erwähnten Behandlungslösung im Sprühen bei einer Temperatur von 52°C während 30 min in Kontakt gebracht, dann mit Leitungswasser gespült und danach mit der vorerwähnten Nachbehandlungslösung ebenfalls im Sprühen behandelt. Die Nachbehandlungslösung hatte eine Temperatur von ebenfalls 52°C und wurde während einer Zeit von 30 sec appliziert. Schließlich wurden die Bleche mit Heißluft getrocknet und mit einem Lack (Duracron 100 der Pittsburgh Plate and Glass Co.) versehen. Die Bleche wurden anschließend verschiedenen Tests unterworfen und hinsichtlich Lackhaftung und Korrosionsschutz für hervorragend beurteilt.

Beispiel 2

Es wurde eine Behandlungslösung für die Verfahrensstufe 1 hergestellt, die in entsalztem Wasser folgende Bestandteile enthielt:

H_2TiF_6 (60 Gew.-%)	1,48 g/l
HF (70 Gew.-%)	1,12 "
NH_4OH (28,5 Gew.-% NH_3)	3,0 "
$NH_4H_2PO_4$	2,2 "
Kastanienextrakt (trocken)	0,93 "
NaOH	0,045 "
Tris(hydroxymethyl)nitro-	
methan (50 Gew.-%)	1,2 "
Ethylendiamintetraessigsäure	0,08 "
NH_4HCO_3 bis zum pH-Wert von 3,75	

Extrudierte Werkstücke aus Aluminium, die gereinigt und

gespült waren, wurden mit der vorgenannten Lösung behandelt, gespült und nachbehandelt, wie in Beispiel 1 angegeben. Auch diese Bleche zeichneten sich durch eine hervorragende Lackhaftung und Korrosionsbeständigkeit aus.

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt mit ähnlichen Ergebnissen. Es kam jedoch eine Lösung für die Verfahrensstufe 1 zum Einsatz, die anstelle der Fluorotitansäure 0,85 g/l H_2HfF_6 enthielt. Dabei war der pH-Wert der Behandlungslösung auf 3 anstelle von auf 3,75 eingestellt.

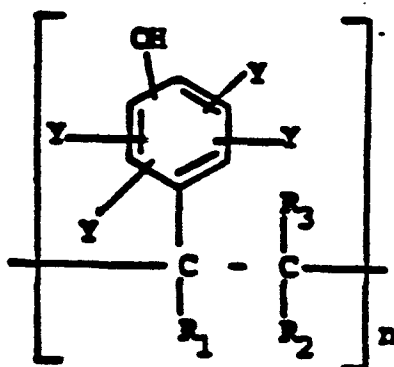
Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen in zwei aufeinanderfolgenden Stufen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen zunächst mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, die wirksame Mengen von

- a) gelösten Metallen mindestens eines der Elemente Hafnium, Zirkon oder Titan,
- b) Phosphationen
- c) Fluoridionen
- d) löslicher Tanninverbindung
- e) Komplexverbindung

enthält,

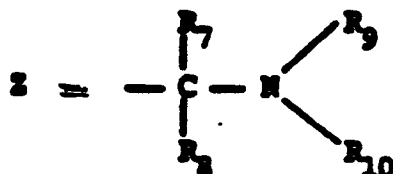
und anschließend mit einer Lösung nachbehandelt, die eine wirksame Menge einer löslichen oder dispergierbaren Verbindung der allgemeinen Formel



und/oder Salze hiervon enthält, wobei bedeuten:

R_1 bis R_3 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe
mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen

Y Wasserstoff, Z, $CR_4R_5OR_6$, CH_2Cl , oder
eine Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18
Kohlenstoffatomen



R_4 bis R_{10} Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Hydroxy-
alkyl-, Aminoalkyl-, Mercaptoalkyl-
oder Phosphoalkyl-Gruppen mit Kohlen-
wasserstoffketten bis zu einer
Länge, bei der die Verbindung nicht
mehr löslich oder dispergierbar ist,

und

n 2 bis zu einer Zahl, bei der die Verbindung nicht
mehr löslich oder dispergierbar ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Aluminiumoberflächen zunächst mit einer Lösung in
Berührung bringt, die einen pH-Wert von 2,0 bis 5,0 auf-
weist und die Bestandteile

- a) in einer Menge von mindestens 4 ppm
- b) in einer Menge von mindestens 10 ppm
- c) in einer Menge von mindestens 4 ppm
- d) in einer Menge von mindestens 25 ppm

enthält und der Gehalt an Komponente e) ausreicht, eine schädliche Ausfällung von Aluminium zu verhindern.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen zunächst mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, deren Metallion überwiegend Zirkon ist und die einen pH-Wert von 3,0 bis 4,5 aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen zunächst mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, deren Metallion überwiegend Hafnium ist und die einen pH-Wert von 2 bis 3,5 aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen zunächst mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, deren Metallion überwiegend Titan ist und die einen pH-Wert von 2,5 bis 4,0 aufweist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen zunächst mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, die die Komponenten
 - a) bis zu einer Menge von 100 ppm
 - b) bis zu einer Menge von 200 ppm
 - c) bis zu einer Menge von 100 ppm
 - d) bis zu einer Menge von 500 ppm

enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberflächen in der ersten Stufe so lange mit einer wäßrigen, sauren Lösung in Berührung bringt, daß ein Schichtgewicht von 0,0215 bis 0,538 g/m² resultiert.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Stufe 1 behandelten Aluminiumoberflächen mit einer Lösung nachbehandelt, die das Reaktionsprodukt aus Poly-4-vinylphenol, Formaldehyd und sekundärem Amin enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die in der ersten Stufe behandelten Aluminiumoberflächen mit einer Lösung nachbehandelt, deren Konzentration an löslicher oder dispergierbarer Verbindung 0,01 bis 5,0 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die in der ersten Stufe behandelten Aluminiumoberflächen mit einer Lösung nachbehandelt, deren Polymerverbindung die Z-Gruppen mit einem Anteil von 10 bis 200 % pro Monomereinheit enthält.
11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Vorbehandlung von Aluminiumoberflächen vor der anschließenden Lackierung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0178020

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85201600.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, X	<u>US - A - 4 457 790</u> (A. LINDERT et al.) * Zusammenfassung; Beispiele; Ansprüche * -----	1,8-11	C 23 C 22/66 C 23 F 11/173 C 23 F 17/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 23 C C 23 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 10-12-1985	Prüfer SLAMA
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 : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			