



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 011 097 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
17.06.81

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> : **C 25 D 11/22**

(21) Anmeldenummer : 79103288.1

(22) Anmeldetag : 05.09.79

(54) Verfahren zur elektrolytischen Färbung von auf Aluminium erzeugten anodischen Oxidschichten.

(30) Priorität : 18.11.78 DE 2850136

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
28.05.80 (Patentblatt 80/11)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 17.06.81 Patentblatt 81/24

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

(56) Entgegenhaltungen :  
CHEMICAL ABSTRACTS,  
Vol. 88, Nr. 6, 2 Juni 1978, Seite 360, Nr. 43155p  
Columbus, Ohio USA

CHEMICAL ABSTRACTS,  
Vol. 89, Nr. 8, 21 August 1978, Seite 499,  
Nr. 67510x  
Columbus, Ohio, USA

(73) Patentinhaber : Th. Goldschmidt AG  
Goldschmidtstrasse 100  
D-4300 Essen (DE)

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

EP 0 011 097 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).

## Verfahren zur elektrolytischen Färbung von auf Aluminium erzeugten anodischen Oxidschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Färbung von mittels Gleichstrom in saurer Lösung auf Aluminium erzeugten anodischen Oxidschichten mittels Wechselstrom unter Verwendung eines Zinn(II)-salze und Eisen(II)-salze enthaltenden sauren Elektrolyten.

Bei der zweistufigen elektrolytischen Einfärbung, der sogenannten elektrolytischen Metallsalzeinfärbung, wird im ersten Verfahrensschritt unter Verwendung von Gleichstrom mit Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Oxalsäure als Elektrolytflüssigkeit eine definierte Oxidschicht erzeugt. Das so eloxierte Aluminium wird dann in einem zweiten Verfahrensschritt unter Anwendung von Wechselstrom und Einsatz von Lösungen bestimmter Metallsalze, bzw. Metallsalzmischungen, elektrolytisch eingefärbt, wobei hierbei bevorzugt zinn(II)- und eisen(II)-sulfathaltige Lösungen verwendet werden.

So ist aus « CHEMICAL ABSTRACTS », Vol. 88, Nr. 6, 2 Juni 1978, Seite 360-361, Nr. 43155p ein Verfahren bekannt, bei dem zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminium mittels Gleichstrom in schwefelsaurer Lösung eine definierte Oxidschicht erzeugt, und diese anschließend unter Verwendung eines Zinn(II)-salzes mittels Wechselstrom in einem schwefelsauren Elektrolyten eingefärbt wird, wobei der Zinn(II)-salz enthaltende Elektrolyt 5 g/l  $\text{FeSO}_4$  enthält. Dabei werden olivfarbene Einfärbungen erhalten.

Bei Verwendung von zinn(II)- und eisen(II)-sulfathaltigen Lösungen können, je nach Wahl der Arbeitsbedingungen, Farbtöne zwischen silberhell, hell-, mittel- und dunkelbronze bis schwarz erzeugt werden, die beständig gegen Licht und normale atmosphärische Einflüsse sind.

Schwefelsaure zinn(II)-sulfathaltige Lösungen scheiden jedoch bei ihrer Verwendung durch Hydrolyse und/oder Oxidation entsprechend der Standzeit in zunehmendem Maße schwerlösliche Zinnverbindungen ab, die für die Einfärbung von Aluminium unwirksam sind.

