

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **83112387.2**

⑤① Int. Cl.³: **C 25 D 11/22**

②② Anmeldetag: **09.12.83**

③① Priorität: **29.12.82 DE 3248472**

⑦① Anmelder: **Julius & August Erbslöh GmbH & Co., Rauer Werth 4, D-5600 Wuppertal (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.07.84**
Patentblatt 84/30

⑦② Erfinder: **Slogsnat, Reinhard, Am Langensiepen 1, D-5600 Wuppertal 1 (DE)**
Erfinder: **Sauerborn, Frank, Vosskuhlstrasse 87, D-5620 Velbert 11 (DE)**
Erfinder: **Isenberg, Christa, Chem. Ing. grad., Stahlsberg 79, D-5600 Wuppertal 2 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH FR GB IT LI NL SE**

⑦④ Vertreter: **Buse, Karl Georg, Dipl.-Phys. et al, Patentanwälte Dipl.-Phys. Buse Dipl.-Phys. Mentzel Dipl.-Ing. Ludewig Unterdörnen 114, D-5600 Wuppertal 2 (DE)**

⑤④ **Färbeelektrolyt.**

⑤⑦ Zum Einfärben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen kommt ein Färbeelektrolyt zum Einsatz, mit dem Farben unterschiedlicher Buntheit und Helligkeit, insbesondere zur Anwendung bei Profilen für Fenster-, Türen-, Fassadenelemente u.dgl., an Oxidschichten erzeugt werden können. Um derartige Einfärbungen in wirtschaftlicher Weise auch bei unterschiedlichen Farbnuancen jederzeit farbgleich wiederholbar herstellen zu können, enthält der Färbeelektrolyt außer einem Metallsalz eine organische Farbstoffkomponente.

EP 0 113 862 A1

37

1 5600 Wuppertal 2, den 28.12.1982

Kennwort: "Färbeelektrolyt"

Julius & August Erbslöh GmbH + Co.,
Rauer Werth 4, 5600 Wuppertal 2

Färbeelektrolyt

5 Die Erfindung betrifft einen Färbeelektrolyten zum elektro-
lytischen Einfärben von anodisch erzeugten Oxidschichten
auf Aluminium und Aluminiumlegierungen in Farben unter-
schiedlicher Buntheit und Helligkeit, insbesondere zur
Anwendung bei Profilen für Fenster-, Türen-, Fassadenele-
mente u.dgl.

10

Es sind bereits elektrochemische Färbeebäder zum Einfärben
von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium und
dessen Legierungen bekannt, die ein Metallsalz zur Ein-
färbung der Oxidschicht enthalten. Dabei wird zunächst
15 an der Oberfläche der Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen
mittels Gleichstrom in beispielsweise schwefelsaurer
Lösung eine definierte Oxidschicht erzeugt und diese an-
schließend mittels Wechselstrom unter Verwendung eines
schwachsauren Färbeelektrolyten eingefärbt. Dabei enthält
20 der Färbeelektrolyt vielfach ein Sulfat, beispielsweise
des Eisens, Nickels oder Cobalts, wodurch ein Bronzeton
bestimmter Farbstichigkeit erzeugt wird. Ausnahmen der
Bronzefärbung lassen sich nur durch einen Zusatz im
elektrochemischen Färbebad in Form von Kupfersulfat -
25 wodurch eine rötliche Färbung der Oxidschicht erzeugt
wird -, Silbersulfat oder Goldsulfat erzeugen, wodurch
eine bläuliche bzw. gelbliche Färbung der Oxidschicht

zustande kommt. Abgesehen davon, daß die Verwendung von Gold- und Silbersalzen zumeist aus wirtschaftlichen Gründen nicht zu vertreten ist, so ergeben sich vielfach bei gleicher Färbebadzusammensetzung und gleicher Behandlungs-
5 folge doch unterschiedliche Bronzetöne, was sich insbesondere dann sehr nachteilig auswirkt, wenn eine größere Anzahl von Aluminiumprofilen eingefärbt werden soll und die nebeneinander verwendeten Profile optisch einen ungleichmäßigen Farbeindruck hinterlassen.

10

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Färbeelektrolyten der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem es möglich ist, auf wirtschaftlich vertretbare Weise anodisch oxidierte Schichten von Aluminium und Aluminium-
15 legierungen in bezug auf Buntheit und Helligkeit bei entsprechender Auswahl beliebig einzufärben.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Färbeelektrolyt außer einem Metallsalz eine organische
20 Farbstoffkomponente enthält. Dadurch läßt sich der vom Metallsalz erzeugte Farbton bei entsprechender Auswahl der organischen Farbstoffkomponente derart überlagern, daß eine gewünschte Farbe entsteht.

