



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **93810511.1**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25D 11/10**

(22) Anmeldetag : **16.07.93**

(30) Priorität : **05.08.92 CH 2459/92**

(72) Erfinder : Stanek, Oldrich
Hauptstrasse 23
CH-8280 Kreuzlingen (CH)
Erfinder : Matsuo, Keizo
Geeringstrasse 35
CH-8049 Zürich (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.03.94 Patentblatt 94/11

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder : **ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG**
CH-8034 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstoffen aus Metallen oder Metallegierungen.**

(57) Vor dem Lackieren, Kleben oder Kunststoffkaschieren werden Werkstoffe, wie Bänder bzw. Folien (16) aus Metallen, wie Aluminium oder Aluminiumlegierungen, durch elektrochemische Oxidation mit Wechselstrom oder Drehstrom in einem Elektrolytbad (12) vorbehandelt.

Diese Bänder bzw. Folien werden durch einen wässrigen Elektrolyten geleitet, der auf 15-95°C erwärmt und auf einen pH-Wert von -1 - 15 eingestellt ist. Der Elektrolyt enthält 0.01 - 20 Gew.-% einer mit dem Metall, wie Aluminium, komplexbildende organische Verbindung. Der Arbeitsfläche der Bänder bzw. Folien (16) wird eine Strommenge von 5 - 500 Coulomb/dm² zugeführt.

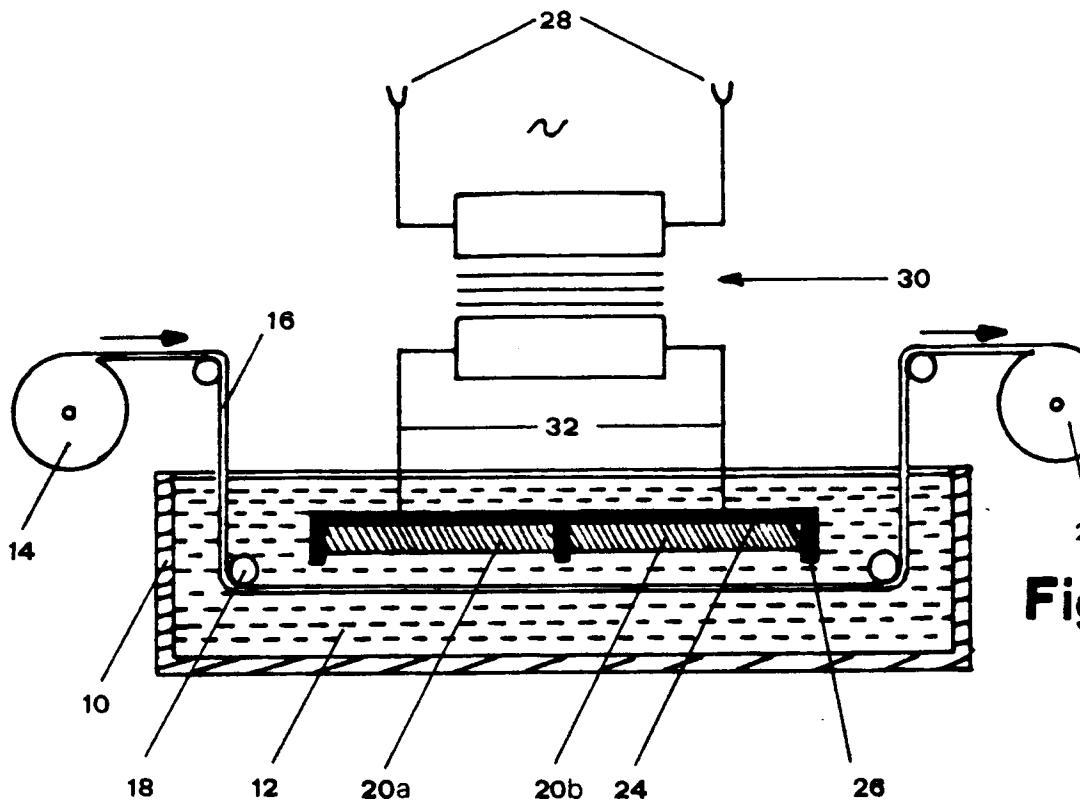


Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstoffen aus Metallen oder Metallegierungen vor dem Lackieren, Kleben oder Kunststoffkaschieren durch elektrochemische Oxidation mit Wechselstrom oder Drehstrom in einem Elektrolytbad.