Man hat bisher versucht, die Abscheidung solcher schwerlöslicher Zinnverbindungen durch Zusätze geeigneter Verbindungen, wie z.B. Phenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure, Phenol oder dessen Derivate zu verringern. Aus « CHEMICAL ABSTRACTS », Vol. 89, Nr. 8, 21. August 1978, Seite 499, Nr. 67510x ist die Zugabe von Kresolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und auch von Sulfosalicylsäure als Komplexbildner zu einem Zinn(II)-sulfat und einem Eisen(II)-salz, insbesondere Eisen(II)-sulfat enthaltenden Elektrolyten bekannt. Hierdurch wird die Bildung von Niederschlägen jedoch nur verringert, aber nicht beseitigt. Die erhaltenen Einfärbungen sind olivfarben. Diese Verbindungen, die laut Beispiel bis zu 30 g/l zugesetzt werden können, 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.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in den für die Einfärbung verwendeten Elektrolyten, welche Zinn(II)-salze enthalten, die Bildung von Niederschlägen beim Stehen möglichst vollständig zu verhindern und gleichzeitig Elektrolyte aufzufinden, welche Einfärbungen möglichst hoher Farbintensität zu erhalten ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe in einfacher Weise dadurch gelöst werden kann, daß ein 1 bis 10 g/l eines oder mehrerer Eisen(II)-salze(s) einer Sulfonsäure mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen oder der Amidosulfonsäure enthaltender Elektrolyt verwendet wird.

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.

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

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren besteht im Hinblick sowohl auf den farbverstärkenden Effekt als auch auf die Unterdrückung von schwerlöslichen zinnhaltigen Niederschlägen darin, daß ein Eisen(II)-sulfosalicylat und/oder Eisen(II)-sulfophthalat enthaltender Elektrolyt verwendet wird. Vorzugsweise wird ein Elektrolyt verwendet, der zusätzlich 1 bis 10 g/l Sulfosalicylsäure und/oder Sulfophthälsäure enthält.

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.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß im Elektrolyten enthaltenen Verbindungen wurde dadurch ermittelt, daß 200 ml einer schwefelsauren Zinnsulfatlösung, die sie zur elektrolytischen Einfärbung von Aluminium zum Einsatz kommt, mit 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.

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 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.

Als Elektrolyt wurde eine schwefelsaure Zinn(II)-sulfat-Lösung (14 g Zinn(II)-sulfat und 16 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ ) verwendet.

5

10	Art und Menge des Zusatzes		Gebildete Menge an Niederschlag in mg	Helligkeit (L)
	Gruppe I (Vergleich)	ohne Zusatz	1 000	22,0
15		5 g/l Eisen (II)-sulfat	6	21,8
		5 g/l Phenolsulfonsäure	480	16,8
		5 g/l Amidosulfonsäure	130	22,0
		5 g/l Sulfophthalsäure	570	15,2
		10 g/l Aminoäthyläthanolamin	820	19,0
20	Gruppe II (erfindungsgemäß)	5 g/l Eisen (II)-sulfamat	4	18,8
		5 g/l Eisen (II)-sulfosalicylat	4	12,7
		5 g/l Eisen (II)-p-toluolsulfonat	7	18,4
		5 g/l Eisen (II)-sulfophthalat	5	12,9
		5 g/l Eisen (II)-hydroxyäthansulfonat	7	19,2
		5 g/l Eisen (II)-methansulfonat	6	18,4
25	Gruppe III (erfindungsgemäß)	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

30

In der Gruppe I sind freie Säuren und Amine genannt, wobei Phenolsulfonsäure und Amidosulfonsäure entsprechend dem Stand der Technik schwefelsauren Zinnsulfatlösungen zugesetzt werden. Die Unterdrückung der Bildung von zinnhaltigem Niederschlag ist dabei völlig ungenügend. Bei Zusatz von Eisen(II)-sulfat wird zwar die Bildung von Schlamm stark verringert, jedoch nicht die Farbintensität erhöht.

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 verbessert, insbesondere, wenn man Eisen(II)-sulfosalicylat und Eisen(II)-sulfophthalat verwendet.

Die Zusätze gemäß Gruppe III bewirken, daß sich praktisch keine nennenswerten Niederschläge bilden, während die Farbintensität des eingefärbten Aluminiums in allen Fällen erheblich gesteigert ist.

