



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 103 234 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.07.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 D 11/24**

(21) Anmeldenummer : **83108560.0**

(22) Anmeldetag : **31.08.83**

(54) Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

(30) Priorität : **09.09.82 DE 3233411**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.03.84 Patentblatt 84/12

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **08.07.87 Patentblatt 87/28**

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

(56) Entgegenhaltungen :
US-A- 3 634 146
US-A- 3 770 513

(73) Patentinhaber : **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder : **Göhausen, Hans Jürgen, Dr.**
Ludwig-Wolker-Strasse 6
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder : **Kirchhoff, Winfried**
Bilker Strasse 23
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)
Erfinder : **Lindener, Jürgen**
Mozartstrasse 20
D-4019 Monheim (DE)
Erfinder : **Wennemann, Harald**
Gerhard-Hauptmann-Strasse 36
D-4006 Erkrath 1 (DE)

EP 0 103 234 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen, wobei das Auftreten von störenden Aluminiumhydroxidbelägen (Sealingbelägen) auf den Oberflächen verhindert wird.

5 Auf Aluminiumoberflächen werden zum Zwecke des Korrosionsschutzes vielfach anodisch erzeugte Oxidschichten aufgebracht. Diese Oxidschichten schützen die Aluminiumoberflächen vor den Einflüssen der Witterung und anderer korrodierender Medien. Ferner werden die anodischen Oxidschichten auch aufgebracht, um eine härtere Oberfläche zu erhalten und damit eine erhöhte Verschleißfestigkeit des Aluminiums zu erreichen. Durch die Eigenfarbe der Oxidschichten bzw. ihre teilweise leichte Einfärb-
10 barkeit lassen sich besonders dekorative Effekte erzielen.

Für das Aufbringen von anodischen Oxidschichten auf Aluminium sind eine Reihe von Verfahren bekannt. Beispielsweise erfolgt die Erzeugung der Oxidschichten mit Gleichstrom in Lösungen von Schwefelsäure (Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren).

Diese Schichten können durch Tauchen in Lösungen eines geeigneten Farbstoffes oder durch eine Wechselstrombehandlung in einem metallsalzhaltigen Elektrolyten nachträglich eingefärbt werden. Häufig werden für das Aufbringen der Oxidschichten jedoch auch Lösungen organischer Säuren, wie insbesondere Sulfophtalsäure bzw. Sulfanilsäure oder aber diese im Gemisch mit Schwefelsäure, verwendet. Die zuletzt genannten Verfahren sind als Farbanodisationsverfahren bekannt.

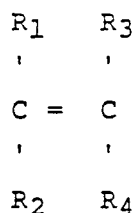
Diese anodisch aufgetragenen Oxidschichten erfüllen aber nicht alle Anforderungen im Hinblick auf
20 den Korrosionsschutz, da sie eine poröse Struktur aufweisen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Oxidschichten nachzuverdichten. Diese Nachverdichtung wird vielfach mit heißem bzw. siedendem Wasser vorgenommen und als « Sealing » bezeichnet. Hierdurch werden die Poren verschlossen und damit der Korrosionsschutz erheblich erhöht.

Bei der Nachverdichtung anodisch aufgetragener Oxidschichten werden aber nicht nur die Poren
25 verschlossen, sondern es bildet sich auch auf der gesamten Fläche ein mehr oder weniger starker samtartiger Belag, der sogenannte Sealingbelag. Dieser besteht aus hydratisiertem Aluminiumoxid und ist nicht griffest, so daß der dekorative Effekt der Schicht hierdurch beeinträchtigt wird. Ferner vermindert er die Haftfestigkeit bei der Verklebung solcher Aluminiumteile und fördert durch die vergrößerte effektive Oberfläche spätere Verschmutzung und Korrosion. Aus diesen Gründen war es
30 bisher notwendig, den Belag von Hand mechanisch oder auf chemischem Wege zu entfernen.

Es ist bereits bekannt, von verdichteten und mit Sealingbelag behafteten Oberflächen durch eine Mineralsäurenachbehandlung diesen Belag wieder abzulösen. Bei diesem Verfahren ist somit ein weiterer Behandlungsschritt notwendig, und es erfordert außerdem eine sehr sorgfältige Nachbehandlung mit der Mineralsäure, um eine Schichtschädigung auszuschließen.

