

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 212 668
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86111887.5

51 Int. Cl.4: **C25D 11/22 , B41N 1/04**

22 Anmeldetag: 27.08.86

30 Priorität: 29.08.85 DE 3530934

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.03.87 Patentblatt 87/10

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **Chemal GmbH & Co., KG**
Heinrich-Wellenstrasse 8
D-4700 Hamm 1 - Rhynern(DE)

72 Erfinder: **Befeld, Willi**
Am Bach 1
D-4700 Hamm 1(DE)

74 Vertreter: **Müller, Bernhard, Dr.**
Graf-Toerring-Strasse 45
D-8031 Seefeld 2(DE)

54 **Verfahren zur gleichmässigen elektrolytischen Einfärbung von eloxiertem Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen.**

57 Es wird ein Verfahren zur farbgleichen reproduzierbaren elektrolytischen Einfärbung von Aluminium und Aluminiumlegierungen beschrieben, bei dem die Sperrschicht des einzufärbenden Oxids durch anodische Anwendung eines Sperrschichtbildners derart verändert wird, daß eine gleichmässige elektrolytische Einfärbung möglich ist.

EP 0 212 668 A1

Verfahren zur gleichmässigen elektrolytischen Einfärbung von eloxiertem Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur reproduzierbaren gleichmäßigen elektrolytischen Einfärbung von eloxiertem Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen, wobei die zu färbenden Waren, auch stark profilierte Teile, eng nebeneinander in mehreren Reihen hängen können, wobei die zu färbende Warenfläche, auch stark profilierter Teile, wesentlich vergrößert wird und die Oberflächen farbgleich eingefärbt werden.

Beim elektrolytischen Einfärben von Eloxalschichten wird bekanntlich in einem Färbebad, das ein Metallsalz enthält, elektrolytisch mit Wechsel- oder Gleichstrom in den Poren der Schicht Metall- oder Metalloxid abgeschieden. Dieses Verfahren ist großtechnisch gebräuchlich, die so gefärbten Eloxalschichten haben eine hohe Witterungsbeständigkeit.

Die Färbung der Schichten ist jedoch nicht gleichmäßig, besonders zeigen stark profilierte Teile oft Abweichungen im Farbton.

Auch die zu färbende Warenfläche ist begrenzt; es ist üblich, nur einen Warenbalken im Färbebad zu behandeln oder bei zwei Warenbalken eine Mittelelektrode zu benutzen.

In der DE-PS 25 38 622 wird ein Färbeverfahren für Eloxalschichten beschrieben, bei dem die Ware vor dem kathodischen Einfärben zur Erhöhung der Gleichmäßigkeit der Farbe vor dem Färben in einem Bad, welches das gleiche Metallion enthält wie das Färbebad, anodisch behandelt wird. Ziel dieses Verfahrens ist eine Verbesserung des Färbens hinsichtlich Gleichmäßigkeit der Färbung, ohne daß Verunreinigungen im Färbebad oder Veränderungen im pH-Wert stören.

In der DE-PS 26 09 146 wird ein Färbeverfahren für Eloxalschichten beschrieben, bei dem die Ware beim Einfärben mittels Wechselstrom zur Erhöhung der Farbgleichmäßigkeit in demselben Färbebad anodisch behandelt wird. Das Färbebad enthält dabei mindestens drei Metallsalze oder mindestens zwei Metallsalze und eine stark reduzierende Verbindung. Weiterhin ist dieses Färbebad mit einer anorganischen oder mit einer organischen Säure versetzt.

In der DE-PS 24 07 860 wird ein Färbeverfahren zur Erhöhung der Farbgleichmäßigkeit für Eloxalschichten beschrieben, bei dem in dem Färbebad, einer Metallsalzlösung, ein Hilfsmittelsalz, z.B. ein Kupfersalz, enthalten ist und ein pH-Wert bis 1,8 eingestellt wird. Bei der Färbung wird eine modifizierte Wechselspannung verwendet, und zwar ist die Wechselspannung symmetrisch sinusförmig oder rechteckig mit der

Periode 2N, jeweils zwischen 0,5 N langen positiven und 0,5 N langen negativen Spannungsbereichen 0,5 N lange spannungslose Bereiche oder symmetrisch sinusförmig jeweils zwischen N langen positiv-negativen Spannungsbereichen N lange spannungslose Bereiche.

