

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 356 855 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.12.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 18/18, C23C 26/00,
C23C 22/34, C23C 22/83**

(21) Anmeldenummer: **89115352.0**

(22) Anmeldetag: **19.08.89**

(54) **Chromfreies Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien.**

(30) Priorität: **27.08.88 DE 3829154**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.12.92 Patentblatt 92/51

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

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 161 667
EP-A- 0 178 020
WO-A-84/03093
DE-A- 3 200 245
US-A- 4 650 526**

**Korrosion und Korrosionsschutz, F.Tödt
(2.Auflage, Berlin 1961), Seiten 421/2,
452,454/5, 668-670.**

**Metals Handbook, Band 5 (9.Auflage, ASM
1982), "Surface Cleaning, Finishing and Coa-
ting", Seiten 477, 598/9, 647/8.**

**Römpps Chemie-Lexikon, Band 3 (1973), Sei-
te 1769**

(73) Patentinhaber: **GERHARD COLLARDIN GMBH
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09
W-5000 Köln 30(DE)**

(72) Erfinder: **Finnenthal, Cornelia
Am Buschfeld 48
W-5010 Bergheim-Fliesteden(DE)
Erfinder: Roland, Wolf-Achim, Dr.
Spreestrasse 60
W-5660 Solingen 11(DE)
Erfinder: Morlock, Roland, Dr.
Am Hofhecker Weg 31
W-5010 Bergheim 12 (Glessen)(DE)**

EP 0 356 855 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, bei dem man zunächst die gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion von Aluminium-Zirkon-Komplexen in Kontakt bringt, wobei man die Oberflächen einer nachfolgenden Behandlung mit wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrerer anorganischer und/oder organischer Filmbildner vor der Beschichtung mit organischen Materialien unterwirft.

Die DE-A-32 00 245 betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, welches gleichfalls in zwei Schritten durchgeführt wird. Im ersten Schritt wird auf der zu behandelnden Aluminiumoberfläche ein chemischer Belag ausgebildet, wobei man Lösungen auf Basis von Chromsäure, Chromat, Dichromat, Chromsäure-Phosphorsäure, Phosphorsäure, Phosphaten, Titanaten, Titansäure-Gerbsäure oder Zirkonfluorid einsetzt. Im zweiten Schritt wird der erzeugte chemische Belag mit Lösungen auf Basis von Kieselsäure, Silikaten und/oder kolloidaler Kieselerde behandelt. Die so behandelten Oberflächen von Aluminiumkörpern, insbesondere von Aluminiumteilen in Verdampfern von Klimaanlage, weisen verbesserte hydrophile Eigenschaften auf.

In F. Tödt, "Korrosion und Korrosionsschutz", Walter de Gruyter & Co, 2. Auflage (1961), werden verschiedene Verfahren zum Schutz von Aluminiumoberflächen beschrieben. Hier werden auf den Seiten 422 und 670 sogenannte "washprimers" (Reaktions-Primer) erwähnt, die als Grundierung zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Anstrichen auf derartige Oberflächen aufgebracht werden. Diese Washprimer enthalten Zinkchromat oder -tetraoxychromat und Polyvinylbutural in isopropyl- oder butylalkoholischer Phosphorsäure. Auf Seite 669 wird gleichfalls über die Erzeugung von Haftschichten auf Aluminiumoberflächen berichtet. Hier heißt es, daß man die Oberflächen mit Lösungen auf Basis von Natriumcarbonat und Natriumchromat sowie anschließend mit Bichromat- oder Wasserglaslösungen behandelt. Auch die so erzeugten Schichten sollen als Verankerungsschichten für nachfolgende Filmauflagen oder Anstriche dienen.

Auch in "Metals Handbook 9th Edition", Vol 5: "Surface Cleaning, Finishing, and Coating", American Society for Metals (1982), wird eine Übersicht über Verfahren zur Vorbehandlung von Metalloberflächen, unter anderem Aluminiumoberflächen, vor dem nachfolgenden Aufbringen organischer Überzüge oder Anstriche gegeben. Hier werden auf Seite 477 als "Prepaint Treatments" neben Phosphatierungsschichten auch Washprimer erwähnt, die Polyvinylbutyral, ein Chromatpigment und Phosphorsäure enthalten. Weitere Ausführungen zur Erzeugung derartiger Haftgrundschichten auf Aluminiumoberflächen finden sich auf den Seiten 598 bis 599; Phosphatierungsschichten werden hier den Zinkchromat-Primern als Haftgrundierung gleichgestellt. Auf den Seiten 647 und 648 werden organische Beschichtungen für Magnesiumoberflächen beschrieben. Auch hier wird gesagt, daß es vor dem Aufbringen von Anstrichmitteln einer grundierenden Behandlung bedarf, wobei hier gleichfalls vorzugsweise chromathaltige Vorbehandlungsmittel erwähnt werden. Ferner wird hier ausgeführt, daß sich der eigentliche Deckanstrich aus verschiedenen Schichten zusammensetzt - Prime Coat, Second Coat und Finish Coat -, wobei die Prime Coats auf Polyvinylbutyral, Acrylaten, Polyurethanen, Vinylepoxy-Verbindungen oder Phenolharzen basieren und korrosionsschützende Pigmente wie Zinkchromat oder Titandioxid enthalten können.

Die Verwendung von Chromaten oder Chromsäure in wäßrigen Lösungen zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, Zink, Cadmium, Magnesium, Stahl und/oder verzinktem und legierungsverzinktem Stahl ist seit langem Stand der Technik.

Die Konversionsschichten verbessern wesentlich die Haftung und die korrosionshemmende Wirkung nachfolgender Beschichtungen mit organischen Materialien, wie beispielsweise Lackierungen, Pulverschichten oder Folien. Daher werden die Konversionsschichten insbesondere auf Aluminium, seinen Legierungen und auf Zink auch als korrosionshemmende Überzüge ohne eine nachfolgende Beschichtung eingesetzt. Ein weiteres bekanntes Einsatzgebiet von Chromaten und Chromsäure ist die Nachspülung von Zinkphosphat- und Eisenphosphatkonversionsschichten auf Stahl und verzinktem Stahl. Auch hier bewirkt diese Nachbehandlung eine deutliche Verbesserung der Haftung nachfolgender Beschichtungen mit organischen Materialien und eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der beschichteten metallischen Oberflächen.