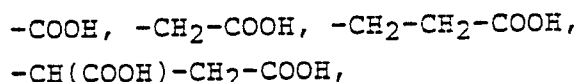
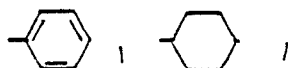
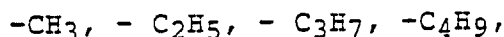
35 Weiterhin gehört es zum Stand der Technik, zur Verhinderung von Sealingbelägen eine Nachverdichtung mit Lösungen durchzuführen, die Nickelacetat und Ligninsulfonat enthalten. Nachteilig bei dieser Arbeitsweise ist unter anderem das Vergilben der erhaltenen Oxidschichten unter Lichteinfluß. Schließlich sind auch schon Verfahren beschrieben, bei denen zur Verhinderung der Sealingbeläge eine Heißwasserverdichtung unter Zusatz bestimmter Polyacrylate (DE-PS 19 38 039) oder bestimmter Dextrine
40 (DE-PS 19 44 452) erfolgt. Diese Verfahren haben sich gut bewährt. In manchen Fällen, insbesondere bei steigendem Molekulargewicht der verwendeten Wirkstoffe, können jedoch mehr oder weniger sichtbare Polymerfilme auf der Oberfläche entstehen. Diese sind unerwünscht. Auch hat man bereits beschrieben, Oxy-carbonsäuren wie Citronensäure (DE-PS 21 62 674) sowie verschiedene Phosphonsäuren (DE-PS 22 11 553) in kleinen Mengen als Sealingbelagverhinderer zu verwenden. Bei Einsatz dieser Substanzen
45 hat sich jedoch gezeigt, daß insbesondere in großen, schlecht umgewälzten Bädern Schwierigkeiten mit der Überdosierung des Wirkstoffs entstehen können. Es ist nämlich nicht immer problemlos, den Konzentrationsbereich einzuhalten, bei dem einerseits der Sealingbelag absolut sicher verhindert wird, ohne daß andererseits das Ergebnis der Kurzzeitprüfungen negativ beeinflusst wird. Obwohl die Gefahr der Überdosierung durch die bereits bekannte Verwendung von bestimmten cycloaliphatischen oder
50 aromatischen Polycarbonsäuren (DE-OS 26 50 989) weiter reduziert werden konnte, waren in der Praxis gelegentlich immer noch unbeabsichtigte Abweichungen von dem optimalen Konzentrationsbereich festzustellen. Dementsprechend stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, die bisherigen Arbeitsweisen weiter zu verbessern und noch sicherer zu gestalten, um zu einem verbesserten Verfahren zum Verdichten von anodischen Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen zu gelangen.

55 Die Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 4 bis 8 bei Temperaturen zwischen 90 °C und der Siedetemperatur, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die 0,0005 bis 0,5 g/l Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit ungesättigten mono- oder polyfunktionellen
60 Carbonsäuren der allgemeinen Formel I



(I)

in der
 10 R_1 Wasserstoff oder einen der Reste



20 sowie

R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff oder einen der Reste $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{COOH}, -\text{CH}_2-\text{COOH}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, bedeuten und wobei mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 eine COOH -Gruppe darstellt oder enthält, im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 8 gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Phosphinocarbonsäuren können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sei auf das allgemein bekannte Lehrbuch Houben-Weyl, « Methoden der organischen Chemie » 4. Aufl., Bd. XII/1, Stuttgart 1963, S. 228 bis 229 verwiesen.

