

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 79103288.1

⑤① Int. Cl.³: **C 25 D 11/22**

②② Anmeldetag: 05.09.79

③① Priorität: 18.11.78 DE 2850136

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.05.80 Patentblatt 80 11

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT NL

⑦① Anmelder: Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100
D-4300 Essen(DE)

⑦② Erfinder: Ruf, Erich, Dr.
Auf'm Gartenstück 10
D-4300 Essen(DE)

⑤④ Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminium.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminium, wobei eine durch Gleichstrom in saurer Lösung erzeugte Oxidschicht mittels Wechselstrom durch einen Zinn(II)-salze enthaltenden sauren Elektrolyten eingefärbt wird. Der Elektrolyt enthält erfindungsgemäß 1 - 10 g/l Eisen(II)-salze der Schwefelsäure, einer Sulfonsäure mit höchstens 8 C-Atomen oder der Amidosulfonsäure. Der Elektrolyt enthält vorzugsweise Eisen(II)-sulfosalicylat und oder Eisen(II)-sulfonphthalat und gegebenenfalls zusätzlich 1 - 10 g/l Sulfosalicylsäure und/oder Sulfophthalsäure. Die Zusätze verhindern die Bildung von Niederschlägen im Elektrolyten beim Stehen. Zusätzlich wird in vielen Fällen ein erheblicher farbverstärkender Effekt erzielt.

EP 0 011 097 A2

Th. G o l d s c h m i d t AG, Essen

Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von
Aluminium

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen
Metallsalzeinfärbung von Aluminium, bei dem zuerst mittels
Gleichstrom in saurer Lösung eine definierte Oxidschicht
erzeugt und diese anschließend mittels Wechselstrom unter
5 Verwendung eines Zinn(II)-salze enthaltenden sauren, vor-
zugsweise schwefelsauren, Elektrolyten eingefärbt wird.

Bei den Verfahren zur Einfärbung von eloxiertem Aluminium
unterscheidet man nach dem Stand der Technik die chemische
10 und die elektrolytische Einfärbung.

Bei der chemischen Einfärbung wird eloxiertes Aluminium in
wässriger Phase mit geeigneten organischen und/oder anorga-
nischen Verbindungen ohne Einwirkung von Strom eingefärbt.

15 Das Verfahren der elektrolytischen Einfärbung kann einstu-
fig oder zweistufig erfolgen.

Bei der einstufigen elektrolytischen Einfärbung wird Alu-
minium meistens unter Verwendung von Gleichstrom in einem
20 Verfahrensschritt sowohl eloxiert als auch eingefärbt, wo-
bei als Elektrolytflüssigkeit Schwefelsäure in Abmischung
mit geeigneten organischen Säuren, wie z.B. Maleinsäure,
Oxalsäure, Sulfosalicylsäure, Sulfophthalsäure, eingesetzt
25 wird.

0011097

Bei der zweistufigen elektrolytischen Einfärbung, der sogenannten elektrolytischen Metallsalzeinfärbung, wird zunächst im ersten Verfahrensschritt unter Verwendung von Gleichstrom mit Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Oxalsäure als Elektrolytflüssigkeit eine definierte Oxidschicht erzeugt. Das so oxidierte Aluminium wird dann in einem zweiten Verfahrensschritt unter Anwendung von Wechselstrom und Einsatz von Lösungen bestimmter Metallsalze bzw. Metallsalzmischungen elektrolytisch eingefärbt.

10

Die elektrolytischen Einfärbeverfahren werden für die Einfärbung von Aluminium aufgrund ihrer Vorteile, wie höherer Lichtbeständigkeit und Wirtschaftlichkeit, in überwiegendem Maße eingesetzt. Bei den elektrolytischen Einfärbeverfahren überwiegen aufgrund niedrigerer Kosten und damit höherer Wirtschaftlichkeit eindeutig die elektrolytischen Metallsalzeinfärbungen, wobei hierbei bevorzugt zinn(II)-sulfathaltige Lösungen verwendet werden.

15

20 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das zweistufige Verfahren der elektrolytischen Metallsalzeinfärbung.

Bei Einsatz von zinn(II)-sulfathaltigen Lösungen für die elektrolytische Einfärbung von Aluminium nach dem 2-Stufen-Verfahren können Farbtöne, je nach Wahl der Arbeitsbedingungen, zwischen silberhell, hell-, mittel- und dunkelbronze bis schwarz erzeugt werden, die beständig gegen Licht und normale atmosphärische Einflüsse sind.

25

Schwefelsaure zinn(II)-sulfathaltige Lösungen, wie sie für die elektrolytische Metallsalzeinfärbung von Aluminium zum Einsatz kommen, scheiden jedoch durch Hydrolyse und/oder Oxydation entsprechend der Standzeit in zunehmendem Maße schwerlösliche Zinnverbindungen ab, die für die Einfärbung von Aluminium unwirksam sind.

