

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87810159.1

51 Int. Cl.³: **C 25 D 11/22**
C 25 D 3/32

22 Anmeldetag: 19.03.87

30 Priorität: 25.03.86 CH 1223/86

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.87 Patentblatt 87/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **SANDOZ AG**
Lichtstrasse 35
CH-4002 Basel(CH)

71 Anmelder: **SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG**
CH-3965 Chippis(CH)

72 Erfinder: **Paulet, Jean-François**
Grabenstrasse 39
CH-8225 Siblingen(CH)

72 Erfinder: **Boetsch, Bruno**
Sennereistrasse 82
CH-8200 Schaffhausen(CH)

72 Erfinder: **Schneeberger, Fritz**
Plattenhalde 15
CH-8200 Schaffhausen(CH)

72 Erfinder: **Tscheulin, Günther**
Hauptstrasse 26
CH-5262 Frick(CH)

72 Erfinder: **Bohler, Hans**
Tannenweg 9
CH-4310 Rheinfelden(CH)

54 **Saurer zinn-(II)-haltiger Elektrolyt.**

57 Bei sauren Sn(II)-haltigen Elektrolyten zum Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder zum Galvanisieren wird das Sn(II) aufoxidiert. Zugabe von Substanzen zum Elektrolyten, sogenannten Stabilisatoren, kann die Oxidation mehr oder weniger verhindern, d.h. Sn(II) kann mehr oder weniger stabilisiert werden.

Ferner ist die Wirksamkeit des Stabilisators ausschlaggebend für die Güte der Niederschläge bzw. der Einfärbung der Eloxalschicht. Es ist bekannt, dass sich bei Anwesenheit von Sn(IV) in erheblichen Mengen neben Sn(II) infolge unzureichender Stabilisierung des Sn(II) die Güte der Oberflächenbehandlung verschlechtert.

Ein saurer Sn(II)-haltiger Elektrolyt mit einem Zusatz von mindestens einem löslichen Diphenylamin oder substituierten Diphenylaminderivat stabilisiert das Sn(II) und ergibt fehlerfreie Färbungen.

EP 0 241 415 A1

Saurer Zinn-(II-haltiger Elektrolyt

Die Erfindung betrifft die Stabilisierung von sauren Sn (II)-haltigen Elektrolyten, die zum Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder zum Galvanisieren eingesetzt werden.

Sowohl beim Galvanisieren als auch beim Färben von anodisch aufgetragenen Aluminiumoxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen werden in sauren Lösungen Sn(II)-Salze z.B. in Form von Sulfat-, Fluorborat- oder Chloridlösungen verwendet.

Es ist bekannt, dass praktisch nur das saure Sulfatbad einfache Sn(II)-Ionen enthält. Bei allen anderen Elektrolyten ist das Zinn mindestens teilweise komplex gebunden.

Eine Schwierigkeit beim Galvanisieren bzw. beim Einfärben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen in sauren Lösungen besteht darin, dass das Sn(II) während des Arbeitsprozesses zu Sn(IV) aufoxidiert wird. Durch Zugabe von Substanzen zum Elektrolyten, sogenannten Stabilisatoren, kann die Oxidation mehr oder weniger verhindert werden, d.h. Sn(II) kann mehr oder weniger stabilisiert werden.

Die Wirksamkeit des Stabilisators ist ausschlaggebend für die Güte der Niederschläge bzw. der Einfärbung der Eloxalschicht. Es ist allgemein bekannt, dass sich bei Anwesenheit beider Ionenarten Sn(II) und Sn(IV) durch unzureichende Stabilisierung des Sn(II) in erheblichen Mengen die Güte

der Oberflächenbehandlung verschlechtert. Es ist also danach zu trachten, das Zinn in sauren Lösungen als Sn(II) zu erhalten.

Bei sauren Elektrolyten sind auch organische aromatische Verbindungen als Stabilisatoren bekannt, die Aminogruppen enthalten z.B. Aminophenol, Dimethylanilin.