Bei der Vorbehandlung von Aluminium vor einer Beschichtung mit organischen Materialien wird üblicherweise der folgende Verfahrensablauf angewendet:

1. Reinigen in relativ milden, alkalischen, wäßrigen Lösungen,
2. Spülen in Frischwasser,
3. Beizen in starkalkalischen Lösungen,
4. Spülen in Frischwasser,
5. Dekapieren in sauren Lösungen,

6. Spülen in Frischwasser,
7. Chromatieren mit Chromat- und/oder Chromsäure-haltigen Lösungen,
8. Spülen in Frischwasser,
9. Spülen in vollentsalztem Wasser und
10. Trocknen der Konversionsschichten.

Aufgrund der toxischen Eigenschaften von Chrom-(VI)-Verbindungen müssen die bei der Kontrolle und Entsorgung der Bäder anfallenden Abwässer einer speziellen aufwendigen Behandlung unterzogen werden.

Dies gilt ebenso für die Abwässer aus den obengenannten Spülbädern, die mit Chrom-(VI)-Verbindungen belastet sind. Die besonders kritischen toxischen Eigenschaften von Chromaten und Chromoxiden in Form atembare Stäube und Aerosole bedingen bei der Herstellung und Verwendung der Vorbehandlungschemikalien strikte Vorsichtsmaßnahmen zum Schutz der in der Produktion Beschäftigten. Die bei der Produktion anfallenden Abwässer müssen daher zum Schutz der Umwelt ebenso speziell aufwendig behandelt werden.

Aus den obengenannten Gründen hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Chrom-(VI)-Verbindungen bei der Vorbehandlung von Metallen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien durch andere, weniger oder nicht toxische Verbindungen zu ersetzen.

Für die Vorbehandlung von Aluminium sind beispielsweise Verfahren auf der Basis Chrom-(III)-Verbindungen oder auf der Basis von Verbindungen des Zirkons und/oder Titans bekannt und bereits teilweise im praktischen technischen Einsatz. In der Literatur wurde auch über die korrosionshemmende Wirkung von Molybdaten und Wolframaten berichtet. Auf dieser Basis existieren jedoch keine in der Praxis eingesetzten Verfahren.

Die obengenannten Verfahren auf der Basis von Chrom-(III)-Verbindungen sowie auf der Basis von Zirkon- und Titan-Verbindungen haben sich entweder nur auf Spezialgebieten durchsetzen können, oder sie sind, was die erreichte Qualität oder die universelle Einsatzmöglichkeit betrifft, nicht mit den Verfahren auf der Basis von Chrom-(VI)-Verbindungen vergleichbar. Gleiches gilt für das Einsatzgebiet von Nachspülungen für Zink- und Eisenphosphatkonversionsschichten.

Aufgrund neuerer Entwicklungen ist jedoch eine Stoffklasse für die Verwendung in wässrigen Lösungen zur Vorbehandlung von Metallen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien interessant geworden, wobei es sich um metallorganische Verbindungen handelt. In der Vergangenheit verbot sich der Einsatz metallorganischer Verbindungen in wässriger Lösung, da praktisch alle bekannten Vertreter dieser Stoffklasse in wässriger Lösung mehr oder weniger stark hydrolysierten.

In US-A- 4 650 526 ist ein Verfahren zur Behandlung von phosphatierten Metalloberflächen vor einer Beschichtung mit organischen Materialien beschrieben. Insbesondere wird die Verwendung bestimmter metallorganischer Verbindungen in Nachspüllösungen zur Verbesserung der Haftung nachfolgender organischer Beschichtungen beschrieben. Es handelt sich hierbei um Aluminium-Zirkon-Komplexe, die von der Fa. Cavedon Chemical Co. unter der Bezeichnung "CAVCOMOD" vertrieben werden. Die Herstellung der Aluminium-Zirkon-Komplexe wird in den US-Patenten 4,539,048 und 4,539,049 beschrieben.

Ausgangspunkt der vorliegenden Erfindung waren die in der US-A- 4,650,526 beschriebenen Aluminium-Zirkon-Komplexe. Es zeigte sich, daß eine Behandlung von Aluminium mit den Aluminium-Zirkon-Komplexen allein keine akzeptablen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte im Vergleich zu einer auf Chrom-(VI)-Verbindungen basierten "klassischen" Vorbehandlung erzielen ließ.

Demgemäß bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, das Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen vor der Beschichtung mit organischen Materialien zu verbessern. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, akzeptable Haftungs- und Korrosionsschutzwerte derartiger Oberflächen vor der Beschichtung mit organischen Materialien zu erreichen.

Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Aufgaben gelöst durch die kombinierte Anwendung der obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexe mit einem organischen und/oder anorganischen Filmbildner. Auf Oberflächen aus Aluminium und dessen Legierungen lassen sich Konversionsschichten mit sehr guten Haftungs- und verbesserten Korrosionsschutz-Eigenschaften für nachfolgende organische Beschichtungen herstellen.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer wässrigen Lösung und/oder Dispersion von Aluminium-Zirkon-Komplexen, die als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich sind, wobei der organofunktionelle Ligand chemisch an die chelatisierte Aluminiumeinheit und die Zirkoneinheit gebunden ist, vor einer an sich bekannten Beschichtung der Oberflächen mit organischen Materialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) die gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen mit Wasser spült und - ohne weitere

Zwischenschritte - mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion der Aluminium-Zirkon-Komplexe in Kontakt bringt,

b) die so behandelten Oberflächen erneut mit Wasser spült und einer nachfolgenden Behandlung mit wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrerer anorganischer und/oder organischer Filmbildner unterwirft, wobei

- als anorganische Filmbildner Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid in einer Konzentration von 0,05 bis 5 g/l und
- als organische Filmbildner Polyacrylsäure, Polyacrylate, Polyester, Polyurethane und/oder Polyepoxidverbindungen in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l, jeweils bezogen auf die wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, eingesetzt werden,

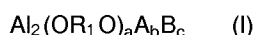
c) und anschließend die Beschichtung mit organischen Materialien durchführt.