30

35

Man hat bisher versucht, die Abscheidung solcher schwerlöslicher Zinnverbindungen durch Zusätze geeigneter Verbindun-

0011097

- gen, wie z.B. Phenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure, Phenol oder dessen Derivate, zu verringern. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer hohen Abwasserschädlichkeit, ihrer Giftigkeit sowie der durch sie hervorgerufenen Geruchsbelästigung in erheblichem Umfang umweltbelastend geworden. Hinzu kommt als besonderer Nachteil, daß solche Verbindungen die Bildung von schwerlöslichen Zinnverbindungen nicht ausreichend unterdrücken.
- 10 Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Verbindungen zu finden, die diese Nachteile nicht aufweisen, somit also umweltfreundlicher sind und die Bildung von Niederschlägen in zinn(II)-sulfathaltigen Lösungen beim Stehen möglichst vollständig verhindern.
- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß man diese Aufgabe in einfacher Weise dadurch lösen kann, wenn man das Verfahren der elektrolytischen Metallsalzeinfärbung mit einem Zinn(II)-salze enthaltenden Elektrolyten durchführt, der
- 20 1 - 10 g/l eines oder mehrerer Eisen(II)-salze(s) von Säuren aus der Gruppe, die Schwefelsäure, eine Sulfonsäure mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen und die Amidosulfonsäure umfaßt, enthält.
- 25 Dieser Effekt war für den Fachmann überraschend, da die freien Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, Phenolsulfonsäure und Amidosulfonsäure, nicht in der Lage sind, die Bildung von Niederschlägen zu verhindern.
- 30 Die Zusätze sind in einer Menge von 1 - 10 g/l wirksam. Vorzugsweise setzt man dem Zinn(II)-salze enthaltenden schwefelsauren Elektrolyten etwa 5 g/l einer oder mehrerer der im Patentanspruch genannten Verbindungen zu.
- 35 Im Falle der Verwendung von Eisen(II)-salzen einer Sulfonsäure spielt der mit dem Schwefelatom verbundene Kohlenwasserstoffrest, der bis zu 8 Kohlenstoffatome einschließlich enthalten darf, keine entscheidende Rolle. Der Kohlen-

wasserstoffrest kann ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest sein.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch den Zusatz der vorgenannten Eisen(II)-salze neben der Unterdrückung der Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen in vielen Fällen ein erheblicher farbverstärkender Effekt beobachtet wird.

10 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht im Hinblick sowohl auf den farbverstärkenden Effekt als auch auf die Unterdrückung von schwerlöslichen zinnhaltigen Niederschlägen deshalb darin, daß man als Eisen(II)-salze enthaltenden Elektrolyten einen
15 solchen verwendet, der Eisen(II)-sulfosalicylat und/oder Eisen(II)-sulfophthalat enthält.

Der gleiche Effekt, sowohl der der Farbverstärkung als auch der der Unterdrückung schwerlöslicher Niederschläge, kann
20 aber auch dadurch erzielt werden, daß man dem entsprechend Patentanspruch 1 Eisen(II)-salze enthaltenden Elektrolyten zusätzlich 1 - 10 g/l freie Sulfosalicylsäure und/oder Sulfophthalsäure zusetzt.

25 Die für die Einfärbung verwendeten, die erfindungsgemäßen Zusätze enthaltenden Elektrolyten können weitere Verbindungen enthalten, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. So ist es beispielsweise möglich, diesen Lösungen in an sich bekannter Weise Amine oder Phenole bzw. Phenolderivate zuzusetzen.
30

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es somit, in einfacher und besonders wirtschaftlicher Weise die Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen in schwefelsauren Zinn(II)-salzlösungen praktisch vollständig zu verhindern und gleichzeitig eine Farbvertiefung bei der Einfärbung des Aluminiums zu erzielen.
35

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß im Elektrolyten enthaltenden Verbindungen wurde dadurch ermittelt, daß 200 ml einer schwefelsauren Zinnsulfatlösung, wie sie zur elektrolytischen Einfärbung von Aluminium zum Einsatz kommt, mit
5 14 g Zinn(II)-sulfat und 16 g konz. Schwefelsäure/l als solche bzw. mit den jeweils zusätzlich in der folgenden Tabelle genannten Verbindungen 1 Woche lang stehengelassen wurden. Die sich bildenden Niederschläge wurden abfiltriert und gewichtsanalytisch ermittelt. .