Diese Verbindungen haben einen stabilisierenden Effekt für Sn(II). Sie können es jedoch nicht verhindern, dass ein Teil des Sn(II) zu Sn(IV) oxidiert wird. Dadurch wird besonders die Qualität der Färbung von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen beeinflusst. Bei unzureichender Stabilisierung von Sn(II) ist die Farbtiefe von dunklen Farbtönen und die Gleichmässigkeit der Färbung oft mangelhaft. Hierin liegt ein wesentlicher Nachteil der bisher verwendeten Stabilisatoren. Ein idealer Stabilisator wäre einer, der die vollständige Stabilisation des Sn(II)-Ions bewirkt. Tatsächlich ist es aber schwierig, beim Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen Farben wie dunkelbronze oder schwarz bei Verwendung der oben angeführten Zusätze herzustellen. Meist lässt zusätzlich die Streuung des Elektrolyten zu wünschen übrig. Dies macht sich durch hellere und dunklere Färbung der Randzonen bemerkbar. Mit fortgeschrittener Färbezeit der Eloxalschicht - ab etwa 10 Minuten - treten Ueberfärbungen auf und man erhält einen metallischen Belag auf der Oberfläche, was Reinigungsprobleme der gefärbten Oberfläche, Verunreinigung der Verdichtungs-bäder und Korrosionsprobleme nach sich zieht.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen sauren Sn(II)-haltigen Elektrolyt zum Färben von anodisch oxidierten Aluminiumoxidschichten bzw. zum Galvanisieren zu finden, der Substanzen mit besserem stabilisierendem Effekt von Sn(II) als die bisher bekannten enthält und eine bessere Streuung und damit gekoppelt eine bessere Stromverteilung hat.

Erfindungsgemäss wird die gestellte Aufgabe durch einen Elektrolyt gelöst, der sich nach dem Wortlaut des Anspruchs 1 auszeichnet. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind gekennzeichnet durch die Merkmale der Ansprüche 2 bis 5. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung gemäss Anspruch 6, das Verfahren zum Färben gemäss Ansprüche 7 bis 9 und die gefärbten Aluminiumgegenstände gemäss Anspruch 10.

Beim Einsatz von Verbindungen aus der erfindungsgemäss genannten Gruppe in Elektrolysebädern treten überraschenderweise während des Färbeprozesses von anodisch oxidierten Aluminiumschichten Fehler der Ueberfärbung bei fortgeschrittener Färbezeit nicht mehr auf. Der Mangel der oft unvorteilhaften Erhaltung des dunklen Farbtons und die Ungleichmässigkeit der Färbung, die beim Färben der Schichten in Anwesenheit der bisher üblichen und anfangs genannten Stabilisatoren immer wieder auftraten sind durch die erfindungsgemässen Zusätze wesentlich verbessert oder ganz verhindert worden. Die ausgezeichneten Färbereigenschaften be-

treffen nicht nur die hellen Farbtöne, sondern ganz besonders auch die dunklen, die gerade bis anhin sehr schwer sowohl bezüglich Farbtiefe als auch Gleichmässigkeit der Färbung zu erreichen waren.

Von besonderer Ueberraschung ist es, dass diese Verbindungen bereits in sehr kleinen Konzentrationen hochwirksam sind. So bewirkt schon ein Zusatz von 20 ppm einen erheblichen Stabilisierungseffekt.

Gesamthalt wurde somit festgestellt, dass die eingangs erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren für saure Sn(II)-haltige Elektrolyten zum Färben von anodisch oxidierten Aluminiumschichten oder zum Galvanisieren in den erfindungsgemässen Elektrolyten nicht oder nur in nicht störendem und damit vernachlässigbarem Masse auftraten.