25 In vielen Fällen ist es beispielsweise wünschenswert, eine unbunte Farbe an der Oberfläche des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierung zu erzeugen. Es lassen sich die Gesetze der Farbmischung anwenden, wobei die Mischung von zwei Komplementärfarben bzw. die additive Farbmischung
30 mit einer gegebenen Farbvalenz durch eine kompensative Farbe dann eine unbunte Farbe entstehen läßt. Um nun eine derartige unbunte Farbe der Oxidschicht des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierung zu erzeugen, enthält die neben dem Metallsalz im Elektrolyten enthaltene Farbstoffkomponente die Spektralfarbe Violett-Blau. Damit kommt die un-
35 bunte Farbe "grau" an Aluminium-Oxidschichten zustande,



weil der über die elektrochemische Metallabscheidung anfallende Farbton "Bronze" durch den elektroadsorptiv angelagerten Farbton "Violett-Blau" gewissermaßen neutralisiert wird. Dabei kommt vorzugsweise als organische Farbstoffkomponente ein metallkomplexhaltiger Azofarbstoff zur Anwendung.

Zur gemeinsamen Einlagerung der Farbstoffkomponente und des Metalls in die Oxidschicht ist der Elektrolyt vorzugsweise auf einen pH-Wert von pH 4 bis pH 5 eingestellt. Dabei wird als Spannungsquelle Wechselstrom für die Abscheidung des Metalls und die Einlagerung des metallkomplexhaltigen Azofarbstoffes benutzt.

Um die Einlagerung der Farbstoffkomponente in die Oxidschicht zu stabilisieren, ist dem Färbeelektrolyt vorzugsweise eine Stickstoffverbindung zugesetzt. Eine derartige Stickstoffverbindung könnte beispielsweise ein Sulfat sein, das in seiner Verbindung Stickstoff enthält.

Die Erfindung ist nachfolgend näher beschrieben und wird anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

Zur Herstellung einer elektrolytisch und elektroadsorptiv eingefärbten Oxidschicht von Aluminium und Aluminiumlegierungen werden die aus dem Aluminium bzw. dessen Legierungen hergestellten Gegenstände zunächst einer in bekannter Weise durchgeführten anodischen Oxidation unterzogen, wobei mittels Gleichstrom in einer zur Elektrolyse geeigneten Lösung - wie beispielsweise Schwefel-, Oxal- oder Chromsäure - eine definierte Oxidschicht erzeugt wird und diese anschließend in dem schwachsauren Färbeelektrolyten unter Zuführung von Wechselstrom eingefärbt wird.

- Zur Erzielung eines beispielsweise unbunten Farbtones - d.h. eines Grautones - mag der Färbeelektrolyt als Metallsalz Cobaltsulfat sowie als organische Farbstoffkomponente eine chromkomplexhaltige Azoverbindung enthalten.
- 5 Legt man an diesen Färbeelektrolyten eine elektrische Wechselspannung an, so wandern unter dem Einfluß des elektrischen Feldes der metallkomplexhaltige Farbstoff und die Cobalt-Ionen in die Mikroporen der Aluminiumoxidschicht ein, wobei die Cobalt-Ionen am Porengrund
- 10 zu Metall reduziert werden. Der organische Farbstoff lagert sich tiefer in die Poren ein, als dies bei einer rein adsorptiven Einfärbung der Fall ist. Infolge dieser tieferen Einlagerung in den Poren sowie der Rekomplesxierung des Farbstoffes mit den in den Poren verbleibenden Schwer-
- 15 metallsalzen während der hydro-thermalen Behandlung - dem sogenannten Sealen -, gelingt es in wirtschaftlicher Weise sogenannte licht- und wetterfeste Grautöne auf anodisiertem Aluminium zu erhalten.
- 20 Dabei lassen sich unterschiedliche Farbnuancen der definierten Aluminiumoxidschichten durch gezieltes Abstimmen der Einflußgrößen in zwei aufeinander folgenden Behandlungsstufen erzielen. Als erste Behandlungsstufe ist die Vorbehandlung der aus Aluminium bzw. dessen Legierungen
- 25 hergestellten Gegenstände mit nachfolgender anodischer Oxidation anzusehen, während die zweite Behandlungsstufe durch das Einfärben der Oxidschicht in einem Färbeelektrolyten dargestellt ist. Während bei der ersten Behandlungsstufe die Legierung und der Zustand der anodisierten Halb-
- 30 zeuge, deren Glanz- bzw. Mattheitsgrad der Oberfläche sowie die Elektrolytzusammensetzung und die Arbeitsbedingungen während des Anodisiervorganges als Einflußgrößen in Frage kommen, sind als Einflußgrößen der zweiten Behandlungsstufe die Zusammensetzung des Färbeelektrolyten,
- 35 deren pH-Wert, Temperatur, Verweilzeit und Stromdichte anzusehen.