Mit dem in der DE-PS 25 38 622 beschriebenen Verfahren kann nur dann eine Verbesserung der Farbgleichmäßigkeit erreicht werden, wenn in dem verwendeten Färbebad neben den erwähnten Metallionen auch Sperrschichtbildner enthalten sind. Dieser entscheidende Zusammenhang wurde bisher nicht erkannt. Weiterhin ist eine kathodische Einfärbung technisch ungebräuchlich, da sie schwer realisierbar ist. Eine kathodische Einfärbung von in mehreren Reihen aufgehängten Waren wurde bis heute nicht versucht. Dagegen ist die Verwendung von Wechselstrom bei der elektrolytischen Einfärbung heute Stand der Technik. Eine reproduzierbare Verbesserung der Farbgleichmäßigkeit ist nach dem Verfahren nicht möglich.

Mit dem in der DE-PS 26 09 146 beschriebenen Verfahren kann ebenfalls nur dann eine Verbesserung der Farbgleichmäßigkeit erreicht werden, wenn in dem verwendeten Färbebad neben den erwähnten Metallionen auch Sperrschichtbildner enthalten sind. Dieser entscheidende Zusammenhang wurde bisher nicht erkannt. Nicht notwendig ist auch die Gegenwart von "mindestens drei Metallsalzen oder mindestens zwei Metallsalzen und einer stark reduzierenden Verbindung", zwingend notwendig dagegen ist die Anwesenheit eines Sperrschichtbildners, wie erfindungsgemäß erkannt worden ist.

Eine reproduzierbare Verbesserung der Färbungsgleichmäßigkeit ist mit obigem Verfahren nicht möglich, da die beim Prozeß ablaufenden Vorgänge an der Gegenelektrode und der Ware nicht berücksichtigt werden.

Mit dem in der DE-PS 24 07 860 beschriebenen Verfahren zur Einfärbung von Eloxalschichten kann ebenfalls nur dann eine Verbesserung der Farbgleichmäßigkeit erreicht werden, wenn in dem verwendeten Färbebad neben den erwähnten Metallionen auch Sperrschichtbildner enthalten sind. Dieser entscheidende Zusammenhang wurde bisher nicht erkannt. Nicht notwendig ist die Anwesenheit eines "Hilfsmittelsalzes" im Färbebad, wie erfindungsgemäß erkannt worden ist. Die Verwendung von modifizierter Wechselspannung beim Einfärben ist in der Praxis zu aufwendig. Eine reproduzierbare Verbesserung der

Färbungsgleichmäßigkeit ist mit dem vorgenannten Verfahren nicht möglich, da die beim Prozeß ablaufenden Vorgänge an der Gegenelektrode und der Ware nicht berücksichtigt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, reproduzierbar eine gleichmäßige Einfärbung von in mehreren Reihen neben einander aufgehängten Waren, die auch stark profiliert sein können, in einem Colorbad ohne unwirtschaftliche Änderung der Stromversorgung oder der Zusammensetzung des Colorbades zu erreichen.

Zur Lösung der vorgenannten Aufgabe werden erfindungsgemäß die durch die Dicke der Sperrschicht bedingten Widerstände der zu färbenden Eloxalschichten durch eine anodische Behandlung in einem Sperrschichtbildnerbad oder in einem Colorbad mit Sperrschichtbildnerzusatz so verändert, daß die elektrodenzugewandten wie die elektrodenabgewandten Eloxalschichten bei einer elektrolytischen Einfärbung farbgleich eingefärbt werden können. Eine reproduzierbare gleichmäßige Einfärbung wird erreicht, wenn die Gegenelektroden vor der anodischen Behandlung der Ware einer Aktivierung (Anlegen einer Gleichspannung zwischen Gegenelektroden und Hilfselektroden) unterworfen werden und die zu färbenden Teile nach der anodischen Behandlung stromlos im Colorbad verweilen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur farbgleichen reproduzierbaren elektrolytischen Einfärbung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sperrschicht des einzufärbenden Oxids durch anodische Anwendung eines Sperrschichtbildners derart verändert wird, daß eine gleichmäßige elektrolytische Einfärbung möglich ist.