Demgemäß finden Umsetzungsprodukte von hypophosphoriger Säure Verwendung, wie sie bei der Umsetzung mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Glutarconsäure, 30 Citraconsäure, Itaconsäure, 2-Buten-2-carbonsäure, Dimethylmaleinsäure, 2-Methylenglutarsäure, Butenpolycarbonsäuren, Ethylentetracarbonsäure, Pentenpolycarbonsäuren und Zimtsäure entstehen. Erfindungsgemäß können auch von höheren ungesättigten Carbonsäuren abgeleitete Umsetzungsprodukte mit hypophosphoriger Säure verwendet werden. Mit steigendem Molekulargewicht wird deren Anwendung hinsichtlich einer optimalen Badführung jedoch zunehmend aufwendiger. Für die Durchführung des Verfahrens können außer den Säuren auch ihre wasserlöslichen Salze angewandt werden, bei 35 denen alle oder ein Teil der sauren Protonen beispielsweise durch Alkali-, Ammonium-, Erdalkali-, Alkylammonium- oder Alkanolammoniumionen ersetzt wurden. Hierbei werden die Salze in einer Menge eingesetzt, die 0,0005 bis 0,5 g/l der freien Säuren entspricht.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß man die Verdichtung in 40 Lösungen durchführt, welche die bei der Anlagerung von 2-8 Molekülen Acrylsäure an die beiden P-H-Funktionen der hypophosphorigen Säure entstandenen Umsetzungsprodukte oder deren wasserlösliche Salze in einer Menge von 0,0005 bis 0,5 g/l enthalten.

Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß die Verdichtung in Lösungen durchgeführt wird, die die bei der Umsetzung von Maleinsäure mit hypophosphoriger Säure erhaltenden 45 Umsetzungsprodukte oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

Als vorteilhaft hat es sich ebenfalls erwiesen, die Verdichtung in Lösungen durchzuführen, welche die bei der Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit Itaconsäure erhaltenen Umsetzungsprodukte oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

Eine ebenso günstige Ausführungsform des Verfahrens ist gegeben durch die Verwendung von 50 Anlagerungsprodukten der 1-Buten-2,3,4-tricarbonsäure an hypophosphorige Säure oder deren wasserlösliche Salze.

Die Lösungen der erfindungsgemäßen Säuren bzw. Salze werden auf einen pH-Wert von 4 bis 8, vorzugsweise 5 bis 6, eingestellt. Diese Einstellung kann mit Ammoniak bzw. Essigsäure erfolgen. Für den Ansatz der Lösungen ist es vorteilhaft, wenn vollentsalztes bzw. destilliertes oder Kondenswasser 55 verwendet wird.

Die Verdichtung mit den erfindungsgemäßen Lösungen wird bei Temperaturen zwischen 90 °C und der Siedetemperatur durchgeführt. Im allgemeinen wird eine Temperatur von 95 bis 100 °C eingehalten. Die Verdichtungszeit hält sich hierbei in dem üblichen Rahmen und beträgt etwa 1,5 bis 3,5 min/ μm Schichtdicke der anodischen Oxidschicht. Den Verdichtungslösungen können weiterhin auch noch für 60 diese Zwecke an sich bekannte Zusätze wie Nickel- oder Kobaltacetat in kleinen Mengen zwischen 0,0001 und 0,5 g/l zugesetzt werden. Durch das neue Verfahren ist es möglich, die Ausbildung von Sealingbelägen zu verhindern, ohne daß die anodische Oxidschicht beeinträchtigt oder die Qualität der Verdichtung herabgesetzt wird. Durch die besonderen Eigenschaften der verwendeten Wirkstoffe ist die Gefahr einer unbeabsichtigten schädlichen Überdosierung stark reduziert. Eine Nachspülung nach der Verdichtung 65 oder ein Absprühen, um irgendwelche Rückstände von der Oberfläche zu entfernen, sind nicht

erforderlich. Das Aussehen der Oberfläche wird durch das erfindungsgemäße Verfahren nicht beeinflusst ; es bleiben die Effekte erhalten, wie sie durch Vorbehandlung und Anodisation erzielt wurden.

In den nachfolgenden Beispielen wurde die Bezeichnung der Aluminiumlegierungen gemäß DIN 1725 vorgenommen. Die Qualität der Oxidschichten wurde durch den Scheinleitwert oder γ -Wert nach DIN 50 949 und durch den Verlustfaktor d nach ISO/TC 79/SC2 (ALL-1) Dok.65 E bestimmt. Weiterhin wurde die Güte der Verdichtung mittels des Chromphosphorsäuretests (ISO 3210) geprüft.