Beispielsweise werden durch Lackierung oder Kaschierung veredelte Aluminiumbänder bzw. Folien, insbesondere zur Herstellung von Verpackungen für Lebensmittel eingesetzt, wobei das Aluminium durch die Lackschicht vor Korrosion geschützt wird. Für viele Verpackungen genügt es, wenn der Lack oder Kleber auf unbehandeltes Aluminium aufgetragen wird. Für anspruchsvolle Anwendungen dagegen, wie die Herstellung tiefgezogener Behälter für pasteurisier- oder sterilisierbare Füllgüter, ist eine Vorbehandlung der Bänder bzw. Folien für eine genügende Haftung erforderlich. Üblich ist eine Vorbehandlung durch eine kontinuierliche Entfettung mit nachfolgender, chemischer Umwandlung unter Bildung einer Konversionsschicht. Die meisten dieser Verfahren basieren auf einer Reaktion von Chromsäure, Flussäure und Phosphorsäure mit Aluminium, wobei die gebildeten Konversionsschichten Chrom-VI-Verbindungen enthalten, welche für Lebensmittelverpackungen zunehmend unerwünscht sind oder sogar als bedenklich gelten. Es sind bereits Bäder für die chemische Bildung von Chrom-VI-freien Konversionsschichten beschrieben worden, die Qualität dieser Schichten bezüglich Haftung und Korrosionsbeständigkeit ist aber noch unzureichend, besonders für sterilisierbare Verpackungen.

Aus der DE-PS 17 71 057 ist bekannt, die kontinuierliche Vorbehandlung eines Aluminiumstreifens vor dem Lackauftragen dadurch zu erreichen, dass der Streifen durch ein wässriges, schwefelsaures Bad mit einer Temperatur zwischen 50°C und dem Siedepunkt des Bades, in welchem sich Elektroden befinden, geführt und mit Wechselstrom elektrochemisch oxidiert wird. Bei diesem Verfahren wird am Aluminiumstreifen, den Perioden des Wechselstroms folgend, eine Oxidschicht gebildet, wenn das Aluminium die Anode darstellt, und zum grössten Teil wieder aufgelöst, wenn das Aluminium die Kathode bildet. Dabei erfolgt die Auflösung nicht gleichmäßig, sondern punktförmig unter Bildung von Kratern in der sehr dünnen (ca. 0.05 µm) Oxidschicht. Dass die Schicht auf der ganzen Fläche mit den Kratern zerklüftet wird, ist einer der Gründe für die gute Haftung von Beschichtungsmaterialien, insbesondere von Lacken.

Eine weitere Verbesserung der Lackhaftung wird mit dem in der DE-OS 33 25 802 beschriebenen Verfahren erreicht, nach welchem die Oxidation eines Aluminiumbandes mit 3-phasigem Wechselstrom (Drehstrom), dessen eine Phase gleichgerichtet ist, so durchgeführt wird, dass das Band drei Elektroden nacheinander passt. Von diesen Elektroden ist mindestens eine, vorzugsweise die mittlere, an die gleichgerichtete Phase, die übrigen an die zwei restlichen Drehstromphasen angeschlossen.

Der Nachteil der bekannten Oxidationsverfahren in saurem Milieu liegt in der relativ hohen Konzentration der Schwefelsäure von 15-20 Gew.-% und der Prozesstemperatur von mindestens 80°C, deren Unterschreiten eine deutliche Reduktion der Haftung zur Folge hat. Mit einer Oxidation in basischen Elektrolyten, z.B. aus Hydroxiden, Carbonaten und Phosphaten, in Konzentrationen unter 1 Gew.-% und Temperaturen unter 50°C, können Oxidschichten mit guter Haftung erzeugt werden. Diese basischen Prozesse verlangen jedoch eine exakte Einhaltung des pH-Wertes, der Temperatur und der Substanzkonzentration, was bei steigendem Gehalt an gelöstem Aluminium mit grossen Problemen verbunden ist. Schon kleine Abweichungen vom Sollwert können sprunghaft von guter zu schlechter Haftung auf den Oxidschichten führen.

Aus der US 4,976,827 ist es bekannt eine Verbesserung der Lackhaftung durch Anwendung eines wässrigen Elektrolyten mit einem pH von 4.2 bis 12.5 und enthaltend eine Aminogruppe tragende organische Verbindung, wobei die Aminogruppe mindestens eine Carboxylgruppe am Stickstoffatom tragen muss.

Der Erfinder hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstoffen aus Metallen oder Metallegierungen vor dem Lackieren, Kleben oder Kunststoffkaschieren durch elektrochemische Oxidation in einem Elektrolytbad zu schaffen, das eine gleiche oder bessere Haftung gewährleistet und das weniger pH-abhängig ist. Weiter sollten nicht toxische Komponenten eingesetzt werden, welche die Umwelt weder durch Zersetzungsgase noch durch Abwasserverunreinigungen belasten und auch in der gebildeten Konversionsschicht keine gesundheitsschädigenden Substanzen hinterlassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Metalle oder Metallegierungen in einen auf 15-95°C erwärmten, auf einen pH-Wert von -1 bis 15 eingestellten wässrigen Elektrolyten, der 0.01-20 Gew.-% wenigstens einer mit Metall reagierenden organischen Verbindung der allgemeinen Formel (a)



wobei R die Bedeutung von -H; einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen; einer Akylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, die mit Cycloalkyl mit 5 bis 10 C-Atomen substituiert ist; einer Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen; einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen hat;

und/oder

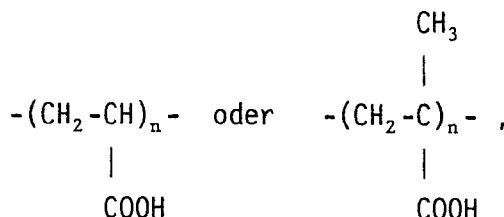
der allgemeinen Formel (b)



wobei R' die Bedeutung einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen; einer Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, die mit Cycloalkyl mit 5 bis 10 C-Atomen substituiert ist, oder einer Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen hat; und/oder der allgemeinen Formel (c)