10

Ferner wurde mit den einzelnen Lösungen die elektrolytische Einfärbung von zuvor eloxiertem Aluminium vorgenommen. Die Helligkeiten (L) der hierbei erhaltenen eingefärbten Aluminiumbleche wurden nach Verdichten und Trocknen mit einem
15 Farb- und Farbdifferenz-Meßgerät ermittelt, wobei das Meßgerät von 0 - 100 skaliert ist und 100 weiß und 0 schwarz bedeutet. Somit konnten in objektiver Weise Helligkeitsunterschiede einwandfrei ermittelt werden.

20

TABELLE

Als Elektrolyt wurde eine schwefelsaure Zinnsulfatlösung mit 14 g Zinn(II)-sulfat und 16 g H_2SO_4 /l verwendet.

0011097

Art und Menge des Zusatzes		gebildete Menge an Niederschlag in mg	Helligkeit (L)
ohne Zusatz		1000	22,0
Gruppe I	5 g/l Phenolsulfonsäure	480	16,8
	5 g/l Kresolsulfonsäure	20	14,8
	5 g/l Amidosulfonsäure	130	22,0
	5 g/l Sulfosalicylsäure	190	15,0
	5 g/l Sulfophthalsäure	570	15,2
	10 g/l Pentaäthylenhexamin	880	20,2
	10 g/l Aminoäthyläthanolamin	820	19,0
Gruppe II	5 g/l Eisen(II)-sulfat	6	21,8
	5 g/l Eisen(II)-sulfamat	4	18,8
	5 g/l Eisen(II)-sulfo-salicylat	4	12,7
	5 g/l Eisen(II)-p-toluol-sulfonat	7	18,4
	5 g/l Eisen(II)-sulfo-phthalat	5	12,9
	5 g/l Eisen(II)-hydroxy-äthansulfonat	7	19,2
	5 g/l Eisen(II)-methan-sulfonat	6	18,4
Gruppe III	5 g/l Eisen(II)-sulfamat + 5 g/l Sulfosalicylsäure	4	12,6
	5 g/l Eisen(II)-sulfamat + 5 g/l Sulfophthalsäure	5	12,7
	5 g/l Eisen(II)-sulfat + 5 g/l Sulfosalicylsäure	4	13,2
	5 g/l Eisen(II)-sulfat + 5 g/l Sulfophthalsäure	7	13,4

In der Gruppe I sind freie Säuren und Amine genannt, wobei Phenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure und Amidosulfonsäure entsprechend dem Stand der Technik schwefelsauren Zinnsulfatlösungen zugesetzt werden. Mit Ausnahme der umweltbelastenden Kresolsulfonsäure ist die Unterdrückung der Bildung von zinnhaltigem Niederschlag völlig ungenügend.

Die Ergebnisse der Gruppe II zeigen, daß bei Zusatz erfindungsgemäß zu verwendender Verbindungen der sich bildende

zinnhaltige Niederschlag praktisch vernachlässigbar ist.
Die Farbtiefe des eingefärbten Aluminiums wird nicht be-
einträchtigt. Bei Verwendung von Eisen(II)-sulfosalicylat
und Eisen(II)-sulfophthalat erfolgt zusätzlich eine deut-
5 liche und bei Verwendung von Eisen(II)-sulfamat und Eisen-
(II)-sulfonaten eine merkliche Verstärkung der Farbinten-
sität.

Die Zusätze gemäß Gruppe III bewirken wiederum, daß sich
10 praktisch keine nennenswerten Niederschläge bilden, während
die Farbintensität des eingefärbten Aluminiums in allen
Fällen erheblich gesteigert ist. Hieraus ergibt sich, daß
die erfindungsgemäß genannten Eisen(II)-verbindungen die
Bildung von Niederschlägen in zinn(II)-sulfathaltigen Lö-
15 sungen mit Sicherheit unterdrücken, wobei Eisen(II)-sulfo-
nate und Eisen(II)-sulfamate als solche bzw. in Kombina-
tion mit Sulfosalicylsäure bzw. Sulfophthalsäure außerdem
zu einer Verstärkung der Farbintensität führen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden
Beispiele noch näher erläutert werden:

Beispiel 1

25 Es wurden Aluminiumbleche (100 mm · 50 mm · 2 mm) in bekann-
ter Weise entfettet, alkalisch und sauer gebeizt, wobei zwi-
schen den einzelnen Arbeitsgängen jeweils ein Spülen mit
Wasser vorgenommen wurde, und unter Verwendung von Gleich-
strom mit wäßriger Schwefelsäure (200 g konz. H_2SO_4/l) als
30 Elektrolytflüssigkeit derart eloxiert, daß eine Eloxal-
schicht von 20 μm erzeugt wurde. (Kathodenmaterial: Edel-
stahl; Stromdichte: 1,3 - 1,5 Amp./dm²)

So eloxiertes Aluminiumblech wurde nach dem Spülen mit Was-
35 ser in 300 ml einer Elektrolytflüssigkeit, die 14 g Zinn(II)-
sulfat, 16 g konz. Schwefelsäure sowie 5 g Eisen(II)-sulfo-
salicylat/l enthielt, eingetaucht, wobei die Flüssigkeit
sich in einer rechteckig gehaltenen Glaszelle befand.