Hierbei wurde gefunden, daß eine Behandlung von Aluminium allein mit den obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexen, wie in US-A- 4,650,526 beschrieben, ohne einen zusätzlichen organischen und/oder anorganischen Filmbildner allenfalls Verbesserungen der Haftung und des Korrosionsschutzwertes einer nachfolgenden organischen Beschichtung bewirkt, wenn man mit unbehandeltem, nur gereinigtem Substrat vergleicht. Akzeptable Haftungs- und Korrosionsschutzwerte im Vergleich zu einer auf Chrom-(VI)-Verbindungen basierten Vorbehandlung lassen sich jedoch nur mit der erwähnten Kombination aus Aluminium-Zirkon-Komplexen und organischen und/oder anorganischen Filmbildnern erzielen.

Die obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexe, wie in US-A- 4,650,526 beschrieben, können durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt gebracht werden.

Die Aluminium-Zirkon-Komplexe sind als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich, wobei

(1) die Aluminiumeinheit durch die allgemeine Formel (I)



wiedergegeben ist, wobei

A oder B für OH oder Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod steht a, b und c ganze Zahlen sind und $2a + b + c$ gleich 6 ist und (OR_1O) steht für

- (a) eine α , β - oder α , γ -Glykolgruppe und R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder
- (b) einen α -Hydroxycarbonsäurerest der allgemeinen Formel (II)



worin

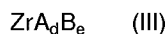
R_3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

(2) der organofunktionelle Ligand für einen Alkyl- oder Alkenylrest, eine Alkyl- oder Aralkylcarbonsäure mit jeweils 2 bis 36 C-Atomen,

eine aminofunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, eine dibasische Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen,

ein Säureanhydrid einer dibasischen Säure mit 2 - 18 C-Atomen, eine mercaptofunktionelle Carbonsäure mit 2 - 18 C-Atomen, oder eine epoxyfunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen steht und

(3) die Zirkonylhalogenideinheit durch die allgemeine Formel (III)



wiedergegeben ist, wobei

A und B wie oben definiert sind und

d und e jeweils für numerische Zahlen stehen, wobei die Summe von $d + e$ gleich 4 ist und das Stoffmengenverhältnis der chelatisierten Aluminiumeinheit zur Zirkonylhalogenideinheit 1,5 zu 10 beträgt und das Stoffmengenverhältnis von organofunktionellem Ligand zu dem gesamten Metallgehalt 0,05 bis 3 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die obengenannten Aluminium-Zirkon-Komplexe in einer Konzentration von 0,05 bis 50 g/l als wäßrige Lösung und/oder Dispersion eingesetzt.

Hierbei beträgt gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Kontaktzeit 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur des Bades von 10 bis 60 °C.

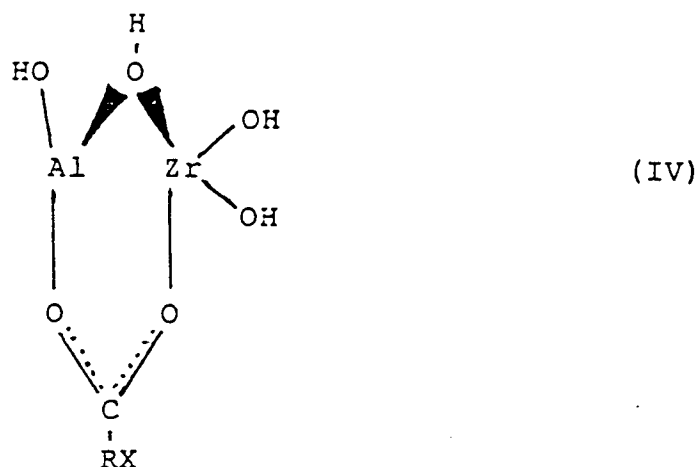
Die organischen Filmbildner können durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit

den Oberflächen in Kontakt gebracht werden. Die Kontaktzeit der wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen enthaltend die organischen Filmbildner beträgt erfindungsgemäß in einer Ausführungsform 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur des Bades im Bereich von 10 bis 60 ° C.

In gleicher Weise wie die organischen Filmbildner werden auch die anorganischen Filmbildner im Verlauf von 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur von 10 bis 60 ° C in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen mit den zu beschichtenden Metalloberflächen in Kontakt gebracht. Das Inkontaktbringen der anorganischen Filmbildner kann durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit der Oberfläche geschehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden den Aluminium-Zirkon-Komplexe enthaltenden Lösungen freie und/oder komplexe Fluoride in einer Konzentration von 0,01 bis 1 g/l zugesetzt.

Die allgemeine Formel (IV) der Aluminium-Zirkon-Komplexe kann so dargestellt werden:



R = org. Rest
X = reaktive Gruppe
(Funktionalität)

Die genaue Produktbezeichnung der im Handel erhältlichen Lösungen der Aluminium-Zirkon-Komplexe richtet sich nach Funktionalität und verwendetem Lösungsmittel in der Lieferform, wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1)

Funktionalität	Type	Lösungsmittel
Amino	CAVCOMOD A	niedere Alkohole
"	" " APG	Propylenglykol
Carboxyl	" " C	niedere Alkohole
"	" " C PM	Propylenglykolmethylether
"	" " C-1	niedere Alkohole
Oleophil	" " F	" "
Methacryloxy	" " M	" "
Methacryloxy/ Oleophil	" " M-1	" "

EP 0 356 855 B1

Die Aktivgehalte der im Handel erhältlichen Lösungen (nachfolgend Zirkoaluminatlösung) liegen zwischen 20 - 24 %.

