

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C25D 11/24</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/46738</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02620  (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1997 (22.05.97)  (30) Prioritätsdaten: 196 21 818.7 31. Mai 1996 (31.05.96) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): KÖRNER, Torsten [DE/DE]; Ludwigstrasse 22, D-40229 Düsseldorf (DE). KRESSE, Josef [DE/DE]; Bachstrasse 25, D-41505 Rommerskirchen (DE).			
<b>(54) Title:</b> SHORT-TERM HEAT-SEALING OF ANODIZED METAL SURFACES WITH SURFACTANT-CONTAINING SOLUTIONS <b>(54) Bezeichnung:</b> KURZZEIT-HEISSVERDICHTUNG ANODISIERTER METALLOBERFLÄCHEN MIT TENSIDHALTIGEN LÖSUNGEN <b>(57) Abstract</b> Described is a method of sealing anodized metal surfaces, the method being characterized in that the anodized metal is brought in contact, for a length of time between 0.5 and 2 minutes per micrometre of anodized-layer thickness, with an aqueous solution having a temperature between 75 °C and the boiling point and a pH in the range 5.5 to 8.5 and containing: a) a total of 0.0004 to 0.05 g/l of one or more cationic, anionic or non-ionic surfactants; and b) a total of 0.0005 to 0.5 g/l of one or more organic acids selected from the group comprising the cyclic polycarboxylic acids with 3 to 6 carboxyl groups and the phosphonic acids. The preferred surfactants are non-ionic surfactants and the preferred acids are polyphosphinocarboxylic acids. Optionally present are alkali-metal and/or alkaline-earth metal cations, preferably Li and/or Mg ions, in amounts of 0.0001 to 5 g/l. <b>(57) Zusammenfassung</b> Verfahren zum Verdichten anodisierter Metallocberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man das anodisierte Metall für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 2 Minuten pro Mikrometer Anodierschichtdicke mit einer wäßrigen Lösung in Berührung bringt, die eine Temperatur zwischen 75 °C und dem Siedepunkt und einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5 aufweist und die a) insgesamt 0,0004 bis 0,05 g/l eines oder mehrerer kationischer, anionischer oder nichtionischer Tenside und b) insgesamt 0,0005 bis 0,5 g/l einer oder mehrerer organischer Säuren ausgewählt aus cyclischen Polycarbonsäuren mit 3 bis 6 Carboxylgruppen und/oder Phosphonsäuren enthält. Als Tenside sind nichtionische Tenside, als Säuren sind Polyphosphinocarboxysäuren bevorzugt. Fakultativ sind Alkali- und/oder Erdalkalimetallkationen, vorzugsweise Li- und/oder Mg-Ionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 g/l anwesend.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun			<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland	<b>LR</b>	Liberia				

"Kurzzeit-Heißverdichtung anodisierter Metallocberflächen mit tensidhaltigen Lösungen"

---

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Erzeugung korrosionsschützender und/oder dekorativer Überzüge auf Metallen durch anodische Oxidation. Sie betrifft ein verbessertes Verfahren zum Verdichten der elektrochemisch erzeugten porösen Anodisierschichten zur weiteren Verbesserung ihrer Eigenschaften.

Die elektrochemische anodische Oxidation von Metallen in geeigneten Elektrolyten ist ein weit verbreiteter Prozeß zur Ausbildung von korrosionsschützenden und/oder dekorativen Überzügen auf hierfür geeigneten Metallen. Diese Verfahren sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. 9 (1987), S. 174 - 176 kurz charakterisiert. Demnach sind Titan, Magnesium und Aluminium sowie deren Legierungen anodisierbar, wobei die Anodisierung von Aluminium und dessen Legierungen technisch die größte Bedeutung hat. Die elektrolytisch erzeugten Anodisierschichten schützen die Aluminiumoberflächen vor den Einflüssen der Witterung und anderer korrodierender Medien. Ferner werden Anodisierschichten aufgebracht, um eine härtere Oberfläche zu erhalten und damit eine erhöhte Verschleißfestigkeit des Aluminiums zu erreichen. Durch die Eigenfarbe der Anodisierschichten bzw. durch absorptive bzw. elektrolytische Einfärbung lassen sich besondere dekorative Effekte erzielen. Die Anodisierung des Aluminiums erfolgt in einem sauren Elektrolyten, wobei Schwefelsäure am weitesten verbreitet ist. Weitere geeignete Elektrolyte sind Phosphorsäure, Oxalsäure und Chromsäure. Die Eigenschaften der Anodisierschichten lassen sich durch die Wahl des Elektrolyten, dessen Temperatur sowie die Stromdichte und die Anodisierdauer in weiten Grenzen variieren. Üblicherweise erfolgt die Anodisierung mit Gleichstrom oder mit einem Wechselstrom-überlagerten Gleichstrom.