Die Sperrschichtveränderung wird vorzugsweise durch anodische Behandlung der Ware in einem Bad mit einer sperrschichtbildenden Lösung, die z.B. Salze von Weinsäure, Borsäure, Sulfosalicylsäure, Citronensäure, Glykolsäure und dergl. enthält, und die elektrolytische Einfärbung mittels Wechselstrom in einem nachgeschalteten Colorbad durchgeführt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Sperrschichtveränderung durch anodische Behandlung und die elektrolytische Einfärbung mittels Wechselstrom in einem Colorbad mit Sperrschichtbildnerzusatz erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt die anodische Behandlung 10 bis 200 Sekunden bei 15 bis 30 V.

Zweckmäßig ist es, nach der anodischen Behandlung vor dem Einfärben eine stromlose Wartezeit von 0,5 bis 5 Minuten einzuhalten.

Ferner ist es zweckmäßig, vor der anodischen Behandlung und nachfolgenden Einfärbung in einem Bad die beim Einfärben verwendete Gegenelektrode durch Anlegen einer Gleichspannung von 2 bis 9 V zwischen Gegenelektroden (als Anode) und Hilfselektrode (als Kathode) 5 bis 30 Sekunden zu aktivieren.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Colorbad in mehreren Reihen nebeneinander mit Ware beschickt werden kann, wobei auf der gesamten Oberfläche eine gleichmäßige Einfärbung erzielt werden kann.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zwei AlMg1-Bleche (30 × 40 cm²) werden im Abstand von 20 mm nebeneinander aufgebunden, eloxiert (Schichtdicke 20 µm) und bei 20°C in einem Bad mit 30 g/l Ammoniumacetat als Sperrschichtbildner und Edelstahl-Gegenelektroden (V4A) bei 18 V eine Minute anodisch behandelt und danach bei 20°C in ein Colorbad mit 15 g/l SnSO₄ und 20 g/l H₂SO₄ gefahren. Nach 2 Minuten Wartezeit werden die Bleche bei 18 V in 10 Minuten elektrolytisch eingefärbt.

Die Bleche sind auf der Innen- und Außenseite farbgleich schwarz. (Lichtpunktteranz nach dem Dr.-Lange-Meßgerät UME1 ± 5 Lichtpunkte.

Zum Vergleich werden zwei entsprechend aufgebundene und mit 20 µm Eloxalschicht versehene Bleche ohne die erfindungsgemäße Prozedur elektrolytisch eingefärbt. Die Innenseite der Bleche ist 80 - 90 Lichtpunkte heller als die Außenseite.

Beispiel 2

Zwei AlMg1-Bleche (30 × 40 cm²) werden im Abstand von 20 mm voneinander aufgebunden, eloxiert (20 µm Schichtdicke) und in ein Bad (20°C) mit 15 g/l SnSO₄, 20 g/l H₂SO₄ und als Sperrschichtbildner 5 g/l Sulfosalicylsäure gefahren. Die Gegenelektroden (V4A) werden als Anode, die Hilfselektroden (V4A-Stäbe) als Kathode geschaltet; anschließend wird für 15 Sekunden eine Spannung von 8 V angelegt. Nach dieser Elektrodenaktivierung wird zwischen den Blechen als Anode und der Gegenelektrode als Kathode eine Spannung von 25 V für 30 Sekunden angelegt, anschließend bleiben die Bleche für 3 Minuten stromlos im Bad.

Nach der stromlosen Verweilzeit werden die Bleche bei 18 V in 10 Minuten elektrolytisch eingefärbt.

Die Bleche sind auf der Innen- und Außenseite farbgleich schwarz. (Lichtpunktteranz nach dem Dr.-Lange-Meßgerät UME1 $\pm$ 5 Lichtpunkte).