Beispiel 1

10

Ein alkalisch entfettetes und gebeiztes Aluminiumblech (Al 99,5) wurde nach der anodischen Oxidation im Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren (Schichtdicke 20 μm) in einer Lösung verdichtet, die in entionisiertem Wasser 0,01 g/l eines Umsetzungsproduktes von 2 Mol Maleinsäure mit 1 Mol hypophosphoriger Säure enthielt und mit Ammoniak auf pH 5,8 eingestellt worden war.

Das Umsetzungsprodukt von 2 Mol Maleinsäure mit 1 Mol hypophosphoriger Säure wurde hergestellt, indem zu 100 g Maleinsäure, gelöst in 250 ml Wasser, 45 g Natriumhypophosphitmonohydrat gegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erwärmt und während 4 Stunden in kleinen Portionen 8 g Ammoniumpersulfat gelöst in Wasser zutropfen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 weitere Stunden auf 60 °C gehalten. Die so erhaltene Lösung wurde ohne Isolierung des Umsetzungsproduktes für die Versuche verwendet, wobei sich der Aktivsubstanzegehalt aus den eingesetzten Rohstoffen ergab.

Die Verdichtung des anodisierten Aluminiums wurde während 60 min. bei 98 °C durchgeführt. Danach zeigten die Bleche keinen Sealingbelag. Die Schichtdicke betrug unverändert 20 μm . Der dielektrische Verlustfaktor betrug 0,42, und der Scheinleitwert war von über 400 auf 12,5 μS abgefallen. Im Chromphosphorsäuretest wurde ein Gewichtsverlust von 12,9 mg/dm² gefunden.

Praktisch identische Ergebnisse wurden nach entsprechender pH-Einstellung mit Essigsäure erhalten, wenn man von den äquivalenten Mengen der Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Calcium-, Tetramethylammonium- oder Alkanolaminsalzen des Umsetzungsproduktes von 2 Mol Maleinsäure mit 1 Mol hypophosphoriger Säure ausging.

Beispiel 2

35

Alkalisch entfettete und gebeizte Profile aus der Legierung AlMgSi 0,5 wurden nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Oxalsäure-Verfahren anodisch oxidiert (Schichtdicke 19 μm) und in einem zinnhaltigen Färbeelektrolyten elektrolytisch bronze eingefärbt. Die Profile wurden darauf während einer 3 min./ μm Schichtdicke entsprechenden Zeit bei 98 °C in einer auf pH 6,0 eingestellten Lösung verdichtet, die in entionisiertem Wasser 0,001 g/l eines Umsetzungsproduktes von hypophosphoriger Säure mit 8 Mol Acrylsäure erhalten worden war.

Das Umsetzungsprodukt von Acrylsäure mit hypophosphoriger Säure wurde wie folgt hergestellt : Die Suspension von 100 g 50 %iger hypophosphoriger Säure, 40 g Acrylsäure, 4 g Benzoylperoxid mit einem Gehalt von 25 % Wasser und 300 ml Wasser wurde unter Rühren vorsichtig auf 95-98 °C erwärmt. Die einsetzende exotherme Reaktion wurde ohne weitere zusätzliche Erwärmung durch Zugabe von 340 g Acrylsäure während 45 min. in Gang gehalten. Nach vollständiger Zugabe und Nachlassen der exothermen Reaktion wurde die Mischung 3 Stunden bei 95-100 °C gerührt. Die so erhaltene viskose Lösung, die rechnerisch 430 g Aktivsubstanz enthielt, wurde für die Versuche verwendet.

Nach der wie oben beschrieben durchgeführten Verdichtung zeigten die Profile keinen Sealingbelag oder sonstige sichtbare Ablagerungen auf der Oberfläche. Die Schichtdicke betrug nach wie vor 19 μm . Der Scheinleitwert war von über 400 auf 17 μS abgesunken. Der dielektrische Verlustfaktor betrug 0,45. Im Chromphosphorsäure-Test wurde ein Gewichtsverlust von 9,3 mg/dm² gefunden.

Die gleichen Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Umsetzungsprodukt von Acrylsäure mit hypophosphoriger Säure im Molverhältnis 4 : 1 oder äquivalente Mengen seines Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Kalzium-, Tetramethylammonium- oder Alkanolaminsalzes nach entsprechender pH-Einstellung eingesetzt wurden.

