



(11) **150715 B**

(21) Patentansøgning nr.: 0891/73

(51) Int.Cl.⁴: **C 25 D 11/18**

(22) Indleveringsdag: 20 feb 1973

(41) Alm. tilgængelig: 11 sep 1973

(44) Fremlagt: 01 jun 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 mar 1972 DE 221553

(71) Ansøger: ***HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstrasse 67, 4000 Duesseldorf 1, DE.**

(72) Opfinder: **Hans Guenther *Germerscheid; DE, Wolfgang *Friedemann; DE, Roland *Geisler; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) Fremgangsmåde til tætning af anodisk frembragte oxidlag på aluminium eller aluminiumlegeringer

THE

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til tætning af anodisk frembragte oxidlag på aluminium eller aluminiumlegeringer i vandige opløsninger indeholdende phosphonsyrer eller deres salte og calciumioner med en pH-værdi på 5 til 6,5 ved temperaturer mellem 90°C og kogepunktet.

5

Ved fremgangsmåden forhindres dannelse af forstyrrende aluminiumhydroxidbelægninger (sealingbelægninger) på overfladerne og undgås vanskeligheder på grund af vandets hårdhedssalte.

- 10 Med henblik på korrosionsbeskyttelse påføres der på aluminiumoverflader ofte anodisk frembragte oxidlag. Disse oxidlag beskytter aluminiumoverfladerne mod vejrligets påvirkninger og andre korroderende medier. Endvidere påføres de anodiske oxidlag også for at få hårdere overflade og dermed opnå en større slidstyrke af aluminiummet. På grund af oxid-
- 15 lagernes egenfarve eller deres delvis lette farvelighed kan der opnås særligt dekorative virkninger.

Til påføring af anodiske oxidlag på aluminium kendes en række fremgangsmåder. F.eks. sker frembringelse af oxidlag med jævnstrøm i opløsninger af svovlsyre (jævnstrøm-svovlsyre-metode). Ofte anvendes dog også opløsninger af organiske syrer, især sulfophthalsyre eller sulfanilsyre eller disse i blanding med svovlsyre. De sidstnævnte fremgangsmåder er især kendt som autocolor-metoder.

Disse anodisk påførte oxidlag opfylder imidlertid ikke alle krav med henblik på korrosionsbeskyttelse, da de har en porøs struktur. Af denne grund er det nødvendigt bagefter at tætnede oxidlagene. Denne eftertætning foretages ofte med varmt eller kogende vand og betegnes "sealing". Herved lukkes porerne, og korrosionsbeskyttelsen forøges dermed betydeligt.

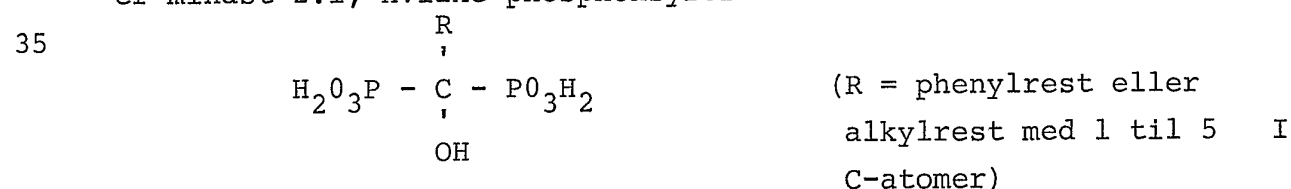
Ved eftertætning af anodisk påførte oxidlag bliver imidlertid ikke kun porerne lukket, men der danner sig også på hele fladen en mere eller mindre tyk fløjlsagtig belægning, den såkaldte sealingbelægning. Denne består af hydratiseret aluminiumoxid og er ikke gribehaft, således at den dekorative virkning af laget derved skades. Endvidere formindsker den hæfteevnen ved klæbning af sådanne aluminiumdele og fremmer senere tilsmudsning og korrosion som følge af den forstørrede effektive overflade. Af disse grund har det hidtil været nødvendigt at fjerne belægningen mekanisk med hånden eller ad kemisk vej.