5 HOOC-CR''= CH-COOH,
wobei R'' die Bedeutung von -H oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen hat,
und/oder
der allgemeinen Formeln (d),

10



15

20 wobei n eine Zahl von 1 bis 20 darstellt, oder Co-Oligomere dieser Verbindungen untereinander oder Co-Oligomere dieser Verbindungen mit 3-Butensäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, enthält, geleitet werden, und der Arbeitsfläche der Werkstoffe eine Strommenge von 5-500 Coulomb/dm² zugeführt wird.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (a) kann R und in den Verbindungen der Formel (b) kann R' die Bedeutung einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen haben. Beispiele dafür sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl oder R-Ethyl-hexyl.

25 Beispiele für Cycloalkylgruppen mit 5 bis 10 C-Atomen für R in Verbindungen der Formel (a) sind z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethyl-cyclohexyl, t-Butylcyclohexyl oder Cyclooctyl.

30 Beispiele für Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen, die mit einer Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen substituiert sind, wie sie R in Verbindungen der Formel (a) und für R' in Verbindungen der Formel (b) genannt sind, können Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropylgruppen, substituiert mit z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethyl-cyclohexyl, t-Butylcyclohexyl oder Cyclooctyl ausgewählt sein.

35 Beispiele von Alkenylgruppen mit 2 bis 8 C-Atomen für R in Verbindungen der Formel (a) sind z.B. Vinyl, Propenyl, Allyl, Butenyl, Methylallyl oder Hexenyl.

Beispiele von Arylgruppen mit 6 bis 12 C-Atomen für R respektive R' in Verbindungen der Formel (a) resp. (b) sind Phenyl oder substituiertes Phenyl wie Methylphenyl, Dimethylphenyl oder Trimethylphenyl.

40 R'' in Verbindungen der Formel (c) kann eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl sein.
Bevorzugte Verbindungen sind:

40

$\text{R}'''-\text{COOH}$,	$\text{R}'''-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	$\text{HOOC-CH}=\text{CH-COOH}$
$\text{R}'''-\text{CH}=\text{CH-COOH}$	$\text{R}'''-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$	
$\text{R}'''-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$,	$\text{R}'''-\text{CH}_2\text{-SO}_3$	
$\text{R}'''-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$,	$\text{R}'''-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$	

45

wobei R'' die Bedeutung von -H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt von -H, hat.

50 Bevorzugte Verbindungen sind die Allylsäure, Essigsäure, Propionsäure und besonders bevorzugt die Acrylsäure.

Bevorzugte Verbindungen sind die Oligomere der Acrylsäure, die Oligomere der Methacrylsäure, Co-Oligomere der Acrylsäure und Methacrylsäure, Co-Oligomere der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 3-Butensäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, oder Mischungen genannter Verbindungen.

55 Der wässrige Elektrolyt kann auch eine anorganische Säure und/oder ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid enthalten.

Die anorganische Säure kann z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure oder Salpetersäure sein. Die Menge der Säure kann bis zu 10 Gew.-%, zweckmäßig 0,01 bis 10 Gew.-%, gerechnet als 100%ige Säure, bezogen auf den Elektrolyten, betragen. Bevorzugt ist Schwefelsäure, eingesetzt in einer Menge von z.B. 0,1

bis 2,2 Gew.-%, zweckmässig 0,4 bis 2 Gew.-% und bevorzugt 0,5 Gew.-%, gerechnet als 100 %-ige Säure, bezogen auf den Elektrolyten.

Das Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid kann z.B. LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ usw. sein; wobei NaOH, KOH und Ca(OH)₂ bevorzugt sind. Die Menge der Alkalimetallhydroxide und Erdalkalimetallhydroxide kann bis zu 10 Gew.-%, zweckmässig 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Elektrolyten, betragen.

5 Bevorzugt sind wässrige Elektrolyten, enthaltend 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% H₂SO₄.

10 Die Werkstoffe können z.B. Platten, Bleche, Bänder, Dünnbänder, Folien, Gewebe, Gewirke, Filze oder Fasern aus Metallen oder Metallegierungen oder die mit Metallen oder Metallegierungen plattiert oder beschichtet sind, sein.