Die genaue Erläuterung der Produktbezeichnungen ist der US-A- 4,650,526 zu entnehmen, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

5

Beispiele:

Bezugsbeispiel I

10

Aluminiumbleche (Al 99,5) Format 100 x 200 x 0,7 mm wurden wie folgt behandelt:

1) Tauchen in einem üblichen alkalischen Reiniger (RIDOLINE C 1515, enthaltend Natriumhydroxid, Phosphate, Komplexbildner und nichtionische Tenside).

15

Konzentration:	3 % (Gew.) in Frischwasser
Zeit:	3 min.
Temp.:	60 ° C

2) Tauch-Spülen in Frischwasser

20

Zeit:	1 min
Temp.:	RT (Raumtemperatur)

25

3) Entfernen der Oxidhaut durch Tauchen in einem chromfreien Mittel (DEOXIDIZER 395 H, enthaltend komplexe Fluoride in saurer Lösung).

30

Konzentration:	2 % (Vol.) in Frischwasser
Zeit:	1 min
Temp.:	40 ° C

4) Tauch-Spülen in Frischwasser

35

Zeit:	1 min
Temp.:	RT

5) Tauchen in eine Aluminium-Zirkon-Komplexe enthaltende Lösung (CAVCOMOD A)

40

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform b) 1 % (Vol.) der Lieferform
Zeit:	3 min
Temp.:	RT

45

6) Tauch-Spülen wie 2) und 4)

7) Tauch-Spülen in vollentsalztem Wasser

8) Trocknen mit Warmluft

50

Zeit:	3 min
Lufttemp.:	70 ° C

55

Beispiel I 1

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung",

CAVCOMOD APG

5

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
Zeit: Temp.:	3 min RT

10

Beispiel I 2

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung",
CAVCOMOD C

15

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
Zeit: Temp.:	3 min RT

20

Beispiel I 3

25

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung",
CAVCOMOD CPM

30

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
Zeit: Temp.:	3 min RT

35

Beispiel I 4

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung",
CAVCOMOD C-1

40

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
Zeit: Temp.:	3 min RT

45

Beispiel I 5

50

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung",
CAVCOMOD F

55

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
----------------	--

Beispiel I 6

EP 0 356 855 B1

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD M

5

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
----------------	--

Beispiel I 7

10

Behandlungsstufen 1) - 4) und 6) - 8) wie Bezugsbeispiel I 5) Tauchen in eine "Zirkoaluminatlösung", CAVCOMOD M 1

15

Konzentration:	a) 0,1 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser b) 1,0 % (Vol.) der Lieferform in vollentsalztem Wasser
Zeit:	3 min
Temp.:	RT

20

Die Bleche nach dem Bezugsbeispiel I und den Beispielen I 1 bis I 7 wurden anschließend mit einem Polyestereinbrennlack (GG 92 L ex BASF Lacke und Farben AG) beschichtet. Es handelt sich dabei um einen handelsüblichen Lack, der nach Bindemittel- und Pigmentzusammensetzung für den Einsatz auf vorbehandeltem Aluminium an Objekten, die der Witterung ausgesetzt sind, konzipiert ist. Eine Grundierung ist nicht notwendig. Der Lack wurde bei 250 °C Lufttemperatur, Zeit: 2 min, 15 sec eingebrannt. Trockenschichtdicke: 25 - 30 µm.

25

Die Bleche wurden dann Haftungs- und Korrosionsschutzprüfungen unterzogen.

Haftungsprüfungen: Gitterschnitt nach DIN 53151 und T-Bend nach ECCA-Methode T 7 (ECCA = European Coil-Coating Association)

30

Alle Bleche wurden um 180° auf T 0,5 gebogen und die Lackhaftung auf der Biegeschulter (Durchmesser 1 Blechdicke) durch Aufpressen und Abziehen eines Klebebandes beurteilt. Die Menge der am Klebeband haftenden Lackteilchen wird mit 0 bis 5 bewertet.

0 = bestes Ergebnis, keinerlei Lackteilchen am Klebeband

3 = mittleres Ergebnis, überwiegende Lackmenge am Klebeband

35

5 = schlechtestes Ergebnis, gesamte Lackmenge am Klebeband

Korrosionsschutzprüfung: Neutraler Salzsprühtest nach DIN 50021.

Auf den Blechen wird ein bis auf den Metalluntergrund durchgehender Schnitt angebracht, an dem nach dem Test die durch Korrosion verursachte Unterwanderung in mm bestimmt wird.

40

Die Haftungs- und Korrosionswerte der Bleche nach dem Bezugsbeispiel I und nach den Beispielen I 1 - I 7 sind in Tabelle 2 dargestellt.

45

50

55

Tabelle 2

			Haftung vor			nach Test			Unterwanderung am Schnitt mm		
			2000 Stunden			nach 1000 Stunden			2000 Stunden		
			G	T	G						
	Bezugs-										
15	beispiel I	a)	0	0	0		0		1,0		
		b)	0	5	0		0,3		0,6		
	Beispiel I 1	a)	0	0	0		0		1,1		
20		b)	0	1-2	0		0,7		1,4		
	Beispiel I 2	a)	0	2-3	2		1,1		0,4		
		b)	0	2-3	0		0		0		
25	Beispiel I 3	a)	0	1	0		0		1,1		
		b)	0	2	0		0,3		0,4		
	Beispiel I 4	a)	0	3	0		0,3		1,7		
		b)	0	3-4	0		0,7		0,2		
30	Beispiel I 5	a)	0	1	0		1,5		0,6		
		b)	0	2-3	0		1,2		0,3		
	Beispiel I 6	a)	0	3-4	0		0,3		0,6		
35		b)	0	4-5	0		0		0,9		
	Beispiel I 7	a)	0	4	0		0		1,4		
		b)	0	4	0		1,8		1,2		

G = Gitterschnitt

T = T-Bend

Beispiel II

Wie Beispiele I 1 - I 7, jedoch folgte nach 7) ein Tauchen in einer wäßrigen (vollentsalztes Wasser) Lösung einer Polyacrylsäure. Verwendet wurde Primal A 1 von Rohm und Haas. Die Lieferform ist eine 25-
 50 %ige Lösung mit einem pH-Wert von etwa 2, das Molekulargewicht der Polyacrylsäure liegt bei ca. 60000.