Det er allerede kendt at fjerne denne belægning igen fra tætnede og med sealingbelægning behæftede overflader ved hjælp af en mineralsyre-efterbehandling. Ved denne fremgangsmåde er et yderligere behandlings-trin således nødvendigt, og den kræver desuden en meget omhyggelig efterbehandling med mineralsyren for at udelukke en beskadigelse af laget. Det hører endvidere til teknikens standpunkt med henblik på forhindring af sealingbelægninger at udføre en eftertætning med opløsninger, som indeholder nikkelacetat og ligninsulfat. En ulempe ved denne arbejdsmåde er det bl.a., at de fremkomne oxidlag gulner under indflydelse af lyset. Der er også beskrevet fremgangsmåder, ved hvilke der til forhindring af sealingbelægninger sker en varmtvands-tætning under tilsætning af bestemte polyacrylater eller bestemte dextriner. Disse fremgangsmåder har vist sig udmærkede. I mange tilfælde, især når der ikke arbejdes omhyggeligt, kan der dog blive tørringsrester tilbage. Disse er uønskede. De kan dog let fjernes ved en efterskylning.

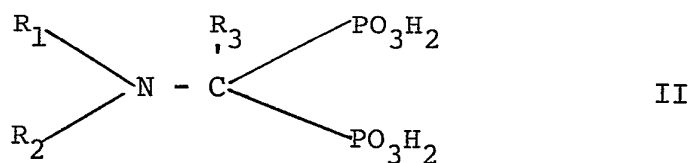
Fra DE - fremlæggelsesskrift nr. 1175524 kendes en fremgangsmåde til behandling af overfladen af aluminium ved anodisk frembringelse af oxidlag med en påfølgende tætning i en vandig opløsning ved en temperatur mellem 90°C og kogepunktet og med en PH-værdi på 5-6,5, idet opløsningen kan indeholde phosphonsyrer eller deres salte, herunder af calcium. Opløsningerne indeholder organiske forbindelser med mindst tre elektronegative grupper i molekylet, derunder mindst en fri eller en med en uorganisk eller organisk base mættet syregruppe. Syregrupperne kan også være phosphonsyregrupper. Som eksempel nævnes polyfluoralkylphosphonsyre. I stedet for syrerne kan også anvendes de vandopløselige salte, blandt hvilke der bl. a. nævnes calciumsalte. Ved denne fremgangsmåde drejer det sig om at tilvejebringe overtræk, hvilket netop skal undgås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, samt opnå en tætning. Endvidere berøres problemet om forhindring af sealingbelægninger ikke.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at angive en fremgangsmåde, som undgår de førnævnte ulemper, og som derfor gør det muligt at forhindre dannelsen af sealingbelægninger, og som undgår vanskeligheder som følge af vandets hårdhedsdannere, således at der også kan anvendes ikke-afsaltet eller ikke-afhærdet vand. Udfældninger af vandets hårdhedsdannere undgås vidtgående, eller med vand af stor hårdhed dannes kun fnuggede, tunge bundfald, der ikke afsætter sig på de eftertættnede dele, men på bunden og let kan skylles ud af badene. Overfladens udseende påvirkes ikke af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, men der bibeholdes de virkninger, som opnås ved forbehandlingen og anodiseringen.

Fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man udfører tætningen med opløsninger, som indeholder en eller flere phosphonsyrer eller deres vandopløselige salte, som danner komplekser med divalente metaller, i en mængde på 0,001 til 0,05 g/l samt calciumioner, idet det molære forhold mellem calciumioner og phosphonsyrer er mindst 2:1, hvilke phosphonsyrer har de almene formler

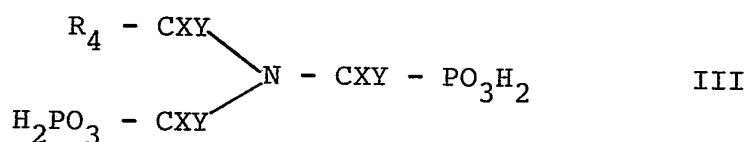


Fortrinsvis hydroxyethandiphosphonsyre,



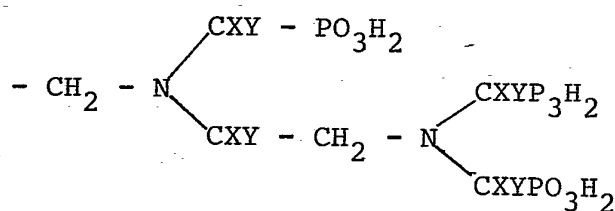
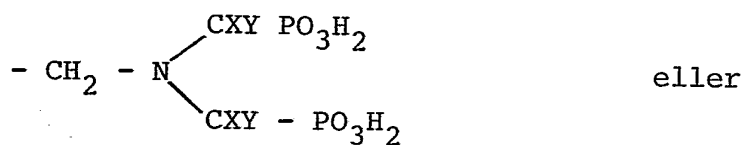
hvor R_1 og R_2 er et hydrogenatom eller alkylrest med 1 til 4 C-atomer