In der Formel I des Anspruchs 2 sind die Gruppen R_1 bis R_{10} bevorzugt H, $-NH_2$, $-COOM$ oder $-SO_3M$ und ist R_{11} bevorzugt Wasserstoff oder eine Gruppe (a), worin n eine Zahl von 1-5 bedeutet.

Aus der erfindungsgemäss beschriebenen Verbindungsgruppe sind die folgenden Substanzen und deren Mischungen als Zusatz besonders vorteilhaft:

2-Amino-diphenylamin

4-Amino-diphenylamin

4-Amino-diphenylamin-2-carbonsäure

Diphenylamin-4-sulfonsäure
2-Amino-diphenylamin-4-sulfonsäure
4-Amino-diphenylamin-2-sulfonsäure
4,4'-Diamino-diphenylamin-2-sulfonsäure
4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure
1-Amino-2,4-di(phenylamino)benzol-5-sulfonsäure und
Diphenylamin-4,4'-disulfonsäure, vorzugsweise deren
Mischungen mit der Diphenylamin-4-sulfonsäure.

Damit die Vorteile des erfindungsgemässen Elektrolyten gegenüber den bisher benutzten vollkommen erkannt werden, müssen alle Faktoren - Stabilisierungswirkung des Sn(II), Streuung / Stromverteilung, Färbewirkung - selbstverständlich gemeinsam beurteilt werden.

Um hier den hervorragenden Effekt der Stabilisierung und die damit verbundenen besseren Färbereigenschaften von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen in sauren Lösungen zu zeigen, werden die folgenden zwei Versuchsreihen und Färbeversuche angeführt. Zweck dieser Vergleichsversuche ist, mit einem Schnelltest unter Begasung mit reinem Sauerstoff die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemässen Zusätze zu zeigen.

Versuchsreihe 1

Es wurde ein wässriger Elektrolyt hergestellt, bestehend aus H_2SO_4 , 10 g/l, und SnSO_4 , 20 g/l. Unter diesen Bedingungen liegt Zinn anfangs als $\text{Sn}(\text{II})$ vor. Der Elektrolyt wurde auf 7 Gefässe von gleicher geometrischer Form aufgeteilt. In jedem Gefäss befand sich 1 Liter Elektrolyt.

Bad 1: ohne Zusatz

Die anderen Bäder enthielten folgende Zusätze:

Bad 2: Paraphenolsulfonsäure, 20 g/l, bisher üblicherweise verwendeter Zusatz

Bad 3: N,N-Dimethylanilin, 100 mg/l, bekannter Zusatz

Bad 4: Diphenylamin, 100 mg/l

Bad 5: Diphenylamin-4-sulfonsäure 100 mg/l

Bad 6: 2-Amino-diphenylamin-4-sulfonsäure 100 mg/l

Bad 7: 4-Amino-diphenylamin-2-carbonsäure 100 mg/l

In allen Bädern war der pH-Wert gleich 1; die Bäder befanden sich auf Raumtemperatur und wurden mit einem Magnetrührer ständig bewegt. Jedes Bad wurde durch eine Glasfritte mit 200 cm^3 reinem Sauerstoff pro Minute begast und alle halbe Stunde der Gehalt an $\text{Sn}(\text{II})$ analysiert. Die Ergebnisse sind in Figur 1 wiedergegeben (Ordinate: Verlust an Sn^{II} in g/L; Abszisse: Zeit in Stunden).

Versuchsreihe 2

Es wurde die gleiche Stammlösung wie in Versuchsreihe 1 hergestellt und ebenfalls in gleiche Gefässe wie bei Versuchsreihe 1 je 1 Liter Elektrolyt gegeben. In allen Bädern war der pH-Wert gleich 1; die Bäder befanden sich auf Raumtemperatur und wurden mit einem Magnetrührer ständig bewegt.

Das Bad 8 entsprach dem Bad 1 der Versuchsreihe 1 und enthielt keinen Zusatz. Die folgenden drei Bäder enthielten alle Diphenylamin-4-sulfonsäure und zwar

Bad 9: 20 mg/l

Bad 10: 100 mg/l

Bad 11: 200 mg/l

Bad 10 entspricht somit Bad 5 der Versuchsreihe 1.