Die frischen Anodisierschichten können durch Tauchen in Lösungen eines geeigneten Farbstoffs oder durch eine Wechselstrombehandlung in einem metallsalzhaltigen, vorzugsweise in einem zinnhaltigen Elektrolyten nachträglich eingefärbt werden. Alternativ zur nachträglichen Einfärbung lassen sich gefärbte Anodisierschichten durch sogenannte Farbanodisationsverfahren erhalten, wofür man beispielsweise die Anodisierung in Lösungen organischer Säuren, wie insbesondere Sulfophthalsäure oder Sulfanilsäure, gegebenenfalls jeweils in Abmischung mit Schwefelsäure, verwendet.

Diese anodisch erzeugten Schutzschichten, über deren Aufbau wissenschaftliche Untersuchungen vorliegen (R. Kniep, P. Lamparter und S. Steeb: "Structure of Anodic Oxide Coatings on Aluminum" Angew. Chem. Adv. Mater 101 (7), S. 975 - 977 (1989)), werden häufig als "Oxidschichten" bezeichnet. Die vorstehend genannte Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß diese Schichten glasartig sind und tetraedrisch koordiniertes Aluminium enthalten. Oktaedrisch koordiniertes Aluminium wie in den Aluminiumoxiden wurde nicht gefunden. Daher wird in dieser Patentanmeldung der allgemeinere Begriff "Anodisierschichten" anstelle des mißverständlichen Begriffs "Oxidschichten" verwendet.

Diese Schichten erfüllen aber noch nicht alle Anforderungen im Hinblick auf den Korrosionsschutz, da sie noch eine poröse Struktur aufweisen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Anodisierschichten zu verdichten. Diese Verdichtung wird vielfach mit heißem bzw. siedendem Wasser, alternativ mit Wasserdampf, vorgenommen und als "Sealing" bezeichnet. Hierdurch werden die Poren verschlossen und damit der Korrosionsschutz erheblich erhöht. Über diesen Verdichtungsprozeß existiert eine umfangreiche Literatur. Beispielsweise genannt sei: S. Wernick, R. Pinner und P. G. Sheasby: "The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys" (Vol. 2, 5th Edition, Chapter 11: "Sealing Anodic Oxide Coatings"), ASM International (Metals Park, Ohio, USA) and Finishing Publications LTD (Teddington, Middlesex, England) 1987.

Bei der Verdichtung der Anodisierschichten werden aber nicht nur die Poren verschlossen, sondern es bildet sich auf der gesamten Fläche ein mehr oder

weniger starker samtartiger Belag, der sogenannte Sealingbelag. Dieser aus hydratisiertem Aluminiumoxid bestehende Belag ist optisch störend, vermindert die Haftfestigkeit bei der Verklebung solcher Aluminiumteile und fördert spätere Verschmutzung und Korrosion. Da die nachträgliche Entfernung dieses Sealingbelages von Hand auf mechanischem oder chemischem Wege aufwendig ist, wird versucht, durch chemische Zusätze zum Sealingbad die Ausbildung dieses Sealingbelags zu verhindern. Gemäß der DEC-26 50 989 sind hierfür Zusätze cyclischer Polycarbonsäuren mit 4 bis 6 Carboxylgruppen im Molekül, insbesondere die Cyclohexanhexacarbonsäure, geeignet. Gemäß DE-A-38 20 650 lassen sich auch bestimmte Phosphonsäuren, beispielsweise die 1-Phosphonopropan1,2,3-tricarbonsäure verwenden. Aus der EP-A-122 129 ist die Verwendung weiterer Phosphonsäuren bekannt. Die DE-C-22 11 553 beschreibt ein Verfahren zum Verdichten von anodischen Oxidschichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen in wässrigen, Phosphonsäuren oder deren Salze und Calciumionen enthaltenden Lösungen, wobei das molare Verhältnis Calciumionen : Phosphonsäure auf mindestens 2 : 1 eingestellt wird. Vorzugsweise wird ein höheres Verhältnis von Calciumionen : Phosphonsäuren von etwa 5 : 1 bis etwa 500 : 1 verwendet. Als Phosphonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: 1-Hydroxypropan-, 1-Hydroxybutan-, 1-Hydroxypentan-, 1-Hydroxyhexan1,1-diphosphonsäure sowie 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure und vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoethan-, 1-Amino-1-phenylmethan-, Dimethylaminoethan-, Dimethylaminobutan-, Diethylaminomethan-, Propyl- und Butylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure, Diethyltriaminpentamethylenphosphonsäure, Aminotri-(2-propylen-2-phosphonsäure), Phosphonobernsteinsäure, 1-Phosphono-1-methylbernsteinsäure und 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. Gemäß den Ausführungsbeispielen dieser Patentschrift handelt es sich um ein konventionelles Heißverdichtungs-Verfahren mit Verdichtungszeiten zwischen 60 und 70 Minuten bei Anodierschichtdicken zwischen etwa 18 und etwa 22 µm. Die Verdichtungszeit beträgt also etwa 3 Minuten pro µm Schichtdicke.