Zum Vergleich werden zwei entsprechend aufgebundene und mit 20 μ m Eloxalschicht versehene Bleche ohne erfindungsgemäße Prozedur elektrolytisch eingefärbt. Die Innenseite der Bleche ist 80 -90 Lichtpunkte heller als die Außenseite.

Beispiel 3

Zwei AlMg 1-Bleche (30 $\times$ 40 cm²) werden im Abstand von 20 mm voneinander aufgebunden, eloxiert (20 μ m Schichtdicke) und in ein Bad bei 20°C mit 50 g/l NiSO₄·6 H₂O, 25 g/l MgSO₄·7 H₂O, 15 g/l (NH₄)₂SO₄, 25 g/l HSO₃NH₂ und als Sperrschichtbildner 50 g/l Borsäure gefahren. Die Gegenelektroden (Nickelbleche) werden als Anode, die Hilfelektroden (Nickelstäbe) als Kathode geschaltet; anschließend wird für 30 Sekunden eine Spannung von 8 V angelegt.

Nach dieser Elektrodenaktivierung wird zwischen den Blechen als Anode und der Gegenelektrode als Kathode eine Spannung von 23 V für 40 Sekunden angelegt, anschließend bleiben die Bleche für 3 Minuten stromlos im Bad.

Nach der stromlosen Verweilzeit werden die Bleche elektrolytisch dunkelbronze bei 15 V in 5 Minuten eingefärbt.

Die Bleche sind auf der Innen- und Außenseite - (farbgleich. (Lichtpunktteranz nach dem Dr.-Lange-Meßgerät UME1 $\pm$ 5 Lichtpunkte).

Zum Vergleich werden zwei entsprechend aufgebundene und mit 20 μ m Eloxalschicht versehene Bleche ohne die erfindungsgemäße Prozedur elektrolytisch eingefärbt. Die Innenseite der Bleche ist 80 -90 Lichtpunkte heller als die Außenseite.

Beispiel 4

Zwei AlMg 1-Bleche (30 $\times$ 40 cm²) werden im Abstand von 20 mm voneinander aufgebunden, eloxiert (20 μ m Schichtdicke) und in ein Bad bei 20° C mit 100 g/l CoSO₄·7 H₂O, 190 g/l MgSO₄·7 H₂O und als Sperrschichtbildner 40 g/l Borsäure und 10 g/l Weinsäure gefahren.

Die Gegenelektroden (V4A) werden als Anode, die Hilfelektroden (V4A-Stäbe) als Kathode geschaltet; anschließend wird für 30 Sekunden eine Spannung von 8 V angelegt.

Nach dieser Elektrodenaktivierung wird zwischen den Blechen als Anode und der Gegenelektrode als Kathode eine Gleichspannung von 22 V für 40 Sekunden angelegt, anschließend bleiben die Bleche 3 Minuten stromlos im Bad.

Nach der stromlosen Verweilzeit werden die Bleche bei 18 V 20 Minuten elektrolytisch eingefärbt.

Die Bleche sind auf der Innen- und Außenseite farbgleich. (Lichtpunktteranz nach dem Dr.-Lange-Meßgerät UME1 $\pm$ 5 Lichtpunkte).

Zum Vergleich werden zwei entsprechend aufgebundene und mit 20 μ m Eloxalschicht versehene Bleche ohne die erfindungsgemäße Prozedur elektrolytisch eingefärbt. Die Innenseite der Bleche ist 80-90 Lichtpunkte heller als die Außenseite.

Beispiel 5

Zwei AlMg1-Bleche (30 $\times$ 40 cm²) werden im Abstand von 20 mm voneinander aufgebunden, eloxiert (20 μ m Schichtdicke) und bei 20° C in ein Bad mit 15 g/l CuSO₄·5 H₂O, 20 g/l H₂SO₄ und als Sperrschichtbildner 5 g/l Sulfophthalsäure gefahren. Die Gegenelektroden (V4A) werden als Anode, die Hilfelektroden (V4A-Stäbe) als Kathode geschaltet; anschließend wird für 30 Sekunden eine Spannung von 8 V angelegt.