Wenn nun beispielsweise ein Strangpreßprofil der Aluminium-
 legierung AlMgSi 0,5 Mittelgrau entsprechend der Dunkel-
 stufe D 4,5 des DIN-Blattes 6164, Beiblatt 25, eingefärbt
 werden soll, so wird das Strangpreßprofil zunächst nach
 5 bekannten Verfahren entfettet, gebeizt und anodisiert. Der
 die anodische Oxidation bewirkende Elektrolyt enthält 190 g
 Schwefelsäure je 1 l Wasser (190 g/l H_2SO_4) und 10 g Alu-
 minium pro 1 l Elektrolyt (10 g/l). Die Temperatur des
 zur Anodisation vorgesehenen Elektrolyten beträgt $20^{\circ}C$,
 10 während die Stromdichte $1,5 A/dm^2$ betragen soll. Um die
 im Anodisations-Elektrolyten erzeugte Oxidschicht mittel-
 grau einzufärben, wird das Strangpreßprofil anschließend
 in den Färbeelektrolyten eingetaucht, der bei diesem
 speziellen Ausführungsbeispiel 12 g Cobalt je 1 l
 15 ($12 g/l \text{ Co}$), 8 g metallkomplexhaltiger Farbstoff je 1 l
 (8 g/l) und 12 g Borsäure je 1 l (12 g/l) enthält, wobei
 der pH-Wert des Elektrolyten auf pH 4,3 und dessen
 Temperatur auf 24° eingestellt ist.

20 Das Strangpreßprofil wird in den Färbeelektrolyten einge-
 taucht, anschließend für 2 Minuten und 30 Sekunden an
 eine Wechselspannung von 11 Volt angeschlossen und
 konstant gehalten, wonach das Profil aus dem Färbe-
 elektrolyt gehoben wird. Je $1 dm^2$ Profiloberfläche
 25 sollen 1,0 A.min Färbestrom geflossen sein.

Durch die Wahl der Abscheidungs- und Arbeitsbedingungen
 lassen sich beispielsweise die unbunten Farben, d.h. die
 Grautöne, ab der Dunkelstufe 2,5 bis Dunkelstufe 8 gemäß
 30 DIN 6164, Beiblatt 25 in beliebiger Dunkelheit und Farb-
 stichigkeit nach DIN 55981 in demselben Färbeelektrolyten
 herstellen.

In Anlehnung an das Farbkoordinatensystem nach CIELAB 1976 gilt für die unbunte Farbe "Grau" im physikalischen Sinne, daß die Farbkoordination a^* und b^* gleich 0 sind. Die Farbe "Grau" unterscheidet sich von den Farben "Weiß" und "Schwarz" nur durch die variable Helligkeit, die im CIELAB-System von 100 (Weiß) bis 0 (Schwarz) bewertet ist.

Wie bereits erwähnt, gibt das vorbeschriebene Anwendungsbeispiel die Erfindung lediglich beispielsweise wieder und ist keinesfalls allein darauf beschränkt. Es sind vielmehr noch mancherlei Änderungen der Anwendung möglich. Wenn beispielsweise das Strangpreßprofil eine Farbstichigkeit nach Blau aufweisen soll und nach dem CIELAB-Farbkoordinatensystem die Farbkoordinaten $a^* = 1,3$ und $b^* = 3,0$ aufweisen soll, so kann entweder der pH-Wert des Färbeelektrolyten angehoben oder aber die Tauchzeit verlängert werden.

37

5600 Wuppertal 2, den 28. 12. 1982

Kennwort: "Färbeelektrolyt"

Julius & August Erbslöh GmbH + Co.,
Rauer Werth 4, 5600 Wuppertal 2

A n s p r ü c h e :

- 1.) Färbeelektrolyt zum elektrolytischen Einfärben von
5 anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium und
Aluminiumlegierungen in Farben unterschiedlicher Bunt-
heit und Helleigheit, insbesondere zur Anwendung bei
Profilen für Fenster-, Türen-, Fassadenelemente u.dgl.,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Färbeelektrolyt außer einem Metallsalz eine
organische Farbstoffkomponente enthält.
- 15 2.) Färbeelektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die neben dem Metallsalz im Elektrolyten enthaltene
Farbstoffkomponente die Spektralfarbe Violett-Blau
enthält.
- 20 3.) Färbeelektrolyt nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die organische Farbstoffkomponente ein
metallkomplexhaltiger Azofarbstoff ist.

4.) Färbeelektrolyt nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt zur gemeinsamen Einlagerung der Farbstoffkomponente und des Metalls in die Oxidschicht auf einen pH-Wert von pH 4 bis pH 5 eingestellt ist.

5.) Färbeelektrolyt nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Stabilisierung der Farbstoffkomponente dem Färbeelektrolyt eine Stickstoffverbindung zugesetzt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0113862
Nummer der Anmeldung

EP 83 11 2387

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, Nr. 24, 16. Juni 1975, Seite 390, Nr. 161818f, Columbus, Ohio, US & JP - A - 74 115 942 (ONTA, TOSHIYUKI) 06-11-1974	1	C 25 D 11/22

A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 3, August 1980, Seite 672, Nr. 56908q, Columbus, Ohio, US & JP - A -80 28 324 (NIHON KAGAKU KIZAI K.K.) 28-02-1980		

A	GB-A- 359 495 (SHEPPARD)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-02-1984	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			