Wie auch in Versuchsreihe 1 wurde jedes Bad mit 200 cm³ reinem Sauerstoff pro Minute durch eine Glasfritte begast und alle halbe Stunde der Sn(II)-Gehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Figur 2 dargestellt (Ordinate: Verlust an Sn^{II} in g/L; Abszisse: Zeit in Stunden).

Aus den Figuren ist ersichtlich, dass ohne Zusatz schon nach relativ kurzer Zeit ein grosser Anteil des Sn(II) in Sn(IV) übergegangen ist. Ferner ist zu sehen, dass der stabilisierende Effekt sowohl von der Zusatzsubstanz als auch von der Zusatzmenge abhängig ist. Trotz viel grösserer zugegebener Menge wirkt der bekannte Zusatz Paraphenolsulfonsäure ebenso wie der bekannte Zusatz N,N-Dimethylanilin

wesentlich schlechter als Stabilisator von (SnII) als die verwendeten erfindungsgemässen Zusätze.

Färbeversuche

Mit den Elektrolyten, wie sie in den Versuchsreihen 1 und 2 angegeben sind, die den erfindungsgemäss neuen Zusätzen enthalten, wurden in 60 Liter-Bädern Färbeversuche von anodisch oxidierten Aluminiumschichten durchgeführt. Die Spannung betrug in allen Fällen 15 V, die Behandlungszeit variierte zwischen 1 und 12 Minuten. Die Musterplatten bestanden aus PERALUMAN-100 (halbhart) und hatten die Masse 200 x 300 x 1,5 mm. Sie wurden nach dem normalen Gleichstrom/ H_2SO_4 -Verfahren anodisiert. Die Schichtdicke betrug 20 μm .

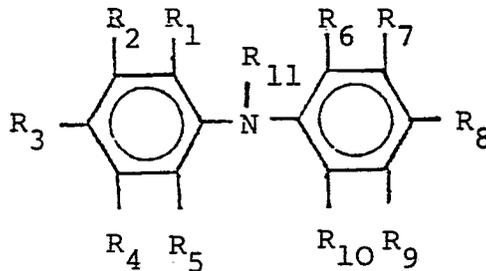
In allen Fällen, wo eine erfindungsgemässe stabilisierende Verbindung eingesetzt wurde, wurde eine vollkommene regelmässige Bronzefärbung erzielt, die frei von Randverfärbungen war. Bei den bisher gebräuchlichen Zusätzen treten gerade beim Bronzefarnton häufig Kanteneffekte, bedingt durch schlechte Streuung des Elektrolyten, auf. D.h., bei dem erfindungsgemässen Sn(II)-haltigen Elektrolyten, der die neuen Zusätze enthält, ist die Streuung besser als bei den für diesen Zweck bisher gebrauchten Elektrolyten. Die Folge ist eine bessere Stromverteilung und damit verbunden eine regelmässigerere Einfärbung der anodisch oxidierten Schicht.

Als sinnvolle obere Grenze, ohne sich dabei festlegen zu wollen, wurden Mengen von 1 g der erfindungsgemässen Zusätze pro Liter Elektrolyt gefunden; entsprechend als sinnvolle untere Grenze etwa 20 mg. Dabei stört eine Mischung

bzw. Kombination der verschiedenen Zusätze nicht. Darüber hinausgehende Zusatzmengen zeigen praktisch keine besondere Wirkung mehr. Als vorteilhaft haben sich Mengen von 20 bis 500 mg/l, vorzugsweise 100 bis 200 mg/l, Elektrolyt erwiesen.