Bei der Verwendung von Wasser, das außer den genannten Sealingbelagsverhinderern keine weitere Additive enthält, sind für eine effektive Verdichtung bisher hohe Temperaturen (mindestens 90 °C) und relativ lange Behandlungszeiten in der Größenordnung von etwa 1 Stunde bei einer Anodisierschicht von etwa 20 µm erforderlich. Dies entspricht einer Verdichtungszeit von etwa 3 Minuten pro Mikrometer Anodisierschichtdicke. Der Verdichtungsprozeß ist damit sehr energieaufwendig und kann wegen seiner Dauer einen Engpaß für die Produktionsgeschwindigkeit darstellen. Daher wurde bereits nach Additiven zum Verdichtungsbad gesucht, die den Verdichtungsprozeß unterstützen, so daß dieser bei tieferen Temperaturen (sogenannte Kaltverdichtung oder Kaltsealing) und/oder bei kürzeren Behandlungszeiten abläuft. Als Additive, die eine Verdichtung im Temperaturbereich unterhalb 90 °C ermöglichen, wurden beispielsweise vorgeschlagen: Nickelsalze, insbesondere Fluoride, die teilweise in der Praxis eingesetzt werden (EP 171 799), Nitrosylpentacyanoferrat, komplexe Fluoride des Titans und Zirkoniums sowie Chromate bzw. Chromsäure, gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren Additiven. Als Alternative zu einer eigentlichen Verdichtung wurde die Hydrophobierung der Oxidschicht mittels langkettiger Carbonsäuren oder Wachsen empfohlen sowie die Behandlung mit Acrylamiden, die im Porenraum polymerisiert werden sollen. Nähere Angaben hierzu können der oben genannten Literaturstelle von S. Wernick et al. entnommen werden. Diese Vorschläge konnten sich mit Ausnahme der Verdichtung mit Nickelverbindungen in der Praxis nicht durchsetzen.

Technisch eingeführt sind Verfahren zur Kaltverdichtung unter Verwendung von Nickelfluorid. Wegen der toxischen Eigenschaften von Nickelsalzen werden hierdurch jedoch aufwendige Maßnahmen zur Abwasserbehandlung erforderlich.

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf nach alternativen Verdichtungsverfahren für anodisierte Oberflächen, die es ermöglichen, durch verkürzte Verdichtungszeiten die Produktionsgeschwindigkeit zu steigern und/oder den für die Verdichtung erforderlichen Energieaufwand zu verringern, ohne hierfür ökologisch und gesundheitlich bedenkliche Schwermetalle wie beispielsweise Nickel einzusetzen.

Aus der US-A-5 411 607 ist ein Kurzzeit-Heißverdichtungsverfahren bekannt, bei dem die anodisierten Metallteile in eine Lithium-haltige wäßrige Lösung getaucht werden. Die Lithium-Konzentration liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 50 g/l und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 5 g/l. Weiterhin wird vorgeschlagen, daß die Verdichtungslösung zusätzlich einen Sealingbelagsverhinderer enthält. Dieser ist vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 0,1 und 10 g/l anwesend und stellt vorzugsweise ein aromatisches Disulfonat dar. Gemäß der US-A-5 478 415, die auf die selbe Priorität wie die vorstehend zitierte US-A-5 411 607 zurückgeht, kann eine Kurzzeit-Heißverdichtung mit einer wäßrigen Lösung erfolgen, die mindestens 0,01 g/l Lithiumionen und von 0,1 bis 10 g/l eines Sealingbelagverhinderers enthält. Auch hier ist der Sealingbelagsverhinderer vorzugsweise ein aromatisches Disulfonat.

Aus der deutschen Patentanmeldung 195 38 777.5 ist ein Kurzzeit-Heißverdichtungsverfahren bekannt, bei dem man die anodisierten Metallteile mit einer Anodisierlösung in Kontakt bringt, die insgesamt 0,1 bis 5 g/l eines oder mehrerer Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen und insgesamt 0,0005 bis 0,2 g/l eines Sealingbelagsverhinderers in Form von Phosphonsäuren oder cyclischen Polycarbonsäuren enthält.

Die Lehre der drei letztgenannten Dokumente ermöglicht eine deutliche Verkürzung der Heißverdichtungszeiten. Dennoch besteht der Bedarf nach Kurzzeit-Verdichtungsverfahren mit verbesserten Verdichtungsergebnissen. Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verdichten anodisierter Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man das anodisierte Metall für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 2 Minuten pro Mikrometer Anodisierschichtdicke mit einer wäßrigen Lösung in Berührung bringt, die eine Temperatur zwischen 75 °C und dem Siedepunkt und einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5 aufweist und die

- a) insgesamt 0,0004 bis 0,05 g/l, vorzugsweise 0,005 bis 0,02 g/l, eines oder mehrerer kationischer, anionischer oder nichtionischer Tenside und
  - b) insgesamt 0,0005 bis 0,5 g/l einer oder mehrerer organischer Säuren ausgewählt aus cyclischen Polycarbonsäuren mit 3 bis 6 Carboxylgruppen und/oder Phosphonsäuren
- enthält.