0011097

Die elektrolytische Metallsalzeinfärbung wurde unter Verwendung von zwei Edeltahlelektroden nach Anlegen von Wechselspannung und einer Elektrolyttemperatur von 18 - 20°C innerhalb 5 Minuten vorgenommen. Hierbei wurde die Spannung innerhalb der ersten Minute kontinuierlich auf 15 Volt hochgeregelt und 4 Minuten konstant gehalten. Das eingefärbte Aluminiumblech wurde nach dem Einfärbeprozess in bekannter Weise verdichtet. Der mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeitswert betrug 12,7. Die Niederschlagsmenge von 200 ml der gleichen Elektrolytflüssigkeit betrug nach 1-wöchiger Standzeit 4 mg..

Vergleichsversuch

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolytflüssigkeit lediglich eine schwefelsaure Zinn(II)-sulfat-Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat und 16 g konz. Schwefelsäure/l enthielt, anstelle der in Beispiel 1 genannten Elektrolytflüssigkeit, eingesetzt wurde.

20

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 22,0, die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung nach 1-wöchiger Standzeit betrug 1000 mg.

Beispiel 2

25

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolytflüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g konz. Schwefelsäure und 5 g Eisen(II)-sulfamat/l enthielt, eingesetzt wurde.

30

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 18,8. Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung nach 1-wöchiger Standzeit betrug 6 mg.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolytflüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g
5 konz. Schwefelsäure, 5 g Eisen(II)-sulfat und 5 g Sulfo-
phthalsäure/l enthielt, eingesetzt wurde.

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 13,4.
Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach
10 1-wöchiger Standzeit 7 mg.

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolyt-
15 flüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g
konz. Schwefelsäure und 5 g Eisen(II)-sulfamat sowie 10 g
Aminoäthyläthanolamin/l enthielt, eingesetzt wurde.

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 18,1.
20 Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach
1-wöchiger Standzeit 46 mg.

Vergleichsversuch

25 Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolyt-
flüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g
konz. Schwefelsäure und 10 g Aminoäthyläthanolamin/l ent-
hielt, eingesetzt wurde.

30 Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 19,0.
Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach
1-wöchiger Standzeit 820 mg.

Beispiel 5

35 Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolyt-
flüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g

0011097

konz. Schwefelsäure, 10 g Phenolsulfonsäure und 5 g Eisen-(II)-sulfamat/l enthielt, eingesetzt wurde.

- Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 15,8.
5 Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach 1-wöchiger Standzeit 66 mg.

Vergleichsversuch

- 10 Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolytflüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g konz. Schwefelsäure und 10 g Phenolsulfonsäure/l enthielt, eingesetzt wurde.
- 15 Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 16,5. Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach 1-wöchiger Standzeit 420 mg.

Beispiel 6

- 20 Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolytflüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g konz. Schwefelsäure, 10 g Kresolsulfonsäure und 5 g Eisen-(II)-sulfamat/l enthielt, eingesetzt wurde.
- 25 Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 13,8. Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach 1-wöchiger Standzeit 8 mg.

Vergleichsversuch

- 30 Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei als Elektrolytflüssigkeit eine Lösung, die 14 g Zinn(II)-sulfat, 16 g konz. Schwefelsäure und 10 g Kresolsulfonsäure/l enthielt,
35 eingesetzt wurde.

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 14,5.

0011097

Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach
1-wöchiger Standzeit 18 mg.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminium, bei dem zuerst mittels Gleichstrom in saurer
5 Lösung eine definierte Oxidschicht erzeugt und diese anschließend mittels Wechselstrom unter Verwendung eines Zinn(II)-salze enthaltenden sauren Elektrolyten eingefärbt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Zinn(II)-salze enthaltende Elektrolyt 1 - 10 g/l eines oder mehrerer Eisen(II)-salze(s) von Säuren aus der Gruppe, die
10 Schwefelsäure, eine Sulfonsäure mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen und die Amidosulfonsäure umfaßt, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 der Elektrolyt Eisen(II)-sulfosalicylat und/oder Eisen(II)-sulfophthalat enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 der Elektrolyt zusätzlich 1 - 10 g/l Sulfosalicylsäure und/oder Sulfophthalsäure enthält.