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

45

#### Beispiel 1

Es wurden Aluminiumbleche (100 mm. 50 mm. 2 mm) in bekannter Weise entfettet, alkalisch und sauer gebeizt, wobei zwischen den einzelnen Arbeitsgängen jeweils ein Spülen mit Wasser vorgenommen wurde, und unter Verwendung von Gleichstrom mit wäßriger Schwefelsäure (200 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ ) als Elektrolytflüssigkeit derart eloxiert, daß eine Eloxalschicht von 20  $\mu\text{m}$  Dicks erzeugt wurde. (Kathodenmaterial : Edelstahl ; Stromdichte : 1,3-1,5 A/dm<sup>2</sup>).

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

Die elektrolytische Metallsalzeinfärbung wurde unter Verwendung von zwei Edelstahlelektroden 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 Helligkeitwert 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.

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 22,0, die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung nach 1-wöchiger Standzeit betrug 1 000 mg.

5

#### Beispiel 2

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.

10 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

15 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 sowie 10 g Aminoäthyläthanolamin/l enthielt, eingesetzt wurde.

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

20

#### Vergleichsversuch

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

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

#### Beispiel 4

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

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

35

#### Vergleichsversuch

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.

40 Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 16,5. Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach 1-wöchiger Standzeit 420 mg.

#### Beispiel 5

45 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.

Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 13,8. Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach 1-wöchiger Standzeit 8 mg.

50

#### Vergleichsversuch

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, eingesetzt wurde.

55 Die mit dem Farbmeßgerät ermittelte Helligkeit betrug 14,5. Die Niederschlagsmenge von 200 ml dieser Lösung betrug nach 1-wöchiger Standzeit 18 mg.

#### Ansprüche

60

1. Verfahren zur elektrolytischen Färbung von mittels Gleichstrom in saurer Lösung auf Aluminium erzeugten anodischen Oxidschichten Mittels Wechselstrom unter Verwendung eines Zinn(II)-salze und Eisen(II)-salze enthaltenden sauren Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß ein 1 bis 10 g/l eines oder mehrerer Eisen(II)-salze(s) einer Sulfonsäure mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen oder der Amidosulfonsäure enthaltender Elektrolyt verwendet wird.

65

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Eisen(II)-sulfosalicylat und/oder Eisen(II)-sulfophthalat enthaltender Elektrolyt verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine zusätzlich 1 bis 10 g/l Sulfosalicylsäure und/oder Sulfophthalsäure enthaltender Elektrolyt verwendet wird.

5

### Claims

1. Process for the electrolytic dyeing of anodic oxide layers, which have been produced on aluminium by means of direct current in acid solution, the dyeing being effected by means of alternating current, using an acid electrolyte containing tin(II) salts and iron(II) salts, characterised in that an electrolyte containing 1 to 10 g/l of one or more iron(II) salts of a sulphononic acid containing at most 8 carbon atoms or of amidosulphonic acid is used.

2. Process according to Claim 1, characterised in that an electrolyte containing iron(II) sulphosalicylate and/or iron(II) sulphophthalate is used.

3. Process according to Claim 1, characterised in that an electrolyte additionally containing 1 to 10 g/l of sulphosalicylic acid and/or sulphophthalic acid is used.

### 20 Revendications

1. Procédé de colorage électrolytique de couches d'oxyde anodique formées sur l'aluminium au moyen d'un courant continu dans une solution acide, procédé utilisant un courant alternatif et un électrolyte acide contenant des sels d'étain(II) et des sels de fer(II) et caractérisé par le fait que l'on utilise un électrolyte contenant 1 à 10 g/l d'un ou plusieurs sels de fer(II) d'un acide sulfonique qui contient au maximum 8 atomes de carbone ou de l'acide amidosulfonique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un électrolyte contenant du sulfosalicylate de fer(II) et/ou du sulfophthalate de fer(II).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un électrolyte contenant en outre 1 à 10 g/l d'acide sulfosalicylique et/ou d'acide sulfophthalique.

35

40

45

50

55

60

65