R_3 er et hydrogenatom eller alkylrest med 1 til 4 C-atomer eller phenylrest,

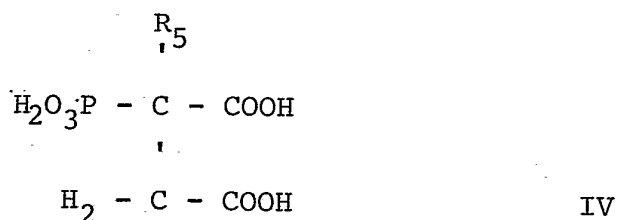


hvor X og Y er et hydrogenatom eller en alkylrest med 1 til 4 C-atomer

R_4 er en $-PO_3H_2$ -gruppe eller en gruppe af formelen



eller



hvor R_5 er et hydrogenatom, en methylgruppe eller en $-CH_2-CH_2-COOH$ -gruppe

Som hydroxyalkandiphosphonsyre af formelen I kan der f.eks. anvendes 1-hydroxypropan-, 1-hydroxybutan-, 1-hydroxypentan-, 1-hydroxyhexan-1,1-diphosphonsyre samt 1-hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsyre og fortrinsvis 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre. Som phosphonsyre af den almene formel II kan der f.eks. være tale om: 1-aminoethan-, 1-amino-1-phenylmethan-, dimethylaminoethan-, dimethylaminobutan-, diethylaminomethan-, propyl- og butylaminomethan-1,1-diphosphonsyre. Eksempler på phosphonsyrer af den almene formel III er aminotrimethylenphosphonsyre, ethylendiamintetramethylenphosphonsyre, diethylen=triaminpentamethylenphosphonsyre, aminotri- (2-propylen-2-phosphon= syre). Som phosphonsyrer af den almene formel IV kan der anvendes phosphonravsyre, 1-phosphon-1-methylravsyre og 2-phosphonbutan-1,2,4-tricarbonsyre.

I stedet for de anførte phosphonsyrer kan der også anvendes deres vandopløselige salte, såsom natrium-, kalium-, ammonium- eller alkanolaminsalte. Phosphonsyrerne eller vandopløselige salte anvendes fortrinsvis i en mængde på 0,001 til 0,05 g/l. De kan anvendes enkeltvis eller i blanding. Særlig god har vist sig en blanding af 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre og aminotrimethylenphosphonsyre i vægtforholdet 4 : 1 til 1 : 4.

Opløsningerne indeholdende phosphonsyrerne eller deres salte bliver, hvis det er nødvendigt, indstillet på en pH-værdi af 5 til 6,5. Denne indstilling kan ske med ammoniak eller eddikesyre.

Til fremstilling af opløsningerne kan anvendes normalt vand, der hverken er fuldt afsaltet eller afhærdet. Når der til fremstilling af opløsningerne anvendes fuldt afsaltet eller destilleret eller meget blødt vand, kræves en tilsætning af calciumioner. Fortrinsvis kan anvendes vandopløselige calciumsalte, såsom CaCl_2 eller $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Molforholdet calciumioner : phosphonsyrer skal være mindst 2 : 1. I almindelighed er det fordelagtigt at anvende et højere forhold mellem calciumioner og phosphonsyrer på ca. 5 : 1 til ca. 500 : 1.

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden består i, at der til tætningsopløsningerne yderligere sættes en dextrin i en mængde på 0,1 til 5 g/l, fortrinsvis 0,1 til 2 g/l. Hertil anvendes især dextriner med en viskositet på 50 til 400 cP i 50 %ig opløsning ved 20°C. Viskositeten er målt med et Brookfield-rotationsviskosimeter.

I de følgende eksempler er aluminiumlegeringerne betegnet efter DIN 1725. Kvaliteten af oxidlaget blev bestemt ved den såkaldte tilsyneladende ledningsværdi efter DIN 50.949 og ved tabsfaktoren d efter DIN-udkast 50.920.

5

Eksempel 1

Aluminiumprofiler ($AlMg_3$), der på sædvanlig måde var affedt alkalisk og bejset og derefter var blevet oxideret anodisk ved jævnstrøm-svovlsyre-metoden (lagtykkelse $22\ \mu m$), blev tætnet med en opløsning af $0,003\ g/l$ l-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre og $0,5\ g/l$ dextrin (viskositet $100\ cP$, målt i $50\ %ig$ opløsning ved $20^\circ C$) i vand med $15^\circ dH$, som med ammoniak var indstillet til en pH-værdi på $5,8$, ved $100^\circ C$ i 70 minutter. Profilerne udviste ingen sealingbelægning, lagtykkelsen var uforandret, og den tilsyneladende ledningsværdi ($y = 8,5$) og tabsfaktoren ($d = 0,41$) viste en god tætning. Selv efter længere tids brug viste der sig i tætningsopløsningen ingen faste udfældninger af vandets hårdhedsdannere. Der dannedes et fnugget, tungt bundfald, som ikke afsatte sig på profilerne, og som let kunne fjernes fra badet ved udsprøjtning.