Das in Berührungbringen der Behandlungslösungen mit den anodisierten Metallen kann durch Aufsprühen der Lösungen auf die Metalloberflächen oder vorzugsweise durch Eintauchen der Metallteile in die Lösungen erfolgen. Bei der technisch üblichen Anodisierschichtdicke von etwa 20 µm liegen die erforderlichen Behandlungszeiten nur noch im Bereich von 20 bis 40 Minuten. Die Temperatur der Behandlungslösung liegt vorzugsweise im Bereich von 94 bis 98 °C, beispielsweise bei 96 °C.

Der pH-Wert der wäßrigen Lösung liegt vorzugsweise im Bereich 5,5 bis 7, insbesondere im Bereich 5,5 bis 6,5. Die Einstellung des pH-Wertes kann erforderlichenfalls mit Ammoniak oder mit Essigsäure erfolgen. Mit Ammoniumacetat als Puffer kann er im erforderlichen Bereich gehalten werden.

Kationische Tenside der Gruppe a) können beispielsweise ausgewählt werden aus quartären Ammoniumsalzen, bei denen mindestens ein Alkyl- oder Arylalkylrest mindestens 8 C-Atome aufweist. Ein Beispiel hierfür ist C<sub>12-14</sub>-Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid. Weiterhin können als Kationentenside Pyridiniumsalze wie beispielsweise Dodecylpyridiniumchlorid eingesetzt werden. Beispiele einsetzbarer anionischer Tenside der Gruppe a) sind Alkyl- oder Alkylarylsulfate und -sulfonate. Dabei sind aus Umweltgründen lineare Alkylsulfate wie beispielsweise Laurylsulfat bevorzugt. Die anionischen Tenside können als Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, wobei Lithiumsalze besonders bevorzugt sind.

Vorzugsweise setzt man als Tenside der Gruppe a) jedoch nichtionische Tenside ein. Diese können beispielsweise ausgewählt sein aus Alkoxyaten wie beispielsweise Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von Fettalkoholen oder Fettaminen. Hierbei werden unter Fettalkoholen und Fettaminen Verbindungen mit einem Alkylrest mit mindestens 8 C-Atomen verstanden. Derartige Substanzen können als Reinsubstanzen mit einem definierten Alkylrest oder aus Produktgemischen bestehen, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen erhalten werden. Dabei können die Alkoxylate auch endgruppenverschlossen sein, d. h. an der terminalen OH-Gruppe nochmals verethert sein. Beispiele derartiger Niotenside sind Octanol x 4 EO (EO = Ethylenoxid) und Octanol x 4,5 EO-Butylether. Verwendet man als Niotenside anstelle der Fettalkoholethoxylate Fettaminoxylate, erhält man tendenziell verbesserte Verdichtungsergebnisse. Daher wählt man die nichtionischen Tenside der Gruppe a) vorzugsweise aus aus Fettaminethoxylaten mit 10 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und mit 3 bis 15 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Spezielle Beispiele sind Cocosfettamin x 5 EO und Cocosfettamin x 12 EO.

In einer speziellen Ausführungsform sind die organischen Säuren der Gruppe b) ausgewählt aus gesättigten, ungesättigten oder aromatischen carbocyclischen Sechsring-Carbonsäuren mit 3 bis 6 Carboxylgruppen. Bevorzugte Beispiele derartiger Säuren sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Mellitsäure und die besonders bevorzugte Cyclohexanhexacarbonsäure. Die Gesamtmenge der Carbonsäuren liegt vorzugsweise im Bereich 0,001 bis 0,05 g/l.

Die bevorzugt einzusetzende Cyclohexanhexacarbonsäure existiert in Form unterschiedlicher Stereoisomere. Wie aus der DE-A-26 50 989 bekannt, werden diejenigen Cyclohexanhexacarbonsäuren bevorzugt, die 5 cis-ständige und 1 trans-ständige oder die 4 cis-ständige und 2 trans-ständige Carboxylgruppen tragen.

In einer zweiten speziellen Ausführungsform sind die organischen Säuren der Gruppe b) ausgewählt aus den Phosphonsäuren: 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 1-Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure, Dimethylaminoethan-1,1diphosphonsäure, Propylaminoethan-1,1-diphosphonsäure, Butylaminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiaminotetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiaminotetra(methylenphosphonsäure), n-Propyliminobis(methylenphosphonsäure), Aminotri(2-propylen-2-phosphonsäure), Phosphonobernsteinsäure, 1-Phosphono-1-methylbernsteinsäure und 1-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. Aus dieser Auswahl sind die 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure) besonders bevorzugt. Die Phosphonsäuren der Gruppe b) werden vorzugsweise in einer Menge von 0,003 bis 0,05 g/l eingesetzt. Weiterhin sind Polyphosphinocarbonsäuren geeignet, die als Copolymeren von Acrylsäure und Hypophosphiten aufgefaßt werden können. Ein Beispiel hierfür ist Belclene ® 500 der FMC Corporation, Großbritannien.