Als Metalle können z.B. Eisen- oder Nichteisenmetalle, resp. deren Legierungen z.B. Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, verzinktes Eisen, Zinn, Bronze, Buntmetalle, Aluminium usw. angewendet werden. Aluminium und Aluminiumlegierungen sind bevorzugt. Beispiele von Aluminiumlegierungen sind AlFeSi, AlMn0.5Mg0.5 und AlMg2.5.

15 In der industriellen Anwendungspraxis des erfindungsgemässen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die mit Metallen oder Metallegierungen reagierenden organischen Verbindungen vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, einzusetzen. Mit Elektrolyten, enthaltend 5 Gew.-% der mit Metallen oder Metallegierungen reagierenden organischen Verbindung, können Oxidschichten mit einer optimalen Lackhaftung von z.B. über 30 N/15 mm (Schälkraftwert) erzeugt werden, 20 insbesondere wenn die erforderliche Leitfähigkeit und der pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt werden. Besonders vorteilhaft sind Verfahren, bei denen wässrige Elektrolyten, enthaltend 5 Gew.-% Acrylsäure und 0,5 Gew.-% Schwefelsäure angewendet werden. Mit diesen Elektrolyten werden Schälkraftwerte von z.B. 40-85 N/15 mm erreicht. Die Schälkraftwerte beziehen sich beispielsweise auf Epoxy-Phenol-Lacke.

25 Die Temperatur des Elektrolyten wird erfindungsgemäss bei 15 bis 95°C und vorzugsweise auf einem Wert zwischen 40 und 65°C und insbesondere bei 50°C bis 60 °C gehalten.

Mit dem während der elektrochemischen Oxidation gelösten Metall werden die Komplexbildner gesättigt, was mit einer Reduktion der Oxidationsfähigkeit des Elektrolyten verbunden ist. Eine höhere Konzentration des Komplexbildners bis auf 10 Gew.-% verzögert diese Sättigung entsprechend. Damit verbunden ist eine Senkung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Durch die vorzugsweise kontinuierliche Zugabe von z. B. Alkalien, insbesondere in Form von Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, kann der anfängliche pH-Wert, die Leitfähigkeit und somit auch die Oxidationsfähigkeit des Elektrolyten konstant gehalten werden. Nachdem die Konzentration des Metalles im Elektrolyten eine bestimmte Grenze erreicht hat, beginnt dieses als Metallhydroxid, welches abfiltriert werden kann, auszufallen. Dadurch stabilisiert sich die Badzusammensetzung weitgehend, sodass nur die mit dem Band ausgeschleppte Elektrolytmenge ersetzt und 35 eventuell der Leitwert korrigiert werden muss.

Um das Beschlagen von Einrichtungen, Elektroden und Wannen mit dem ausfallenden Metallhydroxid zu vermeiden, kann ein Stabilisator, vorzugsweise ein Polysaccharid, wie z.B. Dextran oder Stärke, bevorzugt in einer Menge von ca. 0,05 Gew.-%, eingesetzt werden.

40 Für die Qualität der Oxidschicht auf den Werkstoffen ist die deren Oberfläche (= Arbeitsfläche) zugeführte Strommenge pro Flächeneinheit massgebend, wobei die besten Ergebnisse im Bereich von 20-100 Coulomb/dm² erzielt werden.

45 Vorteilhaft werden die Werkstoffe mit einer derartigen Geschwindigkeit durch den Elektrolyten geführt, dass die Stromdichte zwischen z.B. 3 und 100 A/dm², zweckmässig 6-25 A/dm² und vorteilhaft bei 12 A/dm², liegt. Dabei wird die Elektrolysemasse so dimensioniert, dass die Oxidationszeit, d.h. die Durchlaufzeit der Werkstoffe im Elektrolyten im Bereich der Elektroden oder die elektrochemische Reaktionszeit 0,5 bis 15 sec, vorzugsweise 2 bis 7 sec, und insbesondere 3 bis 5 sec, beträgt.

50 Die Spannung kann beispielsweise 20 V betragen.

Die vorbehandelten Werkstoffe werden z.B. 1 bis 4 mal, vorzugsweise 3 oder 4 mal, mit Wasser gespült. Die gespülten Werkstoffe können bei Umgebungsbedingungen trocknen gelassen oder getrocknet werden bei 90 bis 140°C während etwa 20 bis 30 Sekunden.

55 Die zur Oxidation eingesetzte Wechselstromart und -form ist an sich unkritisch, sie kann einen sinus-, rechteck- oder dreieckförmigen Verlauf aufweisen oder als mit Wechsel- oder Pulsstrom überlagerter Gleichstrom vorliegen. Ebenfalls ohne wesentlichen Einfluss auf die Oxidschichtbildung ist, ob die Oxidation mit zweiphasigem Wechselstrom oder mit Drehstrom erfolgt.

Nochmals verbesserte Resultate werden beim Einsatz von Drehstrom mit einer über eine Diode gleichgerichteten Phase erzielt, wobei bevorzugt drei Elektroden den Strom zu den Werkstoffen, wie z. B. Bändern bzw. Folien, führen und die mittlere Elektrode insbesondere gleichgerichtet ist. Praktisch gleichermaßen vorteilhaft ist die Zuschaltung des Minus-Potentials der übrigen Phasen an die mittlere Elektrode. Die leicht ver-

stärkten Oxidschichten haben eine bessere Korrosionsbeständigkeit zur Folge.