Det samme resultat blev opnået, når der i stedet for l-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre blev anvendt di-, tri- og tetranatrium- eller kalium- eller ammoniumsaltene eller et triethanolaminsalt. Indstillingen af pH-værdien blev udført med eddikesyre, hvor det drejede sig om de alkaliske salte.

Eksempel 2

På sædvanlig måde affedt aluminiumblik ($AlSi_5$), som var blevet oxideret anodisk ved jævnstrøm-svovlsyre-oxalsyre-metoden (lagtykkelse $21\ \mu m$), blev tætnet med en opløsning af $0,007\ g/l$ l-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre i afioniseret vand under tilsætning af $10\ mg/l$ calciumioner og indstillingen af pH-værdien på $5,6$ med ammoniak ved $100^\circ C$ i 60 minutter.

Blikkene udviste ingen sealingbelægning, og tilsyneladende ledningsværdi ($y = 12$) og tabsfaktor ($d = 0,49$) viste en god tætning. Samme resultater kunne opnås med di-, tri- og tetraalkalimetal- eller ammoniumsalte.

Eksempel 3

På sædvanlig måde alkalisk affedtede og bejsede aluminiumprofiler (AlMgSi0,5), som var blevet oxideret anodisk ved en autocolor-metode (lagtykkelse 18 μm), blev tætnet i 60 minutter ved 100°C i en opløsning af 0,005 g/l 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre, 0,005 g/l aminotrimethylenphosphonsyre og 1g/l dextrin (viskositet 200 cP, målt i 50 %ig opløsning ved 20°C) i vand af 35°dH, indstillet med ammoniak til en pH-værdi på 5,9. Profilerne viste ingen sealingbelægning, og en god tætning påvistes af en tilsyneladende ledningsværdi ($y = 10,5$) og tabsfaktor ($d = 0,47$). Vandets hårdhed gjorde sig ikke generende bemærket under fremgangsmåden, da udfældninger af hårdhedsdannere kun dannedes i form af fnuggede, let afsættelige bundfald, der ikke aflejrede sig på de tætnede dele, men på bunden af badet.

Praktisk taget samme resultater blev opnået, når der i stedet for de førnævnte phosphonsyrer blev anvendt deres alkalimetal-eller ammoniumsalte, idet de alkalisk reagerende salte blev indstillet ved hjælp af eddikesyre til en pH-værdi mellem 5,8 og 6,0.

Eksempel 4

Aluminiumprofiler (AlMgSi0,5), der på sædvanlig måde var affedt alkalisk og bejset, blev oxideret anodisk ved jævnstrøm-svovlsyre-metoden (lagtykkelse 20-22 μm). Profilerne blev eftertætnet i en opløsning, der indeholdt 0,01 g/l 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre og 2 g/l dextrin (viskositet 150 cP, målt i 50 %ig opløsning ved 20°C) i vand af 20°dH, indstillet med ammoniak til en pH-værdi på 5,8 ved 98 til 100°C i 60 minutter. Profilerne udviste ingen sealingbelægning, og den tilsyneladende ledningsværdi ($y = 9,0$) og tabsfaktor ($d = 0,40$) viste en god tætning. Der optrådte ingen forstyrrelse som følge af vandets hårdhedsdannere.

Eksempel 5

På samme måde som beskrevet i eksempel 4 blev aluminiumprofiler tætnet i opløsninger, som i stedet for 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre indeholdt en af de følgende phosphonsyrer i samme mængde:

- 1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsyre
 1-hydroxyhexan-1,1-diphosphonsyre
 1-aminoethan-1,1-diphosphonsyre
 dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsyre
 5 ethylendiamintetramethylenphosphonsyre
 2-phosponbutan-1,2,4-tricarbonsyre
 1-phospon-1-methylravsyre

I ingen af tilfældene optrådte der nogen sealingbelægning. Der blev
 10 ikke iagttaget nogen forstyrrelser som følge af vandets hårdhed, og
 den tilsyneladende ledningsværdi ($y = 10$ til 12) og tabsfaktoren
 ($d = 0,43$ til $0,52$) udviste en god tætning.