Beispiel 3

60

Nach dem üblichen Verfahren entfettete und gebeizte Profile aus der Legierung AlMgSi 0,5 wurden nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren anodisch oxidiert (Schichtdicke 18-21 μm). Diese wurden bei einem pH-Wert von 5,8 (eingestellt mit Ammoniak bzw. Essigsäure) in Lösungen, welche die in der Tabelle aufgeführten Umsetzungsprodukte von hypophosphoriger Säure mit Itaconsäure, Citra-

consäure bzw. 1-Buten-2,3,4-tricarbonsäure — hergestellt nach dem in Beispiel 1 genannten Verfahren — in den angegebenen Mengen enthielten, bei 97-100 °C 60 min. verdichtet.

In der Tabelle sind die belagsverhindernde Wirkung und der Einfluß der Substanzen auf die Schichtqualität, ausgedrückt nach den Ergebnissen der Scheinleitwertmessung des dielektrischen Verlustfaktors und des Gewichtsverlustes im Chrom-Phosphorsäure-Test, zusammengestellt. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in entsprechenden Konzentrationen wird der Sealingbelag verhindert und die Schichtqualität nicht beeinträchtigt. In die Tabelle wurden Vergleichsversuche mit Cyclohexanhexacarbonsäure und Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure aufgenommen, die zeigen, daß bei den Vergleichssubstanzen zwar der Sealingbelag verhindert wird, jedoch bereits bei den höheren Konzentrationen eine starke Schichtschädigung eintritt.

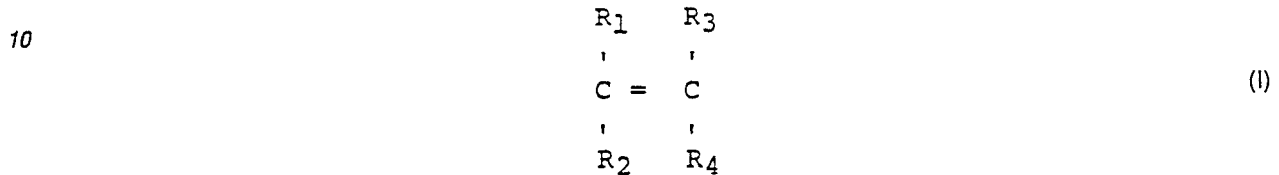
(Siehe Tabelle Seite 6 f.)

Tabelle

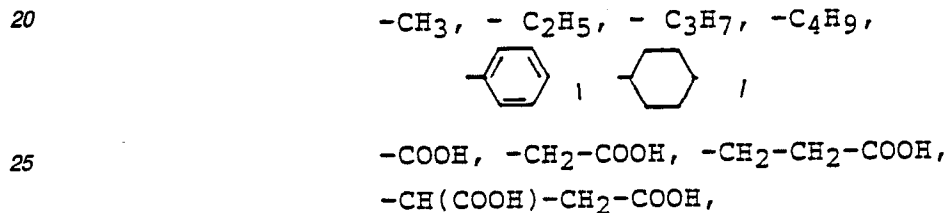
Umsetzungsprodukt von H ₃ PO ₂ mit	Molverh.	Konzentra- tion (g/l)	Scheinleit- wert (μS)	Verlust- faktor	Gewichtsverlust im Chromphosphorsäure- test (mg/dm ²)	Belag
Itaconsäure	1:1	0,01	10,5	0,41	7,9	verhindert
	1:1	0,04	10,5	0,42	9,3	verhindert
	1:2	0,05	10,8	0,38	8,0	verhindert
	1:2	0,15	10,7	0,42	10,8	verhindert
Citraconsäure	1:4	0,1	12,1	0,45	10,1	verhindert
	1:1	0,02	11,6	0,45	12,3	verhindert
	1:2	0,3	11,7	0,47	8,9	verhindert
	1:1	0,001	11,0	0,48	8,0	verhindert
1-Buten-2,3,4-tri- carbonsäure	1:2	0,01	11,8	0,46	11,5	verhindert
	1:1	0,2	13,0	0,48	12,5	verhindert
	-	0,3	26,2	0,51	49	verhindert (Schicht- schädigung)
	-	0,2	35,6	0,62	71	verhindert (Schicht- schädigung)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 4 bis 8 bei
5 Temperaturen zwischen 90 °C und der Siedetemperatur, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die 0,0005 bis 0,5 g/l Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren der allgemeinen Formel I



in der
R₁ Wasserstoff oder einen der Reste



sowie

R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder einen der Reste -CH₃, -C₂H₅, -COOH, -CH₂-COOH,
30 -CH₂-CH₂-COOH, bedeuten und wobei mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ eine COOH-Gruppe darstellt oder enthält, im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 8 gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 2
35 bis 8 Mol Acrylsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol Maleinsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol Itaconsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