Vorteilhaft für die Verdichtungswirkung kann es weiterhin sein, wenn die wäßrige Verdichtungslösung zusätzlich insgesamt 0,0001 bis 5 g/l eines oder mehrerer Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen enthält. Dabei können diese Alkalimetall- oder Erdalkalimetallionen als Gegenionen der Säuren der Gruppe b) vorliegen. Bevorzugt ist es jedoch, daß die wäßrige Lösung eine größere Menge Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen enthält, als zur vollständigen Neutralisation der Säuren der Gruppe b) erforderlich ist. Besonders bevorzugt ist es, wenn diese zusätzlichen Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen, die über die Menge hinaus gehen, die zur vollständigen Neutralisation der Säuren der Gruppe b) erforderlich ist, ausgewählt sind aus Lithium und Magnesium. Um den Chemikalieneinsatz möglichst gering zu halten, kann der Gehalt der wäßrigen Lösung an diesen Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen in der Regel auf

maximal 0,005 g/l begrenzt werden. Höhere Gehalte, bis beispielsweise 5 g/l, führen jedoch nicht zu verschlechterten Verdichtungsergebnissen. Diese Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen wie insbesondere Lithium und Magnesium können in Form ihrer im genannten Konzentrationsbereich wasserlöslichen Salze eingesetzt werden. Dabei können als Gegenionen beispielsweise die Anionentenside der Gruppe a) verwendet werden. Weiterhin sind beispielsweise die Acetate, Lactate, Sulfate, Oxalate und/oder Nitrate geeignet. Acetate sind besonders geeignet.

Besonders gute Verdichtungsergebnisse werden erhalten, wenn man die Metallocberflächen unmittelbar nach der vorstehend beschriebenen Kurzzeit-Heißverdichtung für einen Zeitraum zwischen 30 und 120 Sekunden in vollentsalztes Wasser taucht, das eine Temperatur oberhalb von 90 °C, vorzugsweise oberhalb von 96 °C aufweist.

Das für das erfindungsgemäße Verdichtungsverfahren geeignete Verdichtungsbad kann prinzipiell durch Auflösen der Bestandteile in - vorzugsweise vollentsalztem - Wasser im erforderlichen Konzentrationsbereich vor Ort hergestellt werden. Vorzugsweise verwendet man zur Zubereitung der Verdichtungsbäder jedoch ein wäßriges Konzentrat, das bereits alle erforderlichen Bestandteile des Verdichtungsbades im richtigen Mengenverhältnis enthält und aus dem man durch Verdünnen mit Wasser beispielsweise um einen Faktor zwischen etwa 100 und etwa 1000 die anwendungsfertige Lösung erhält. Gegebenenfalls muß dabei der pH-Wert mit Ammoniak oder mit Essigsäure auf den erfindungsgemäßen Bereich eingestellt werden. Die Erfindung umfaßt demnach auch ein wäßriges Konzentrat zur Zubereitung der wäßrigen Lösung zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Kurzzeit-Heißverdichtungsverfahren, wobei das Konzentrat durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen etwa 100 und etwa 1000 die anwendungsfertige wäßrige Lösung ergibt.

Nach dem erfindungsgemäßen beschleunigten und energiesparenden Verfahren lassen sich verdichtete Anodisierschichten erzeugen, die in ihren Schichteigenschaften den konventionell erzeugten nicht nachstehen. Als

Prüfparameter für die Schichtqualität sind technisch insbesondere der Säureabtrag in Chromsäure, der Scheinleitwert sowie der Farbtropfentest von Bedeutung. Diese Qualitätskennzahlen der Schichten werden nach Standard-Prüfverfahren geprüft, die im Beispielteil angegeben sind.

Das erfindungsgemäße Verdichtungsverfahren wird vorzugsweise für anodisiertes Aluminium bzw. anodisierte Aluminiumlegierungen eingesetzt. Es läßt sich jedoch auch auf die Anodisierschichten sonstiger anodisierbarer Metalle wie beispielsweise Titan und Magnesium oder jeweils deren Legierungen anwenden. Es ist sowohl für ungefärbte Anodisierschichten verwendbar als auch für solche, die nach konventionellen Verfahren wie beispielsweise einer Integralfärbung, einer Adsorptivfärbung unter Verwendung organischer Farbstoffe, einer reaktiven Einfärbung unter Bildung anorganischer Farbpigmente, einer elektrochemischen Einfärbung unter Verwendung von Metallsalzen, insbesondere von Zinnsalzen, oder einer Interferenzfärbung eingefärbt wurden. Bei adsorptiv eingefärbten Anodisierschichten hat das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Vorteil, daß durch die verkürzte Verdichtungsdauer das bei konventioneller Heißverdichtung mögliche Ausbluten des Farbstoffs verringert werden kann.