Die Stromzuführung zu den Elektroden und z. B. dem Band bzw. der Folie spielen keine Rolle. Es werden praktisch gleiche Ergebniss erzielt, wenn z. B. das Band bzw. die Folie, direkt kontaktiert, eine Elektrode bildet, oder wenn der Strom an zwei oder mehreren getrennten Elektroden angeschlossen wird, unter denen das Band über den Elektrolyten angekoppelt eine stromführende Verbindungen darstellt, wie dies in der DE-OS 33 25 802 beschrieben ist.

Im Vergleich zum Wechselstrom weisen mit Gleichstrom erzeugte Oxidschichten eine schlechtere Lackhaftung auf, auch für das Kleben oder Kunststoffkaschieren ist eine Vorbehandlung mit Gleichstrom immer weniger vorteilhaft.

Die vorbehandelten Werkstoffe können z.B. lackiert, kaschiert oder beklebt werden. Es wurde gefunden, dass eine Lackierung die einen Tag nach einer erfundungsgemässen Vorbehandlung und eine Lackierung, die einen Monat nach der erfundungsgemässen Vorbehandlung auf je ein Muster aufgebracht wurde, gleich gute Ergebnisse zeigt und sich die vorbehandelte Oberfläche in 4 Wochen nicht ändert.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen beispielhaft näher erläutert. Es zeigen schematisch:

- Fig. 1 einen Vertikalschnitt durch eine Elektrolysezelle mit Durchleitung beispielsweise eines Bandes,
- Fig. 2 eine symbolisch dargestellte Anordnung mit zweiphasigem Wechselstrom und dem Band als Elektrode,
- Fig. 3 eine symbolisch dargestellte Anordnung für die Drehstromoxidation, und
- Fig. 4 eine Variante von Fig. 3 mit einer gleichgerichteten Phase.

Die in Fig. 1 dargestellte Elektrolysezelle umfasst einen Oxidationsbehälter 10 mit einem Elektrolyten 12. Von einer Rolle 14 wird ein Metallband und hier beispielhaft ein Aluminiumband 16 abgewickelt, über Umlenkrollen 18 im Bereich von zwei Elektroden 20a, 20b horizontal durch den Elektrolyten 12 geführt und auf der anderen Seite der Zelle auf eine Rolle 22 aufgewickelt. Die Elektroden 20a, 20b sind in einer Halterung 24 aus elektrisch isolierendem, elektrolytbeständigem Material so eingebettet, dass nur die dem Aluminiumband zugewandten Elektrodenflächen, welche die Arbeitsfläche bilden, nicht isoliert sind. Die auf das Aluminiumband 16 gerichteten vertikalen Wände 26 der Halterung 24 überragen die Elektroden 20a, 20b und werden bis in die Nähe des Aluminiumbandes 16 geführt.

Der an die Wechselstromquelle 28 angeschlossene Einphasenrafo 30 liefert den Elektroden 20a, 20b über die Leiter 32 zweiphasigen sinusförmigen Wechselstrom mit einer Frequenz von 50-60 Hz. Ein einfacher Transformator mit Netzanschluss ist die kostengünstigste Lösung. In Laborversuchen ist festgestellt worden, dass andere Wechselstromarten, wie z.B. Rechteck-, Dreieck-, Impuls-Strom von tieferen oder höheren Frequenzen keine signifikante Qualitätsverbesserung der Oxidschicht bringen.

Die in Fig. 2 dargestellte symbolische Anordnung zeigt eine Variante, nach welcher der Leiter 32a direkt an das Aluminiumband 16 angeschlossen ist. Über den nicht dargestellten Elektrolyten, die einzige Elektrode 20 und den Leiter 32b wird der sekundäre Stromkreis geschlossen.

Die in Fig. 3 dargestellte symbolische Anordnung für die Drehstromoxidation umfasst einen Dreiphasentransformator 34, von welchem nur die Sekundärwicklungen 36a, 36b und 36c gezeigt sind. Diese Sekundärwicklungen sind über die Leiter 32a, 32b und 32c mit den Elektroden 20a, 20b und 20c verbunden.

Die Anordnung von Fig. 4 unterscheidet sich von Fig. 3 lediglich dadurch, dass im mittleren Leiter 32b eine Diode 38 eingebaut ist, diese Phase wird also gleichgerichtet.