Konzentration:	0,5 g/l
Zeit:	0,5 min
Temp.:	RT

Ohne eine weitere Spülung wurden die Bleche wie in Bezugsbeispiel I nach 8) getrocknet. Die Bleche wurden wie in Bezugsbeispiel I lackiert und den gleichen Haftungs- und Korrosionsprüfungen unterworfen.

Die Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

5

Haftung vor nach Test Unterwanderung am Schnitt mm
2000 Stunden nach 1000 Stunden 2000 Stunden

10

G T G

15

Bezugs-

beispiel II a) 0 0 0 0 0,3

b) 0 0 0 0 0

20

Beispiel II 1 a) 0 0 0 0 1,6

b) 0 0 0 0 0

Beispiel II 2 a) 0 0 0 1,2/0* 1,2/0,7*

b) 0 0 0 0 1,0

25

Beispiel II 3 a) 0 0 0 1,0 0,4

b) 0 0 0 0 0

Beispiel II 4 a) 0 0 0 0 0,3

30

b) 0 0 0 0 0

Beispiel II 5 a) 0 0 0 1,2/0* 1,4

b) 0 0 0 0 0,9

35

Beispiel II 6 a) 0 0 0 0 0,3

b) 0 0 0 0 0

Beispiel II 7 a) 0 0 0 0 0,2

40

b) 0 0 0 0 1,8

G = Gitterschnitt

T = T-Bend

45

* = Doppelbestimmung

Beispiel III

50

Wie im Bezugsbeispiel II und Beispielen II; die Konzentration der verwendeten Polyacrylsäure betrug jedoch 1 g/l.

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 4 dargestellt.

55

Tabelle 4

	Haftung vor Test			Unterwanderung am Schnitt mm		
	2000 Stunden			nach 1000 Stunden	2000 Stunden	
		G	T	G		
	Bezugs-					
	beispiel III a)	0	0	0	0	0,2
	b)	0	0	0-1	0	0
	Beispiel III 1 a)	0	0	0	0,2	0,9/1,2*
	b)	0	0	0	0	0
	Beispiel III 2 a)	0	0	0	0	0,1
	b)	0	0	1	0	0
	Beispiel III 3 a)	0	0	0	1,0/0,8*	0,5
	b)	0	0	0	0	0
	Beispiel III 4 a)	0	0	0	0	0,4
	b)	0	0	0	0,2	0
	Beispiel III 5 a)	0	0	0	0	1,2/1*
	b)	0	0	0-1	0	0,8
	Beispiel III 6 a)	0	0	0	0	0,5
	b)	0	0	0	0,1	0
	Beispiel III 7 a)	0	0	0	0	0,3
	b)	0	0	0	0	1,0

G = Gitterschnitt

T = T-Bend

* = Doppelbestimmungen

Beispiel IV

Wie im Bezugsbeispiel I und den Beispielen I 1 - I 7, jedoch folgt nach 7) ein Tauchen in einer wäßrigen Siliciumdioxiddispersion. Verwendet wurde Syton X 30 von Monsanto/Brentag. Die Lieferform der Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 30 %. Der pH-Wert liegt bei 9,9. Die spezifische Oberfläche der Siliciumdioxidteilchen liegt bei ca. 250 m²/g.

Die Konzentration des Siliciumdioxids in der Tauchspüle betrug 3 g/l.

Zeit: 0,5 min

Temp.: RT

Ohne eine weitere Spülung wurden die Bleche wie im Bezugsbeispiel I getrocknet, lackiert und geprüft. Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

			Haftung vor nach Test Unterwanderung am Schnitt mm		
			2000 Stunden	nach 1000 Stunden	2000 Stunden
			G	T	G
		Bezugs-			
15	Beispiel IV	a)	0	0	0
		b)	0	1-2	0
	Beispiel IV 1	a)	0	0	0
		b)	0	0	0
20	Beispiel IV 2	a)	0	0	0
		b)	0	1	0
	Beispiel IV 3	a)	0	0	0
25		b)	0	0	0
	Beispiel IV 4	a)	0	3	0
		b)	0	0	0
30	Beispiel IV 5	a)	0	0-1	0
		b)	0	1	0
	Beispiel IV 6	a)	0	2	0
		b)	0	1	0
35	Beispiel IV 7	a)	0	1	0
		b)	0	1	0

40 Beispiel V

Wie in dem Bezugsbeispiel IV und den Beispielen IV, jedoch betrug die Konzentration des Siliciumdioxids in der Tauchspüle 1,5 g/l.

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Haftung vor	nach Test	Unterwanderung am Schnitt (mm)
2000 Stunden	nach 1000 Stunden	2000 Stunden

			G	T	G		
		Bezugs-					
15		beispiel V	a)	0	1	0	0,2
			b)	0	1	0	0,1
		Beispiel V 1	a)	0	0	0	0,1
			b)	0	0	0	1,3
20		Beispiel V 2	a)	0	0	0	0
			b)	0	1	0	0,1
		Beispiel V 3	a)	0	1	0	0,3
			b)	0	0	0	0,2
25		Beispiel V 4	a)	0	2	0	0,2
			b)	0	0	0	0,2
		Beispiel V 5	a)	0	1	0	0,1
			b)	0	1	0	0,9
30		Beispiel V 6	a)	0	1	0	0,2
			b)	0	2	0	0,8
		Beispiel V 7	a)	0	0	0	0
35			b)	0	1	0	0,1
							0,9
							0,2

Beispiel VI

Wie in Bezugsbeispiel II und den Beispielen II 1- II 7, jedoch erfolgte nach 7 ein Tauchen in einem Bad, das sowohl die Polyacrylsäurelösung (Primal A-1) als auch die Siliciumdioxid-Dispersion (Syton X 30) enthält.