PATENTANSPRUECHE

1. Saurer Sn(II)-haltiger Elektrolyt zum Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder zum Galvanisieren von Metalloberflächen allgemein, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz von mindestens einem in saurem Medium löslichen Diphenylamin und/oder substituierten Diphenylamin-derivat enthält.
2. Saurer Sn(II)-haltiger Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz von mindestens einem Diphenylamin und/oder substituierten Diphenylamin-derivat der Formel I



oder eine Mischung solcher Verbindungen enthält, wobei R_1 bis R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen (höchstens einmal in jedem Ring), Nitro (höchstens einmal in jedem Ring), $-\text{COOM}$ (höchstens zwei in jedem Ring), $-\text{SO}_3\text{M}$ (höchstens zwei in jedem Ring), C_{1-4} Alkyl, $-\text{NH}_2$ (höchstens zwei in jedem Ring) oder Phenylamino (höchstens einmal in jedem Ring) sein können, R_{11} für

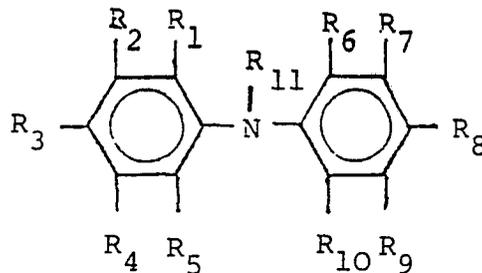
Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, Hydroxy- C_{1-4} alkyl, Phenyl oder eine Gruppe $-(B-O)_n-R_{12}$ (a) steht, wobei jedes B, unabhängig voneinander, für $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$ oder $-C_4H_8-$, n für eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 5, und R_{12} für Wasserstoff, $-SO_3M$ oder $-CH_2COOM$ steht, und M Wasserstoff oder das Aequivalent eines Kations bedeutet.

3. Saurer Sn(II)-haltiger Elektrolyt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz von Diphenylamin-4-sulfonsäure oder eines Gemisches dieser Verbindung mit Diphenylamin-4,4'-disulfonsäure enthält.
4. Saurer Sn(II)-haltiger Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt den Zusatz einzeln oder in Kombination in einer Menge von 20 mg bis 1 g pro Liter Elektrolyt enthält.
5. Saurer Sn(II)-haltiger Elektrolyt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz in einer Menge von 20 bis 500 mg pro Liter Elektrolyt enthält.
6. Verwendung einer Verbindung mit der Formel I gemäß Anspruch 2 als Stabilisator für einen sauren Sn(II)-haltigen Elektrolyt zum Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder zum Galvanisieren von Metalloberflächen allgemein.

7. Verfahren zum Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen sauren Sn(II)-haltigen Elektrolyt gemäss Anspruch 1 einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz von Diphenylamin-4-sulfonsäure oder eines Gemisches dieser Verbindung mit Diphenylamin-4,4'-disulfonsäure enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz in einer Menge von 20 mg bis 1 g, vorzugsweise 20 bis 500 mg pro Liter Elektrolyt enthält.
10. Anodisch erzeugte Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die nach einem Verfahren gemäss Ansprüche 7, 8 oder 9 gefärbt wurden.

PATENTANSPRUECHE für Osterreich und Spanien

1. Verfahren zum Färben von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder zum Galvanisieren von Metalloberflächen allgemein, dadurch gekennzeichnet, dass man einen sauren Sn(II)-haltigen Elektrolyt einsetzt, welcher einen Zusatz von mindestens einem in saurem Medium löslichen Diphenylamin und/oder substituierten Diphenylaminderivat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz von mindestens einem Diphenylamin und/oder substituierten Diphenylaminderivat der Formel I



oder eine Mischung solcher Verbindungen enthält, wobei R_1 bis R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen (höchstens einmal in jedem Ring), Nitro (höchstens einmal in jedem Ring), $-\text{COOM}$ (höchstens zwei in jedem Ring), $-\text{SO}_3\text{M}$ (höchstens zwei in jedem Ring), C_{1-4} Alkyl, $-\text{NH}_2$ (höchstens zwei in jedem Ring) oder Phenylamino (höchstens einmal in jedem Ring) sein können, R_{11} für

Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, Hydroxy- C_{1-4} alkyl, Phenyl oder eine Gruppe $-(B-O)_n-R_{12}$ (a) steht, wobei jedes B, unabhängig voneinander, für $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$ oder $-C_4H_8-$, n für eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 5, und R_{12} für Wasserstoff, $-SO_3M$ oder $-CH_2COOM$ steht, und M Wasserstoff oder das Äquivalent eines Kations bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz von Diphenylamin-4-sulfonsäure oder eines Gemisches dieser Verbindung mit Diphenylamin-4,4'-disulfonsäure enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt den Zusatz einzeln oder in Kombination in einer Menge von 20 mg bis 1 g pro Liter Elektrolyt enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Zusatz in einer Menge von 20 bis 500 mg pro Liter Elektrolyt enthält.
6. Anodisch erzeugte Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die nach einem Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 5 gefärbt wurden.

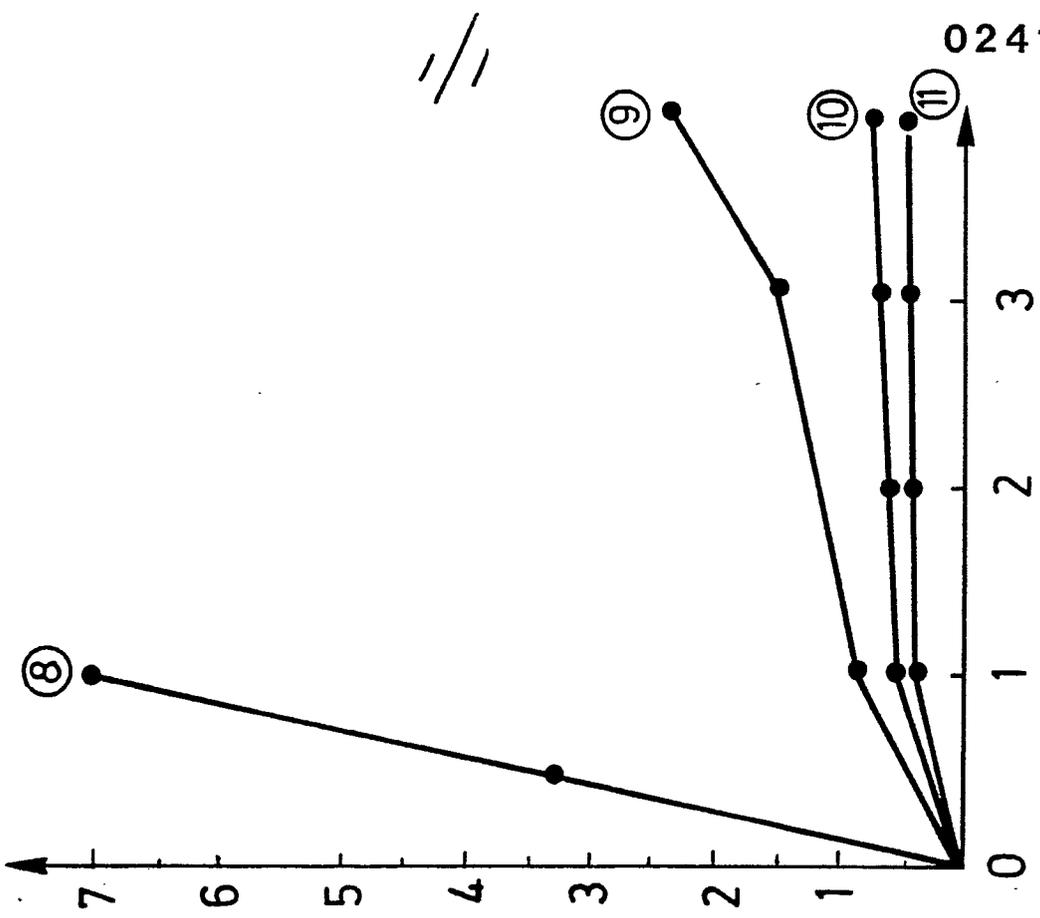


Fig. 2

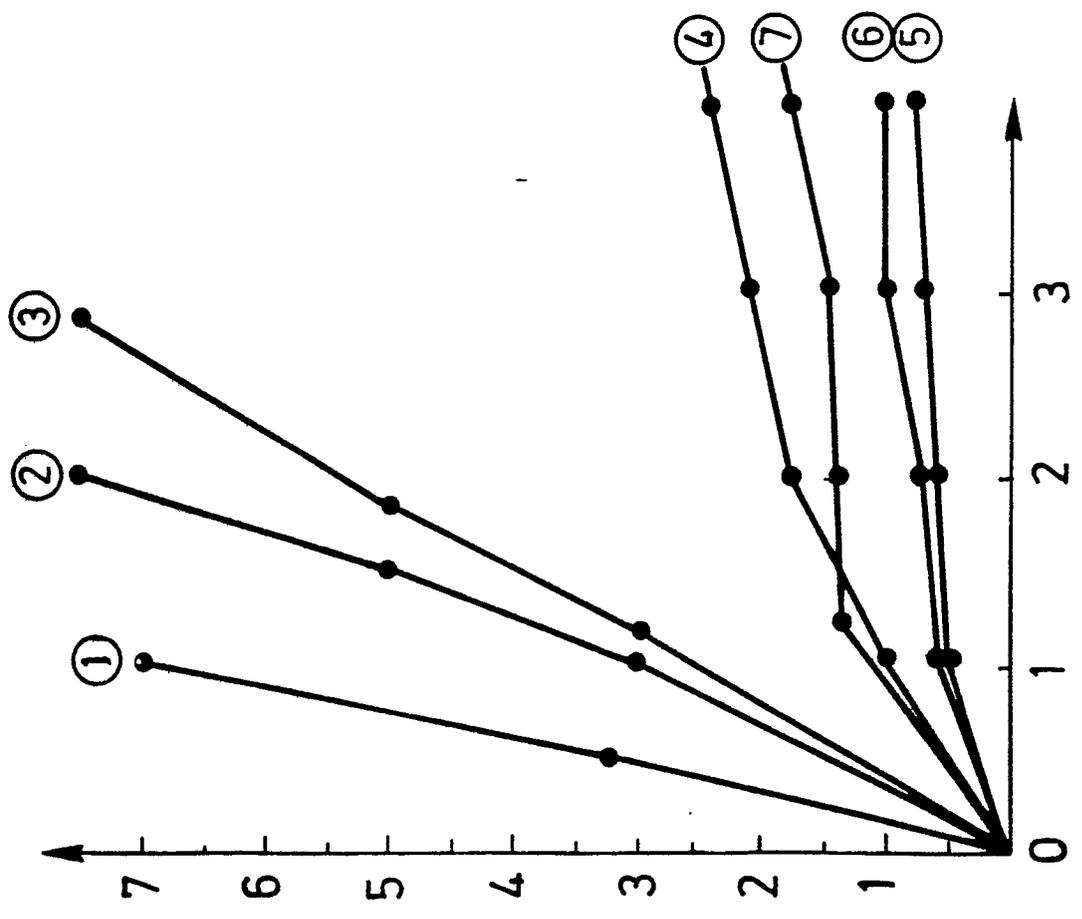


Fig. 1

//



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	GB-A-1 089 479 (MONSANTO) * Insgesamt *	1, 2, 4, 5	C 25 D 11/22 C 25 D 3/32
X	FR-A-2 095 375 (CIBA-GEIGY) * Insgesamt *	1, 2, 4, 5	
A	US-A-4 073 701 (BETHLEHEM STEEL)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 11/22 C 25 D 3/32 C 07 C 143/58
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-06-1987	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			