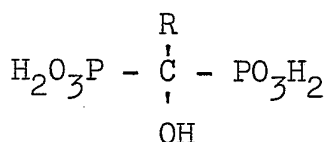
Samme resultater blev opnået, når der i stedet for de førnævnte
 15 phosphonsyrer blev anvendt deres alkalimetal eller ammoniumsalte
 i ækvivalent mængde.

P a t e n t k r a v

20

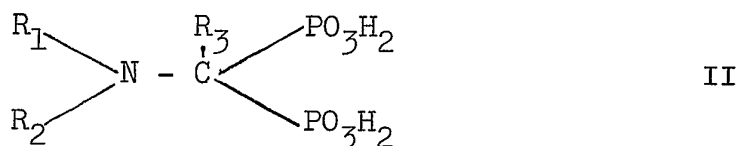
1. Fremgangsmåde til tætning af anodisk frembragte oxidlag på alumi-
 nium og aluminiumlegeringer i vandige opløsninger indeholdende phos-
 phonsyrer eller deres salte og calciumioner med en pH-værdi på 5 til
 6,5 ved temperaturer mellem 90°C og kogepunktet, k e n d e t e g -
 25 n e t ved, at man udfører tætningen med opløsninger, som indeholder
 en eller flere phosphonsyrer eller deres vandopløselige salte, som
 danner komplekser med divalente metaller, i en mængde på 0,001 til
 0,05 g/l samt calciumioner, idet det molære forhold mellem calcium-
 ioner og phosphonsyrer er mindst 2:1, hvilke phosphonsyrer har de
 30 almene formler

35



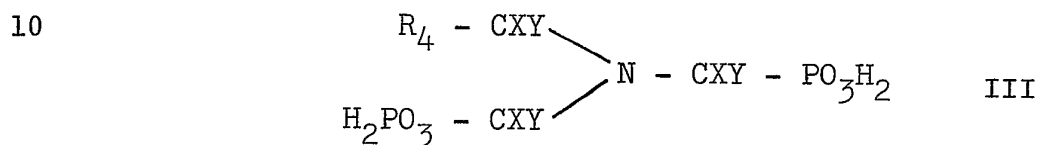
(R = phenylrest eller
 alkylrest med 1 til 5
 C-atomer) I

fortrinsvis hydroxyethandiphosphonsyre,



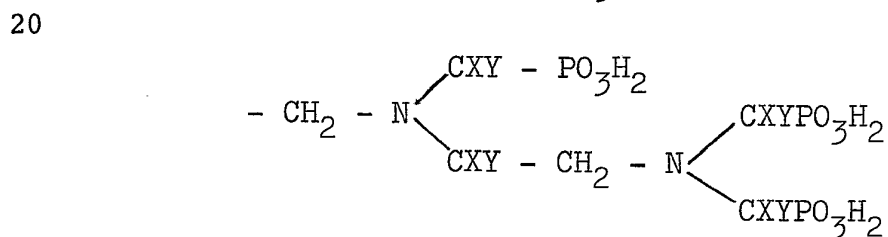
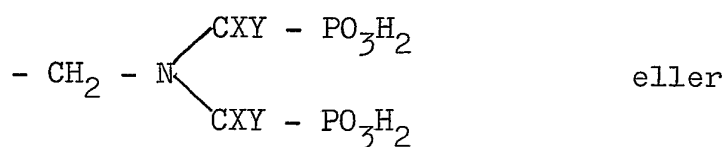
5 hvor R_1 og R_2 er et hydrogenatom eller alkylrest med 1 til 4 C-atomer

R_3 er et hydrogenatom eller alkylrest med 1 til 4 C-atomer eller phenylrest,

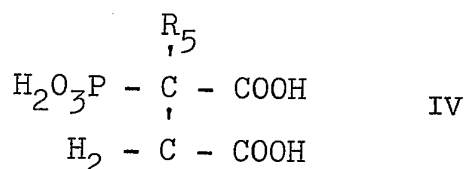


10 hvor X og Y er et hydrogenatom eller en alkylrest med 1 til 4 C-atomer

15 R_4 er en $-PO_3H_2$ -gruppe eller en gruppe af formelen



20
25 eller



30

hvor R_5 er et hydrogenatom, en methylgruppe eller en $-CH_2-CH_2-COOH$ -grupp

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man udfører tætningen med opløsninger, som indeholder en blanding af 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre og aminotrimethylenphosphonsyre i vægtforholdet 4 : 1 til 1 : 4.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1=2, k e n d e t e g n e t ved, at man udfører tætningen med opløsninger, som yderligere indeholder 0,1 til 5 g/l dextrin.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrift nr. 1175524.