Nach einer gestrichelt eingezeichneten Variante in Fig. 3 und 4 kann das Aluminiumband 16 über einen Leiter 40 direkt an die sekundäre Stromquelle angeschlossen werden.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstoffen aus Metallen oder Metallegierungen vor dem Lackieren, Kleben oder Kunststoffkaschieren durch elektrochemische Oxidation mit Wechselstrom oder Drehstrom in einem Elektrolytbad, dadurch gekennzeichnet, dass

die Metalle oder Metallegierungen (16) durch einen auf 15 bis 95°C erwärmten, auf einen pH-Wert von -1 bis 15 eingestellten wässrigen Elektrolyten (12), der 0.01 bis 20 Gew.-% wenigstens einer mit dem Metall oder der Metallegierung reagierenden organischen Verbindung der allgemeinen Formeln (a)



wobei R die Bedeutung von -H, einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, einer Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen hat; und/oder

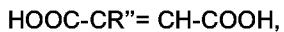
der allgemeinen Formel (b)



wobei R' die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder die Bedeutung einer Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, die mit einer Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen substituiert ist oder einer Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen hat;

5 und/oder

der allgemeinen Formel (c)

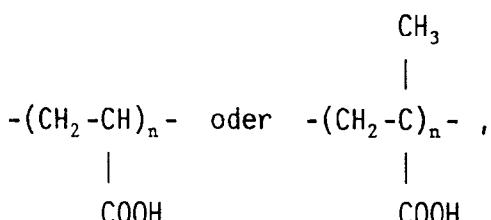


wobei R'' die Bedeutung von -H oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen hat,

10 und/oder

der Formeln (d),

15



20

wobei n eine Zahl von 1 bis 20 darstellt, oder Co-Oligomere dieser Verbindungen untereinander oder Co-Oligomere dieser Verbindungen mit 3-Butensäure, Maleinsäure oder Fumarsäure enthält, geleitet werden, 25 und der Arbeitsfläche der Werkstoffe eine Strommenge von 5 bis 500 Coulomb/dm² zugeführt wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als mit Metallen oder Metallegierungen reagierende organische Verbindungen die Oligomere der Acrylsäure, die Oligomere der Methacrylsäure, Co-Oligomere der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 3-Butensäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, 30 oder Mischungen genannter Verbindungen angewendet werden.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Metall oder Metallegierungen reagierenden organischen Verbindungen in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

40

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrige Elektrolyt eine anorganische Säure enthält, wobei die Menge der Säure bis zu 10 Gew.-%, gerechnet als 100%ige Säure, bezogen auf den Elektrolyten, beträgt.

45

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrige Elektrolyt ein Alkalimetallhydroxid oder Erdalkalimetallhydroxid enthält, wobei die Menge der Alkalimetallhydroxide und Erdalkalimetallhydroxide bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf den Elektrolyten, beträgt.

50

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrige Elektrolyt 1 bis 7 Gew.-% Acrylsäure, und insbesondere 5 Gew.-% Acrylsäure, und 0,1 bis 2 Gew.-% H₂SO₄ und insbesondere 0,5 Gew.-% H₂SO₄ enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Temperatur des Elektrolyten von 40 bis 65°C und insbesondere 50°C bis 60°C eingestellt wird.

55

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht mit einer Strommenge von 5 bis 100 Coulomb/dm² erzeugt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit einer Stromdichte von 3-100 A/dm², vorzugsweise 6-25 A/dm² und vorteilhaft 12 A/dm², durchgeführt wird.

60

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit einer Durchlaufdauer im Bereich der Elektroden (20, 20a, 20b, 20c) von 0,5 bis 15, vorzugsweise 2 bis 7 sec, und insbesondere 3 bis 5 sec, durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Drehstrom eingesetzt wird, wobei drei Elektroden (20a, 20b, 20c) angeordnet werden und die mittlere Elektrode (20b) vorzugsweise mit gleichgerichtetem Strom gespeist wird.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalle oder Metallegierungen Aluminium oder Aluminiumlegierungen angewendet werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