Nach dieser Elektrodenaktivierung wird zwischen den Blechen als Anode und der Gegenelektrode als Kathode eine Gleichspannung von 22 V für 30 Sekunden angelegt, anschließend bleiben die Bleche 3 Minuten stromlos im Bad.

Nach der stromlosen Verweilzeit werden die Bleche bei 13 V 15 Minuten elektrolytisch eingefärbt.

Die Bleche sind auf der Innen- und Außenseite farbgleich. (Lichtpunktteranz nach dem Dr.-Lange-Meßgerät UME1 $\pm$ 5 Lichtpunkte).

Beispiel 6

Zwei AlMg 1-Bleche (30 $\times$ 40 cm²) werden im Abstand von 20 mm voneinander aufgebunden, eloxiert (20 μ m Schichtdicke) und bei 20° C in ein Bad mit 5 g/l KMnO₄, 5 g/l H₂SO₄ und als Sperrschichtbildner 1 g/l Phosphonobutantricarbonsäure gefahren.

Die Gegenelektroden (V4A) werden als Anode, die Hilfelektroden (V4A-Stäbe) als Kathode geschaltet; anschließend wird für 30 Sekunden eine Spannung von 8 V angelegt.

Nach dieser Elektrodenaktivierung wird zwischen den Blechen als Anode und der Gegenelektrode als Kathode eine Gleichspannung von 22 V für 40 Sekunden angelegt, anschließend bleiben die Bleche 3 Minuten stromlos im Bad.

Nach der stromlosen Verweilzeit werden die Bleche bei 11 V 8 Minuten elektrolytisch eingefärbt.

Die Bleche sind auf der Innen- und Außenseite farbgleich.

(Lichtpunktteranz nach dem Dr.-Lange-Meßgerät UME1 $\pm$ 5 Lichtpunkte).

Zum Vergleich werden zwei entsprechend aufgebundene und mit 20 μ m Eloxalschicht versehene Bleche ohne die erfindungsgemäße Prozedur elektrolytisch eingefärbt. Die Innenseite der Bleche ist 80 -90 Lichtpunkte heller als die Außenseite.

Ansprüche

1. Verfahren zur farbgleichen reproduzierbaren elektrolytischen Einfärbung von Al und Al-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht des einzufärbenden Oxids durch anodische Anwendung eines Sperrschichtbildners derart verändert wird, daß eine gleichmäßige elektrolytische Einfärbung möglich ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschichtveränderung durch anodische Behandlung der Ware in einem Bad mit einer sperrschichtbildenden Lösung, z.B.

Salze von Weinsäure, Borsäure, Sulfosalicylsäure, Citronensäure, Glykolsäure u. dgl., und die elektrolytische Einfärbung mittels Wechselstrom in einem nachgeschalteten Colorbad erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschichtveränderung durch anodische Behandlung und die elektrolytische Einfärbung mittels Wechselstrom in einem Colorbad mit Sperrschichtbildnerzusatz erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Behandlung bei 15 -30 V 10 -200 Sekunden erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach der anodischen Behandlung vor dem Einfärben eine stromlose Wartezeit von 0,5 -5 Minuten eingehalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor der anodischen Behandlung und der nachfolgenden Einfärbung in einem Bad die beim Einfärben verwendete Gegenelektrode durch Anlegen einer Gleichspannung von 2 -9 V zwischen Gegenelektroden (als Anode) und Hilfelektrode (als Kathode) 5 -30 Sekunden aktiviert wird.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86111887.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	US - A - 4 526 671 (H. WATANABE et al.) * Ansprüche; Beispiele *	1,2,4,5	C 25 D 11/22 B 41 N 1/04
X	CH - A5 - 584 767 (HENKEL & CIE. GMBH) * Tabelle *	1,2	
A	CH - A5 - 646 463 (EMPRESA NACIONAL DEL ALUMINIO, S.A.) * Ansprüche; Beispiele *	1,2,4	
A	EP - A1 - 0 097 759 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES) * Ansprüche *	1	
A	US - A - 4 066 516 (T. SATO) * Spalte 3; Ansprüche *	1,2	C 25 D B 41 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 11-11-1986	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			