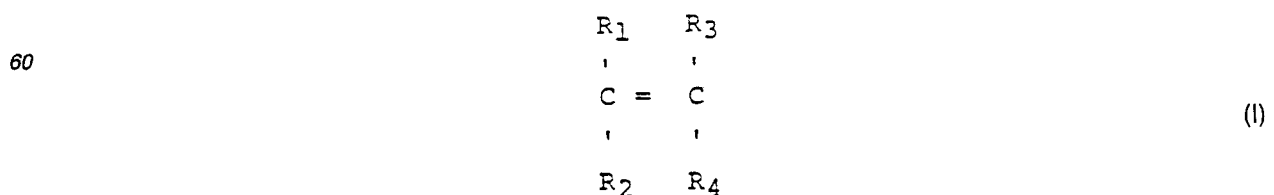
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol Citraconsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol 1-Buten-2,3,4-tricarbonsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei 5 bis 6 liegt.

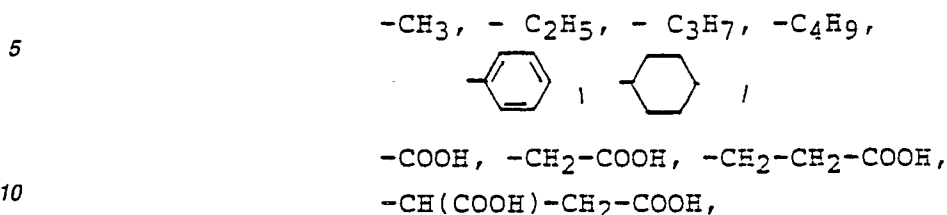
Claims

1. A process for sealing anodically produced oxide coatings on aluminium or aluminium alloys by treatment with aqueous solutions having a pH of 4 to 8 at temperatures of from 90 °C to the boiling
55 temperature, characterized in that sealing is performed with solutions containing from 0,005 to 0,5 g/l phosphinocarboxylic acids which are formed in the reaction of hypophosphorous acid with unsaturated mono- or polyfunctional carboxylic acids corresponding to the following general formula



in which

R_1 is hydrogen or one of the radicals



and

R_2, R_3 and R_4 are hydrogen or one of the radicals $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{COOH}, -\text{CH}_2-\text{COOH},$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH},$

15 at least one of the substituents R_1 to R_4 being or containing a COOH group, in a molar ratio of from 1 : 1 to 1 : 8, or water-soluble salts thereof.

2. A process as claimed in Claim 1, characterized in that sealing is carried out with solutions containing phosphinocarboxylic acids which are formed in the reaction of 1 mole hypophosphorous acid
 20 with from 2 to 8 moles acrylic acid, or water-soluble salts thereof.

3. A process as claimed in Claim 1, characterized in that sealing is carried out with solutions containing phosphinocarboxylic acids which are formed in the reaction of 1 mole hypophosphorous acid with 1 to 2 moles maleic acid, or water-soluble salts thereof.

4. A process as claimed in Claim 1, characterized in that sealing is carried out with solutions
 25 containing phosphinocarboxylic acids which are formed in the reaction of 1 mole hypophosphorous acid with 1 to 2 moles itaconic acid, or water-soluble salts thereof.

5. A process as claimed in Claim 1, characterized in that sealing is carried out with solutions containing phosphinocarboxylic acids which are formed in the reaction of 1 mole hypophosphorous acid with 1 to 2 moles citraconic acid, or water-soluble salts thereof.