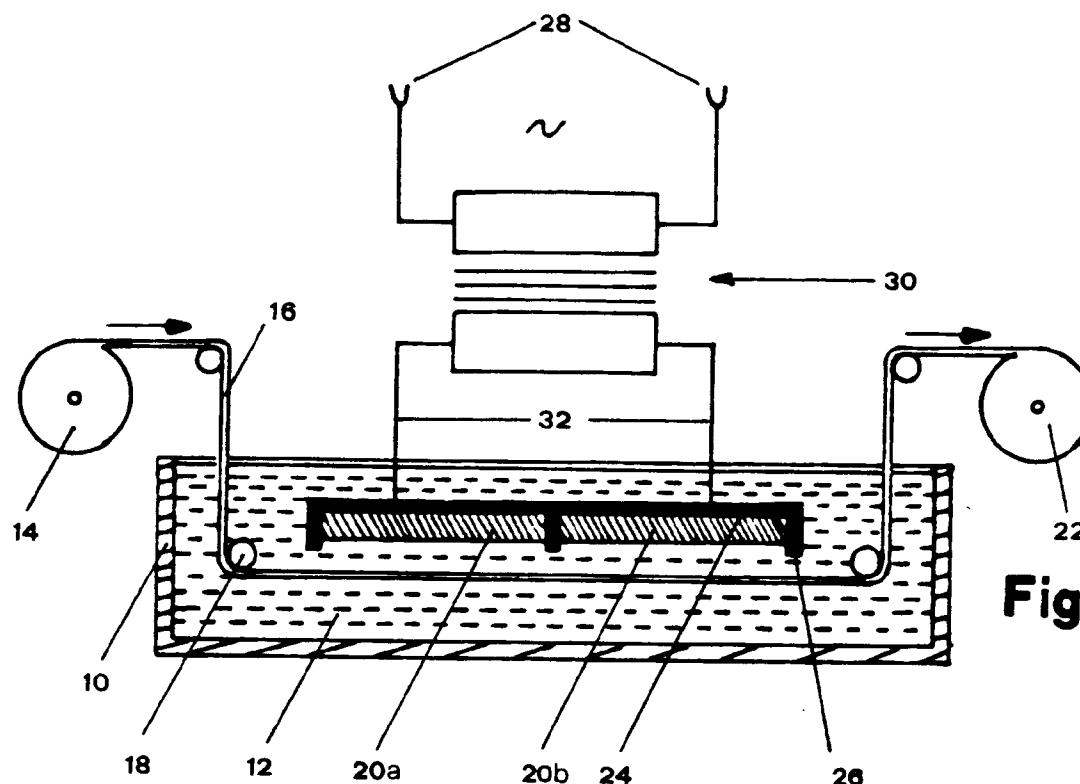


Fig. 1

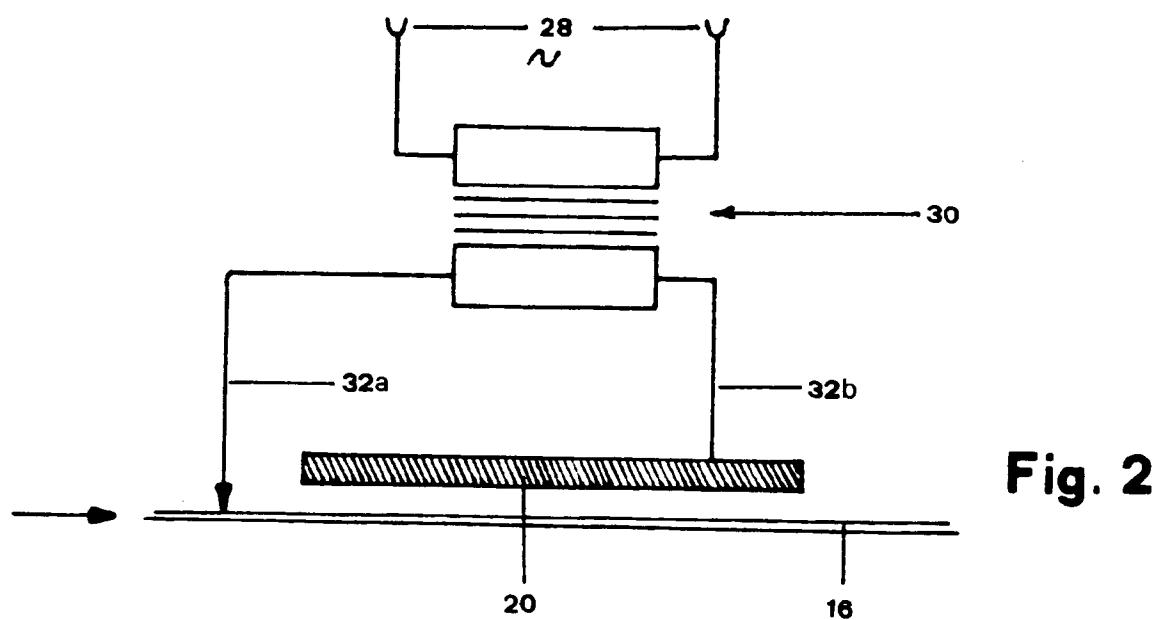


Fig. 2

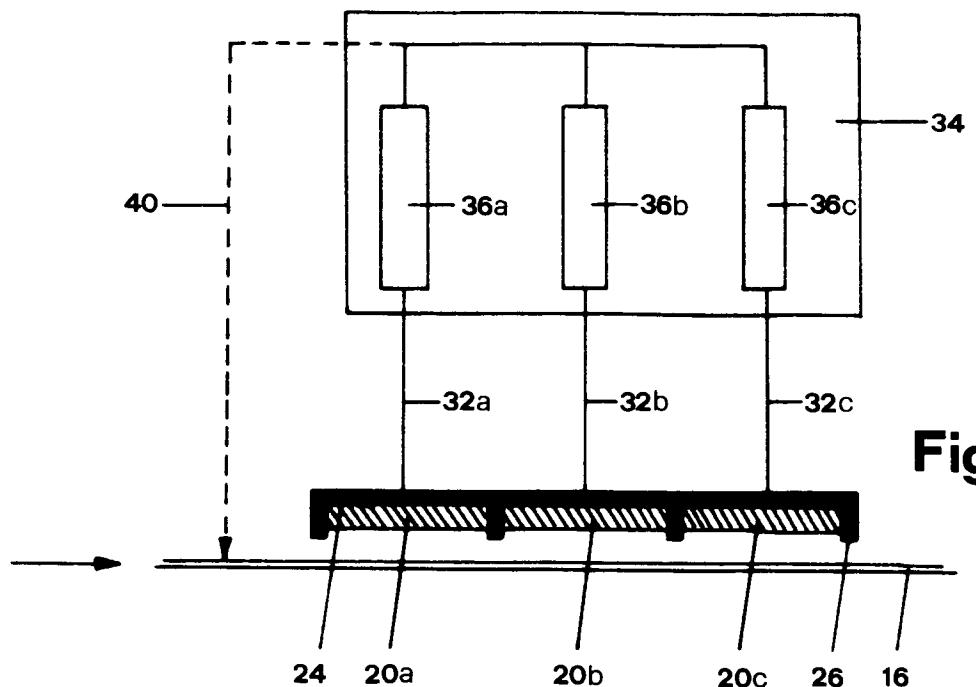


Fig. 3

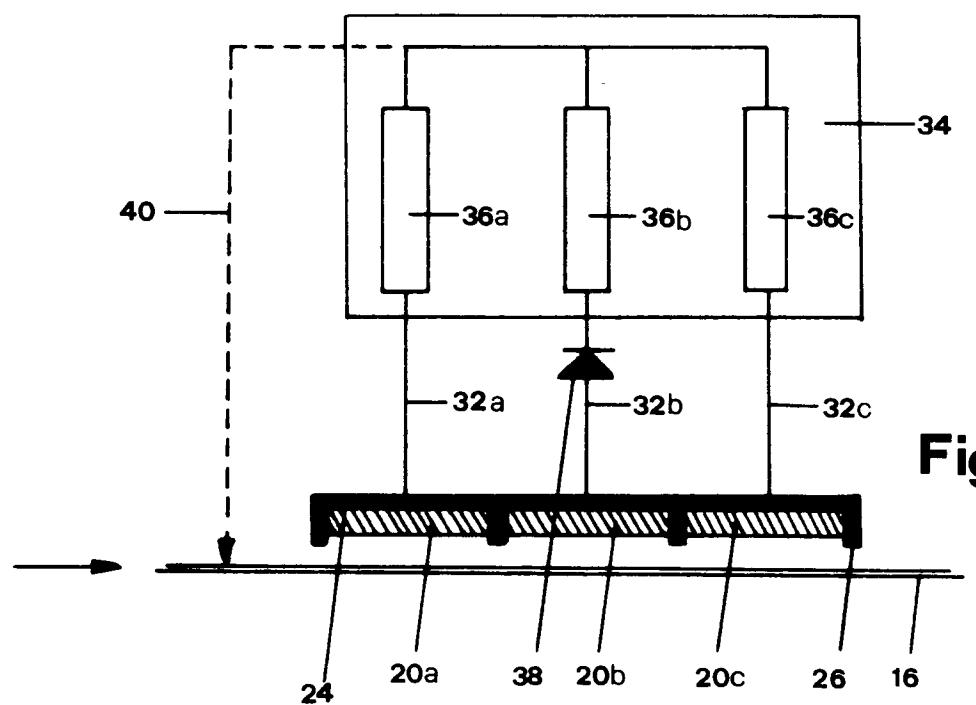


Fig. 4



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 050 216 (AMERICAN HOECHST) * Anspruch 1 * * Ansprüche 2,4,5,9 *	1 3,4, 6-10,12	C25D11/10
X	---		
X	EP-A-0 048 909 (AMERICAN HOECHST) * Anspruch 1 * * Ansprüche 2-5,7-9,11 *	1 2-4, 6-10,12	
X	---		
D, X	CH-C-660 379 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM) * Seite 3, rechte Spalte, Zeile 4 - Zeile 25; Anspruch 1; Abbildung 4 *	5-12	
X	---		
X	EP-A-0 318 403 (CEGEDUR SOSIETE DE TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY) * Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 62; Ansprüche 1,2,6 *	1 4,6-10	
X	---		
X	EP-A-0 184 756 (AMERICAN HOECHST) * Anspruch 1 * * Ansprüche 3,4,7,11,14 *	1 2,3,5-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
X	---		
X	GB-A-2 071 153 (CITIZEN WATCH) * Seite 2, Zeile 68 - Zeile 74; Ansprüche 1,4,5 *	1,3,6-8	C25D
X	---		
X	EP-A-0 354 132 (ALUMINIUM PECHINEY) * Anspruch 1 * * Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 15; Anspruch 4 *	1 3,6-10	
X	---		
X	FR-A-2 404 683 (SHOKOSHA) * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeile 31 - Seite 4, Zeile 35 *	1 3,5-10	
X	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21. Dezember 1993	Goovaerts, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		