Konzentration:	Polyacrylsäure,	0,5 g/l
Konzentration:	SiO ₂	3,0 g/l
Zeit:	0,5 min	
Temp.:	RT	

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

		Haftung vor			nach Test		Unterwanderung		am Schnitt mm	
		2000 Stunden			nach 1000 Stunden		2000 Stunden		2000 Stunden	
10			G	T	G					
	Bezugs-									
15	beispiel VI	a)	0	0	0		0		0	
		b)	0	2-3	0		0		0	
	Beispiel VI 1	a)	0	3	0		0		1,3	
20		b)	0	1-2	0		0		0	
	Beispiel VI 2	a)	0	1	0		0		0,2	
		b)	0	0	0		0		0,8	
	Beispiel VI 3	a)	0	0	0		0		1,2	
25		b)	0	0	0		0		0	
	Beispiel VI 4	a)	0	1	0		0		0,8	
		b)	0	0	0		1,6		1,0	
30	Beispiel VI 5	a)	0	1	0		0		0	
		b)	0	3	0		0		0	
	Beispiel VI 6	a)	0	0	0		0		0,9	
35		b)	0	0	0		0		0	
	Beispiel VI 7	a)	0	1	0		0		0	
		b)	0	0	0		0		0	

Beispiel VII

Wie im Bezugsbeispiel VI und den Beispielen VI, jedoch enthielten die einzelnen CAVCOMOD-
45 Lösungen je 0,5 g/l Flußsäure und die Tauchzeit betrug nur 8 sec.

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

		Haftung vor		nach Test		Unterwanderung		am Schnitt mm	
		2000 Stunden		nach 1000 Stunden		2000 Stunden		2000 Stunden	
10		G	T	G					
	Bezugs-								
15	beispiel VII a)	0	1	0	0		0		
	b)	0	1-2	0	0		0,2		
	Beispiel VII 1 a)	0	2	0	0		1		
	b)	0	1	0	0		0		
20	Beispiel VII 2 a)	0	1	0	0		0		
	b)	0	0	0	0		0,6		
	Beispiel VII 3 a)	0	0	0	0		1		
25	b)	0	0	0	0		0		
	Beispiel VII 4 a)	0	0	0	0		0,9		
	b)	0	1	0	1		0,8		
30	Beispiel VII 5 a)	0	0	0	0		0		
	b)	0	2	0	0		0		
	Beispiel VII 6 a)	0	1	0	0		0,7		
	b)	0	0	0	0		0,2		
35	Beispiel VII 7 a)	0	0	0	0		0,1		
	b)	0	0	0	0		0		

Beispiel VIII

Wie in Bezugsbeispiel II und den Beispielen II, jedoch erfolgte nach 7 ein Tauchen in einer wäßrigen Dispersion eines Polyacrylates. Es handelte sich um Plextol DV 588 der Röhm GmbH.

Die Basismonomere sind Butylacrylat und Methylmethacrylat, die Dispersion in Lieferform hat einen Festkörpergehalt von 50 %, der pH-Wert liegt bei $2,2 \pm 0,5$, der mittlere Teilchendurchmesser bei $0,15 \mu\text{m}$.

Konzentration:	0,5 g/l
Zeit:	0,5 min
Temp.:	RT

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

		Haftung vor		nach Test		Unterwanderung		am Schnitt mm	
		2000 Stunden		nach 1000 Stunden		2000 Stunden		2000 Stunden	
10		G	T	G					
	Bezugs-								
15	Beispiel VIII a)	0	0	0	0		0,2		
	b)	0	0	0	0		0,1		
	Beispiel VIII 1 a)	0	0	0	0		1,6		
	b)	0	0	0	0		0,2		
20	Beispiel VIII 2 a)	0	0	0	1,0		0,9		
	b)	0	0	0	0		1,1		
	Beispiel VIII 3 a)	0	0	0	0		1,0		
25	b)	0	0	0	0		0		
	Beispiel VIII 4 a)	0	0	0	0		0,4		
	b)	0	0	0	0,2		0		
30	Beispiel VIII 5 a)	0	0	0	0,8		1,5		
	b)	0	0	0	0		0,8		
	Beispiel VIII 6 a)	0	0	0	0		0		
	b)	0	0	0	0		0,2		
35	Beispiel VIII 7 a)	0	0	0	0		0,3		
	b)	0	0	0	0		1,7		

Beispiel IX

Wie im Bezugsbeispiel IV und den Beispielen IV, jedoch wurde als Siliciumdioxid Aerosil 200 der Degussa verwendet. Aerosil 200 hat folgende Kenndaten: Mittlere Größe der Teilchen: 12 nm, Oberfläche nach BET 200 m²/g, pH-Wert in 4-%iger wäßriger Dispersion: 3,6-4,3.

Konzentration:	3 g/l
Zeit:	0,5 min
Temp.:	RT

Die gefundenen Haftungs- und Korrosionsschutzwerte sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10.

5	Haftung vor		nach Test		Unterwanderung		am Schnitt mm	
	2000 Stunden		nach 1000 Stunden		2000 Stunden		2000 Stunden	
10		G	T	G				
	Bezugs-							
15	Beispiel IX a)	0	0	0	0		0	
	b)	0	1	0	0		0,1	
	Beispiel IX 1 a)	0	0	0	0		0,8	
	b)	0	0	0	0,2		0	
20	Beispiel IX 2 a)	0	1	0	0		0	
	b)	0	0	0	0		0,1	
	Beispiel IX 3 a)	0	0	0	0		0,1	
25	b)	0	0	0	0,1		0	
	Beispiel IX 4 a)	0	2	0	0		0	
	b)	0	0	0	0		0	
30	Beispiel IX 5 a)	0	1	0	0		0,2	
	b)	0	0	0	0		0,9	
	Beispiel IX 6 a)	0	1	0	0		0,2	
	b)	0	0	0	0		0	
35	Beispiel IX 7 a)	0	0	0	0,2		0,6	
	b)	0	1	0	0		0	