### Beispiele

Aluminiumbleche des Typs Al 99.5 wurden konventionell anodisiert (Gleichstrom/Schwefelsäure, eine Stunde, Schichtdicke 20 µm) und ggf. elektrochemisch oder mit organischen Tauchfarben gefärbt. Anschließend wurden die Bleche für 30 Minuten in die erfindungsgemäßen Verdichtungslösungen bzw. Vergleichslösungen gemäß der Tabelle getaucht. Hierzu wurden jeweils 2 g Konzentrat mit VE-Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösungen hatten eine Temperatur von 96 °C. Im Anschluß an die Behandlung gemäß Tabelle wurden die Bleche für eine Minute in siedendes vollentsalztes Wasser getaucht und anschließend getrocknet. Danach wurde die Qualität der Verdichtung mit den nachstehend beschriebenen praxisüblichen Qualitätstests überprüft. Deren Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle enthalten. Sie zeigen, daß mit dem

erfindungsgemäßen Verfahren bereits nach 30 Minuten Verdichtungsergebnisse erhalten werden, die man erfahrungsgemäß mit einem konventionellen Heißverdichtungsbad erst nach einer Stunde erhält. Demgegenüber sind die Verdichtungsergebnisse nach halbstündiger Behandlung mit Vergleichslösungen qualitativ unzureichend.

Der Scheinleitwert  $Y_{20}$  wurde gemäß der Deutschen Norm DIN 50949 mit einem Meßgerät Anotest Y D 8.1 der Firma Fischer bestimmt. Das Meßsystem besteht aus zwei Elektroden, von denen die eine leitend mit dem Grundwerkstoff der Probe verbunden wird. Die zweite Elektrode wird in eine Elektrolytzelle getaucht, die auf die zu untersuchende Schicht aufgesetzt werden kann. Diese Zelle ist als Gummiring mit einem Innendurchmesser von 13 mm und einer Dicke von etwa von 5 mm ausgebildet, dessen Ringfläche selbstklebend ist. Die Meßfläche beträgt  $1,33 \text{ cm}^2$ . Als Elektrolyt wird eine Kaliumsulfatlösung (35 g/l) in vollentsalztem Wasser verwendet. Der am Meßgerät ablesbare Scheinleitwert wird gemäß den Angaben der DIN 50949 auf eine Meßtemperatur von 25 °C und auf eine Schichtdicke von 20 µm umgerechnet. Die erhaltenen Werte, die vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 10 und etwa 20 µS liegen sollten, sind in der Tabelle eingetragen.

Als Parameter, der offenporige und damit schlecht verdichtete Schichten anzeigt, wurde die Restreflexion nach Anfärbung mit Farbstoff in Anlehnung an die Deutsche Norm DIN 50946 gemessen. Dabei wurde die Meßfläche mit Hilfe einer selbstklebenden Meßzelle des vorstehend beschriebenen Anotest-Gerätes eingegrenzt. Die Testfläche wird mit einer Säurelösung (25 ml/l Schwefelsäure, 10 g/l KF) benetzt. Nach genau einer Minute wird die Säurelösung abgewaschen und die Testfläche getrocknet. Hierauf wird die Testfläche mit Farbstofflösung (5 g/l Sanodalblau) benetzt, die man eine Minute lang einwirken lässt. Nach Spülen unter fließenden Wasser wird die Meßzelle entfernt. Die angefärbte Testfläche wird durch Abreiben unter Verwendung eines milden Pulverreinigers von locker anhaftendem Farbstoff befreit. Nach dem Trocknen der Oberfläche wird eine relative Reflexionsmessung vorgenommen, indem der Meßkopf eines Lichtreflexion-Meßgeräts (Micro Color der Fa. Dr. Lange) einmal auf einen ungefärbten Teil der

Oberfläche und zum zweiten auf die angefärbte Meßfläche aufgesetzt wird. Die Restreflexion in % wird erhalten, indem man den Quotienten aus dem Meßwert der gefärbten Fläche dividiert durch den Meßwert der ungefärbten Fläche mit Hundert multipliziert. Restreflexionswerte zwischen 95 und 100 % zeugen von guter Verdichtungsqualität, während Werte unterhalb 95 % als nicht akzeptabel gelten. Die Verdichtungsqualität ist um so höher, je höher die Werte der Restreflexion sind. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle eingetragen.

Zusätzlich wurde der Säureabtrag in Anlehnung an ISO 3210 gemessen. Hierzu wird das Testblech auf 0,1 mg genau ausgewogen und anschließend für 15 Minuten bei 38 °C in eine Säurelösung getaucht, die pro Liter 35 ml 85 %-ige Phosphorsäure und 20 g Chrom(VI)oxid enthält. Nach Ende der Testzeit wird die Probe mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Trockenschrank für 15 Minuten bei 60 °C getrocknet. Hiernach wird die Probe erneut gewogen. Man berechnet die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und der zweiten Messung und dividiert diese durch die Größe der Oberfläche in dm<sup>2</sup>. Der Gewichtsverlust wird als  $\Delta G$  in mg/dm<sup>2</sup> (1 dm<sup>2</sup> = 100 cm<sup>2</sup>) ausgedrückt und sollte 30 mg/dm<sup>2</sup> nicht überschreiten.