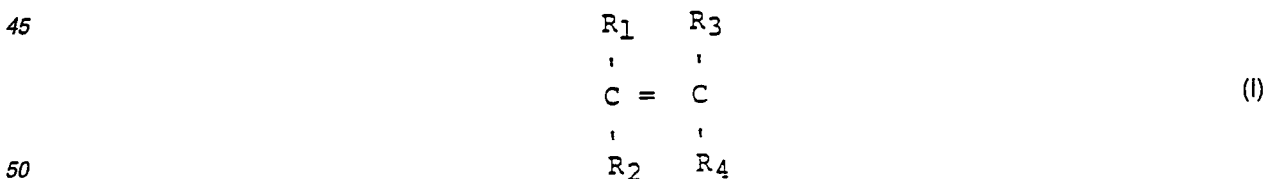
30 6. A process as claimed in Claim 1, characterized in that sealing is carried out with solutions containing phosphinocarboxylic acids which are formed in the reaction of 1 mole hypophosphorous acid with 1 to 2 moles 1-butene-2,3,4-tricarboxylic acid, or water-soluble salts thereof.

7. A process as claimed in Claims 1 to 6, characterized in that the pH value is from 5 to 6.

35

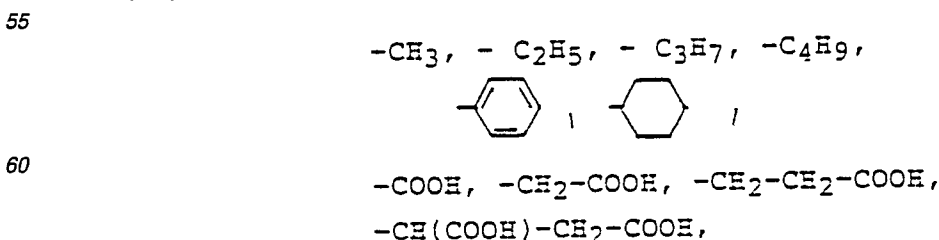
Revendications

1. Procédé de compactage de couches d'oxydes anodiquement engendrées sur l'aluminium ou sur les alliages d'aluminium par traitement avec des solutions aqueuses ayant une valeur de pH de 4 à 8 à des
 40 températures entre 90 °C et la température d'ébullition, caractérisé en ce qu'on exécute le compactage avec des solutions qui contiennent 0,0005 à 0,5 g/litre d'acides phosphinocarboxyliques qui ont été formés, dans la réaction de l'acide hypophosphoreux avec des acides carboxyliques insaturés mono- ou polyfonctionnels de formule générale I



dans laquelle

R_1 représente de l'hydrogène ou un des radicaux



de même que

65 R_2, R_3 et R_4 signifient de l'hydrogène ou un des radicaux $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{COOH}, -\text{CH}_2-\text{COOH},$

—CH₂—CH₂—COOH, en l'occurrence au moins un des radicaux R₁ à R₄ représentant ou contenant un groupe COOH, dans le rapport molaire de 1 : 1 à 1 : 8, ou de leurs sels solubles dans l'eau.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le compactage avec des solutions qui contiennent des acides phosphinocarboxyliques, qui sont formés dans la réaction de 1 mole d'acide hypophosphoreux avec 2 à 8 moles d'acide acrylique, ou leurs sels solubles dans l'eau.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le compactage avec des solutions qui contiennent des acides phosphinocarboxyliques, qui sont formés dans la réaction de 1 mole d'acide hypophosphoreux avec 1 à 2 moles d'acide maléique, ou leurs sels solubles dans l'eau.

10 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le compactage avec des solutions qui contiennent des acides phosphinocarboxyliques, qui sont formés dans la réaction de 1 mole d'acide hypophosphoreux avec 1 à 2 moles d'acide itaconique, ou leurs sels solubles dans l'eau.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le compactage avec des solutions qui contiennent des acides phosphinocarboxyliques, qui sont formés dans la réaction de 1 mole d'acide hypophosphoreux avec 1 à 2 moles d'acide citraconique, ou leurs sels solubles dans l'eau.

15 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le compactage avec des solutions qui contiennent des acides phosphinocarboxyliques, qui sont formés dans la réaction de 1 mole d'acide hypophosphoreux avec 1 à 2 moles d'acide 1-butène-2,3,4-tricarboxylique, ou leurs sels solubles dans l'eau.

20 7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la valeur du pH est de 5 à 6.

25

30

35

40

45

50

55

60

65