40 Die Tabellen zeigen deutlich den positiven Effekt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Vorbehandlung. Die Haftung der organischen Beschichtung ist sowohl gegenüber den unbehandelten Blechen als auch gegenüber dem Standardverfahren verbessert. Die Korrosionsschutzwerte liegen den Werten, die mit dem Standardverfahren erzielt werden, deutlich näher als den Werten der unbehandelten Bleche.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion von Aluminium-Zirkon-Komplexen, die als Reaktionsprodukt einer chelatisierten Aluminiumeinheit, eines organofunktionellen Liganden und eines Zirkonylhalogenids erhältlich sind, wobei der organofunktionelle Ligand chemisch an die chelatisierte Aluminiumeinheit und die Zirkoneinheit gebunden ist, vor einer an sich bekannten Beschichtung der Oberflächen mit organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - 55 a) die gereinigten, gebeizten und dekapierten Oberflächen mit Wasser spült und - ohne weitere Zwischenschritte - mit einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion der Aluminium-Zirkon-Komplexe in Kontakt bringt,
 - b) die so behandelten Oberflächen erneut mit Wasser spült und einer nachfolgenden Behandlung

mit wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eines oder mehrerer anorganischer und/oder organischer Filmbildner unterwirft, wobei

- als anorganische Filmbildner Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid in einer Konzentration von 0,05 bis 5 g/l und

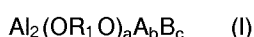
- als organische Filmbildner Polyacrylsäure, Polyacrylate, Polyester, Polyurethane und/oder Polyepoxidverbindungen in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l,

jeweils bezogen auf die wäßrigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, eingesetzt werden, c) und anschließend die Beschichtung mit organischen Materialien durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminium-Zirkon-Komplexe durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt bringt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

(1) die Aluminiumeinheit durch die allgemeine Formel (I)



wiedergegeben ist, wobei

A oder B für OH oder Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod steht a, b und c ganze Zahlen sind und $2a + b + c$ gleich 6 ist und (OR_1O) steht für

(a) eine α -, β - oder γ -Glykolgruppe und R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder

(b) einen α -Hydroxycarbonsäurerest der allgemeinen Formel (II)



worin

R_3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

(2) der organofunktionelle Ligand für

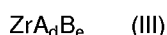
einen Alkyl- oder Alkenylrest, eine Alkyl- oder Aralkylcarbonsäure mit jeweils 2 bis 36 C-Atomen,

eine aminofunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen,

eine dibasische Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen,

ein Säureanhydrid einer dibasischen Säure mit 2 - 18 C-Atomen, eine mercaptofunktionelle Carbonsäure mit 2 - 18 C-Atomen oder eine epoxyfunktionelle Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen steht und

(3) die Zirkonylhalogenideinheit durch die allgemeine Formel (III)



wiedergegeben ist, wobei

A und B wie oben definiert sind und

d und e jeweils für numerische Zahlen stehen, wobei die Summe von $d + e$ gleich 4 ist und das Stoffmengenverhältnis der chelatisierten Aluminiumeinheit zur Zirkonylhalogenideinheit 1,5 zu 10 beträgt und das Stoffmengenverhältnis von organofunktionellem Ligand zu dem gesamten Metallgehalt 0,05 bis 3 beträgt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aluminium-Zirkon-Komplexe 0,05 bis 50 g/l beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit der Aluminium-Zirkon-Komplexe mit den Oberflächen 1 sec bis 5 min bei 10 bis 60 °C Badtemperatur beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Aluminium-Zirkon-Komplexe enthaltenden Lösungen freie und/oder komplexe Fluoride in einer Konzentration von 0,01 bis 1 g/l zusetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit der anorganischen und/oder organischen Filmbildner 1 sec bis 5 min bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die anorganischen und/oder organischen Filmbildner durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufwalzen und/ oder Aufrollen mit den Oberflächen in Kontakt bringt.

5 Claims

1. A process for the pretreatment of surfaces of aluminium or aluminium alloys with an aqueous solution and/or dispersion of aluminium/zirconium complexes obtainable as the reaction product of a chelated aluminium unit, an organofunctional ligand and a zirconyl halide, the organofunctional ligand being chemically attached to the chelated aluminium unit and the zirconium unit, before the surfaces are coated with organic materials in known manner, characterized in that
- 10 a) the cleaned, pickled and descaled surfaces are rinsed with water and - without further intermediate steps - are contacted with an aqueous solution and/or dispersion of the aluminium/zirconium complexes,
- 15 b) the surfaces thus treated are rerinsed with water and subsequently treated with aqueous solutions, emulsions and/or dispersions of one or more inorganic and/or organic film formers,
- silicon dioxide, titanium dioxide and/or aluminium oxide being used as inorganic film formers in a concentration of 0.05 to 5 g/l and
 - polyacrylic acid, polyacrylates, polyesters, polyurethanes and/or polyepoxide compounds being used as organic film formers in a concentration of 0.01 to 2 g/l,
- 20 based on the aqueous solutions, emulsions and/or dispersions, and
- c) coating with the organic materials is subsequently carried out.
- 25 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the aluminium/zirconium complexes are contacted with the surfaces by spray, dip, flood, roller and/or roll coating.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that
- (1) the aluminium unit has the following general formula:
- 30
$$\text{Al}_2(\text{OR}_1\text{O})_a\text{A}_b\text{B}_c \quad (\text{I})$$
- in which A or B stands for OH or fluorine, chlorine, bromine and/or iodine, a, b and c are integers and $2a + b + c = 6$ and (OR_1O) stands for
- 35 (a) an α -, β - or α,γ -glycol group and R_1 is an alkyl radical containing 1 to 6 C atoms or
- (b) a α -hydroxycarboxylic acid group corresponding to the general formula:
- $$-\text{OCH}(\text{R}_3)\text{COO}- \quad (\text{II})$$
- 40 in which R_3 is hydrogen or an alkyl radical containing 1 to 4 C atoms,
- (2) the organofunctional ligand stands for an alkyl or alkenyl radical, an alkyl or aralkyl carboxylic acid containing 2 to 36 C atoms,
- an aminofunctional carboxylic acid containing 2 to 18 C atoms,
- a dibasic carboxylic acid containing 2 to 18 C atoms,
- 45 an anhydride of a dibasic acid containing 2 to 18 C atoms, a mercaptofunctional carboxylic acid containing 2 to 18 C atoms or an epoxyfunctional carboxylic acid containing 2 to 18 C atoms and
- (3) the zirconyl halide unit has the following general formula:
- $$\text{ZrA}_d\text{B}_e \quad (\text{III})$$
- 50 in which
- A and B are as defined above and
- d and e are each numbers and the sum of $d + e$ is 4, the quantitative ratio of the chelated aluminium unit to the zirconyl halide unit is 1.5 to 10 and the quantitative ratio of the organofunctional ligand to the total metal content is 0.05 to 3.
- 55 4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the concentration of the aluminium/zirconium complexes is 0.05 to 50 g/l.