Es wurden folgende Konzentrate für Vergleichslösungen und erfinderische Behandlungslösungen durch Auflösen der Wirkstoffe in vollentsalztem Wasser hergestellt:

Vergl. 1: 25 g/l Polyphosphinocarbonsäure-Lösung (45 gew.-%ig in Wasser)  
(Acrylsäure-Natriumhypophosphit-Copolymer, „Belclene ® 500“,  
FMC Corporation, Großbritannien)

Beisp. 1: wie Vergl. 1, zusätzlich:

10 g/l Cocosamin x 5 EO

Beisp. 2: wie Vergl. 1, zusätzlich:

10 g/l Cocosamin x 12 EO

Beisp. 3: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
5 g/l Cocosamin x 5 EO

Beisp. 4: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
10 g/l Cocosamin x 5 EO  
2 g/l Magnesiumacetat

Beisp. 5: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
10 g/l Cocosamin x 5 EO  
0,5 g/l Magnesiumacetat

Beisp. 6: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
10 g/l Cocosamin x 12 EO  
2 g/l Lithiumacetat

Beisp. 7: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
2 g/l Cocosamin x 5 EO

Beisp. 8: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
15 g/l Cocosamin x 5 EO

Beisp. 9: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
5 g/l Octanol x 4 EO

Beisp. 10: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
5 g/l Li-Laurylsulfat

Beisp. 11: wie Vergl. 1, zusätzlich:  
5 g/l Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

Für die Prüfungen wurde 2 g Konzentrat mit vollentsalztem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

**Tabelle:** Prüfergebnisse

Lösung aus	Scheinleitwert $Y_{20}$ ( $\mu\text{S}$ )	Restreflexion (%)	Säureabtrag ( $\text{g}/100 \text{ cm}^2$ )
Vergl. 1	27	98	24,1
Beisp. 1	19	100	12
Beisp. 2	20	99	15
Beisp. 3	19	99	13
Beisp. 4	16	100	9
Beisp. 5	18	100	12
Beisp. 6	18	100	10
Beisp. 7	21	98	16
Beisp. 8	18	100	12
Beisp. 9	20	99	14
Beisp. 10	22	98	24
Beisp. 11	23	98	20

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verdichten anodisierter Metallocberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man das anodisierte Metall für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 2 Minuten pro Mikrometer Anodiserschichtdicke mit einer wäßrigen Lösung in Berührung bringt, die eine Temperatur zwischen 75 °C und dem Siedepunkt und einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5 aufweist und die
  - a) insgesamt 0,0004 bis 0,05 g/l eines oder mehrerer kationischer, anionischer oder nichtionischer Tenside und
  - b) insgesamt 0,0005 bis 0,5 g/l einer oder mehrerer organischer Säuren ausgewählt aus cyclischen Polycarbonsäuren mit 3 bis 6 Carboxylgruppen und/oder Phosphonsäurenenthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine Temperatur im Bereich 94 bis 98 °C aufweist.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einen pH-Wert im Bereich 5,5 bis 7 aufweist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside der Gruppe a) nichtionische Tenside darstellen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus Fettaminethoxylaten mit 10 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und mit 3 bis 15 Ethylenoxideinheiten im Molekül.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren der Gruppe b) ausgewählt sind aus gesättigten, ungesättigten oder aromatischen carbocyclischen Sechsring-Carbonsäuren mit 3 bis 6 Carboxylgruppen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren ausgewählt sind aus Trimesinsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Mellitsäure und Cyclohexanhexacarbonsäure.
8. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung die Carbonsäuren in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 0,05 g/l enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren der Gruppe b) ausgewählt sind aus 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 1-Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure, Dimethylaminoethan-1,1-diphosphonsäure, Propylaminoethan-1,1-diphosphonsäure, Butylaminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylen-diaminotetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiaminotetra(methylenphosphonsäure), n-Propyliminobis(methylenphosphonsäure), Aminotri(2-propylen-2-phosphonsäure), Phosphonobernsteinsäure, 1-Phosphono-1-methylbernsteinsäure, 1-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Polyphosphinocarbonsäuren.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure der Gruppe b) ausgewählt ist aus Polyphosphinocarbonsäuren.

11. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung die Säuren der Gruppe b) in einer Menge von 0,003 bis 0,05 g/l enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung zusätzlich insgesamt 0,0001 bis 5 g/l eines oder mehrerer Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine größere Menge Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen enthält, als zur vollständigen Neutralisation der Säuren der Gruppe b) erforderlich ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung insgesamt bis zu 0,005 g/l Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen enthält.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen ausgewählt sind aus Li und Mg.
16. Verfahren zum Verdichten anodisierter Metallocberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocberflächen nach der Behandlung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 für einen Zeitraum zwischen 30 und 120 Sekunden in vollentsalztes Wasser getaucht werden, das eine Temperatur oberhalb von 90 °C aufweist.
17. Wäßriges Konzentrat zur Zubereitung der wäßrigen Lösung zur Verwendung in dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, das durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 100 und 1000 die anwendungsfertige wäßrige Lösung ergibt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 97/02620

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C25D11/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 122 129 A (ALBRIGHT & WILSON) 17 October 1984 cited in the application see the whole document ---	1-4,6-9, 11,12, 14-17
A	FR 2 370 110 A (HENKEL KGAA) 2 June 1978 cited in the application ---	
A	EP 0 347 663 A (HENKEL KGAA) 27 December 1989 cited in the application ---	
A	GB 1 232 693 A (CHRYSLER) 19 May 1971 ---	
A	EP 0 103 234 A (HENKEL KGAA) 21 March 1984 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

30 September 1997

Date of mailing of the international search report

16.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 97/02620

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0122129 A	17-10-84	AU 579098 B AU 2671884 A BR 8401643 A CA 1251416 A GB 2139646 A,B JP 59197594 A		17-11-88 11-10-84 20-11-84 21-03-89 14-11-84 09-11-84
FR 2370110 A	02-06-78	DE 2650989 A AT 350870 B BE 860529 A BR 7707444 A CA 1105872 A CH 636131 A GB 1574161 A JP 1316418 C JP 53058445 A JP 60041155 B NL 7711105 A SE 427122 B SE 7711380 A US 4121980 A ZA 7706620 A		11-05-78 25-06-79 08-05-78 18-07-78 28-07-81 13-05-83 03-09-80 15-05-86 26-05-78 14-09-85 10-05-78 07-03-83 08-05-78 24-10-78 30-08-78
EP 0347663 A	27-12-89	DE 3820650 A AU 609313 B AU 3647889 A CA 1338442 A ES 2058394 T JP 2043397 A NO 176928 B US 4939001 A		21-12-89 26-04-91 21-12-89 09-07-96 01-11-94 13-02-90 13-03-95 03-07-90
GB 1232693 A	19-05-71	NONE		
EP 0103234 A	21-03-84	DE 3233411 A AU 565677 B AU 1892383 A BR 8304885 A CA 1212072 A DK 371883 A		15-03-84 24-09-87 15-03-84 24-04-84 30-09-86 10-03-84

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02620

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0103234 A		JP 1648602 C JP 3012159 B JP 59070797 A US 4445983 A	13-03-92 19-02-91 21-04-84 01-05-84

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02620

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C25D11/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 122 129 A (ALBRIGHT & WILSON) 17.Oktober 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-4,6-9, 11,12, 14-17
A	FR 2 370 110 A (HENKEL KGAA) 2.Juni 1978 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 347 663 A (HENKEL KGAA) 27.Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	GB 1 232 693 A (CHRYSLER) 19.Mai 1971 ---	
A	EP 0 103 234 A (HENKEL KGAA) 21.März 1984 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"\*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

30.September 1997

16. 10. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Nr. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/02620

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0122129 A	17-10-84	AU 579098 B AU 2671884 A BR 8401643 A CA 1251416 A GB 2139646 A,B JP 59197594 A	17-11-88 11-10-84 20-11-84 21-03-89 14-11-84 09-11-84
FR 2370110 A	02-06-78	DE 2650989 A AT 350870 B BE 860529 A BR 7707444 A CA 1105872 A CH 636131 A GB 1574161 A JP 1316418 C JP 53058445 A JP 60041155 B NL 7711105 A SE 427122 B SE 7711380 A US 4121980 A ZA 7706620 A	11-05-78 25-06-79 08-05-78 18-07-78 28-07-81 13-05-83 03-09-80 15-05-86 26-05-78 14-09-85 10-05-78 07-03-83 08-05-78 24-10-78 30-08-78
EP 0347663 A	27-12-89	DE 3820650 A AU 609313 B AU 3647889 A CA 1338442 A ES 2058394 T JP 2043397 A NO 176928 B US 4939001 A	21-12-89 26-04-91 21-12-89 09-07-96 01-11-94 13-02-90 13-03-95 03-07-90
GB 1232693 A	19-05-71	KEINE	
EP 0103234 A	21-03-84	DE 3233411 A AU 565677 B AU 1892383 A BR 8304885 A CA 1212072 A DK 371883 A	15-03-84 24-09-87 15-03-84 24-04-84 30-09-86 10-03-84

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Patent Aktenzeichen

PCT/EP 97/02620

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0103234 A		JP 1648602 C JP 3012159 B JP 59070797 A US 4445983 A	13-03-92 19-02-91 21-04-84 01-05-84
-----			