5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the contact time of the aluminium/zirconium complexes with the surfaces is 1 sec. to 5 mins. at a bath temperature of 10 to 60 ° C.
6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that free and/or complex fluorides are added to solutions containing the aluminium/zirconium complexes in a concentration of 0.01 to 1 g/l.
7. A process as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the contact time of the inorganic and/or organic film formers is 1 sec. to 5 mins. at a temperature of 10 to 60 ° C.
8. A process as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the inorganic and/or organic film formers are contacted with the surfaces by spray, dip, flood, roller and/or roll coating.

Revendications

1. Procédé de prétraitement de surfaces en aluminium ou en alliages d'aluminium avec une solution et/ou une dispersion aqueuse de complexes aluminium/zirconium, qui peuvent être obtenus comme produit de réaction d'une unité d'aluminium chélatée, d'un ligand organo-fonctionnel et d'un halogénure de zirconyle, procédé dans lequel le ligand organofonctionnel est lié chimiquement à l'unité d'aluminium chélatée et à l'unité de zirconium, préalablement à un recouvrement connue en soi des surfaces avec des matériaux organiques, procédé caractérisé en ce que :
 - a) on rince à l'eau les surfaces nettoyées, mordancées et décapées et sans étape intermédiaire supplémentaire, on met en contact avec une solution et/ou dispersion aqueuse du complexe aluminium/zirconium.
 - b) on rince à nouveau à l'eau les surfaces ainsi traitées et on soumet à un traitement subséquent avec des solutions, émulsions et/ou dispersions d'un ou plusieurs agents filmogènes minéraux et/ou organiques pour lequel on met en oeuvre
 - comme agent filmogène minéral le dioxyde de silicium, le dioxyde de titane, et/ou l'oxyde d'aluminium à une concentration de 0,05 à 5 g/l et
 - comme agent filmogène organique de l'acide polyacrylique, des polyacrylates, des polyesters, des polyuréthane, et/ou des composés polyépoxydiques à une concentration de 0,01 à 2 g/l, respectivement rapportés aux solutions, émulsions et/ou dispersions aqueuses.
 - c) et ensuite on effectue le recouvrement avec des matériaux organiques.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en contact les complexes aluminium/zirconium avec les surfaces, par pulvérisation, par immersion, par trempage, par cylindrage et/ou enroulage.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que :
 - (1) l'unité d'aluminium est représentée par la formule générale I
$$Al_2(OR_1O)_aA_bB_c \quad (I)$$

dans laquelle,

A ou B représentent OH, ou du fluor, du chlore, du brome, et/ou de l'iode, a, b et c sont des nombres entiers et $2a + b + c$ est égal à 6 et (OR_1O) représente :

 - a) un groupe α , β ou γ glycol et R_1 un radical alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou
 - b) un reste d'acide α -hydroxy carboxylique de formule générale II
$$-OCH(R_3)COO- \quad (II)$$

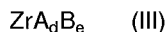
dans laquelle R_3 représente de l'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

(2) le ligand organo-fonctionnel représente :

 - un radical alcoyle ou alcényle, un acide alcoyl- ou aralcoylcarboxylique avec respectivement de 2 à 36 atomes de carbone,
 - un acide carboxylique fonctionnalisé par un radical amine, ayant de 2 à 18 atomes de carbone,
 - un acide carboxylique dibasique ayant de 2 à 18 atomes de carbone,

- un anhydride d'acide d'un acide dibasique ayant de 2 à 18 atomes de carbone,
- un acide carboxylique fonctionnalisé par un radical mercapto, ayant de 2 à 18 atomes de carbone ou un acide carboxylique fonctionnalisé par un groupe époxy ayant de 2 à 18 atomes de carbone et,

(3) l'unité d'halogénure de zirconyle est représentée par la formule générale III



dans laquelle

A et B sont définis comme ci-dessus et d et e respectivement représentent des valeurs numériques, dans laquelle la somme $d + e$ est égale à 4 et le rapport de la quantité de substance de l'unité d'aluminium chélatée à l'unité d'halogénure de zirconyle s'élève de 1,5 à 10 et le rapport de la quantité de substance du ligand organo-fonctionnel à la teneur totale en métal s'élève de 0,05 à 3.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration des complexes aluminium/zirconium s'élève de 0,05 à 50 g/l.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le temps de contact des complexes aluminium/zirconium avec les surfaces s'élève de 1 sec. à 5 min pour une température de bain allant de 10 à 60 ° C.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on ajoute aux solutions contenant les complexes aluminium/zirconium, des fluorures libres et/ou complexes à une concentration allant de 0,01 à 1 g/l.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le temps de contact d'agents filmogènes minéraux et/ou organiques s'élève de 1 sec. à 5 min pour une température de 10 à 60 ° C.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on met en contact les agents filmogènes minéraux et/ou organiques avec les surfaces par pulvérisation, par immersion, par trempage, par cylindrage et/ou par enroulage.