

9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 355 390
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89113100.5**

51

Int. Cl.4: **C25D 11/24**

22

Anmeldetag: **17.07.89**

30

Priorität: **25.07.88 DE 3825213**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

54

Benannte Vertragsstaaten:
ES

71

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72

Erfinder: **de Riese Meyer, Loert, Dr.**
Kölner Landstrasse 278
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Brodalla, Dieter, Dr.**
Corellistrasse 105
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Buchmeier, Willi, Dr.**
Landsberger Strasse 26
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Schröder, Christine**
Hermann-von-Endt-Strasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

54

Verfahren zur adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen.

57

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen mit organischen, anionischen Farbstoffen in wässriger Lösung. Dem Färbebad werden wasserlösliche Erdalkalimetallsalze in einer Menge zugesetzt, die geeignet ist, die Konzentration an gelösten Sulfationen in dem Färbebad auf weniger als 0,1 g/l einzustellen. Eine Alternative besteht darin, die organischen anionischen Farbstoffe in Form ihrer Erdalkalimetallsalze im Färbebad einzusetzen.

Durch das Verfahren wird die Sulfatempfindlichkeit der adsorptiven Färbung mit organischen, anionischen Farbstoffen reduziert.

EP 0 355 390 A1

Verfahren zur adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen von Aluminium und oder Aluminiumlegierungen mit organischen, anionischen Farbstoffen in wäßriger Lösung.

Zur Erhöhung des Korrosionsschutzes wird üblicherweise in der Praxis die Oberfläche von Aluminium und oder Aluminiumlegierungen durch anodische Oxidation mit einer ca. 20 µm dicken porigen Oxidschicht versehen, die zur Erzielung dekorativer Wirkungen auf verschiedenen Wegen eingefärbt werden kann.

Bei den allgemein bekannten Verfahren zur Einfärbung von Oberflächen von Aluminium und oder Aluminiumlegierungen unterscheidet man nach Wernick, Pinner, Zurbrügg, Weiner "Die Oberflächenbehandlung von Aluminium", 2. Auflage, Leuze-Verlag, Saulgau/Württemberg (1977), Seiten 296 - 319, 354 - 374, Die Farbanodisierung (Integralverfahren), die elektrolytische und die adsorptive Färbung.

Unter adsorptiven Färbeverfahren faßt man üblicherweise Färbetechniken zusammen, bei denen organische Farbstoffe oder anorganische Pigmente durch einfaches oder mehrfaches Tauchen in wäßrige oder nicht wäßrige Färbelösungen in die Poren der anodisch erzeugten Oxidschicht eindringen, bzw. darin durch chemische Reaktion gebildet werden.

Es ist bekannt, durch Tauchen in $\text{FeNH}_4\text{-(C}_2\text{O}_4)_2$ -Lösungen oder durch wechselweises Tauchen in Lösungen von verschiedenen anderen Übergangsmetallsalzen Fällungsreaktionen innerhalb der Oxidschicht durchzuführen. Derartige anorganische Pigmente weisen eine große Lichtechtheit auf, jedoch ist die Farbenvielfalt begrenzt.

Mit organischen Adsorptivfarbstoffen lassen sich dagegen auf einfache Weise bunte und auch schwarze Oxidschichten erzeugen. Eine Vielzahl der bekannten Farbstoffe sind jedoch nicht hinreichend lichtbeständig, so daß sie für eine Außenanwendung nur bedingt geeignet sind.

Die vorhergehende Anodisierung, d.h. der Aufbau der anodisch erzeugten Oxidschicht erfolgt im allgemeinen nach dem sogenannten GS-Verfahren. Hierbei wird in einer 150-200 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung ein Aluminium-Werkstück bei einer Temperatur von 18 - 20 °C und einer Gleichspannung von etwa 15 bis 18 V anodisiert. Die Anodisierungszeiten betragen etwa 3 min/µm Schichtaufbau. Während der Anodisierung wird üblicherweise Luft in einer Menge von 8 m³/m²h zur Umwälzung und Kühlung eingesetzt.

Die eigentliche Färbung erfolgt anschließend durch Eintauchen des anodisch oxidierten Werk-

stückes in eine entsprechende Farbstofflösung bei meist erhöhten Temperaturen.

Anschließend werden üblicherweise die anodisch erzeugten Oxidschichten bei Temperaturen im Bereich von 95 bis 100 °C in wäßriger Lösung verdichtet.

Die Anreicherung von Sulfationen im Färbebad ist technisch unvermeidbar, da die poröse Oxidschicht im Schwefelsäure elektrolyt erzeugt wird und Sulfationen durch Diffusion bei der anschließenden Färbung in die Farbstofflösung gelangen. Dadurch kommt es bei längeren Standzeiten der Färbebäder zu einer Konkurrenzadsorption zwischen Sulfationen und anionischen Farbstoffmolekülen, wodurch das Färbeverhalten des Bades ständig verschlechtert wird.

Aus Tscheulin: Galvanotechnik, 77 (1987), S. 3549 - 3553, ist unter anderem die organisch-chemische Adsorptionsfärbung mit Farbstoffen bekannt. Zum Färben werden überwiegend anionische Farbstoffe eingesetzt. Die Adsorption anionischer Farbstoffe beruht in der Hauptsache auf dem Austausch der Bisulfate der Aluminiumoxidoberfläche gegen Farbstoffanionen. Daher beschreibt der Autor, daß zum Färben von Aluminiumoxid vor allem stark saure, vorzugsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Farbstoffe geeignet sind.

Es wird hier beschrieben, daß beispielsweise Natriumsulfat nach dem Färben den Farbstoff aus unverdichteten Schichten wieder entfernen kann. Der Grund liegt eben darin, daß ein Teil des adsorbierten Farbstoffes nur durch Ionenaustausch gebunden ist und schon durch heißes Wasser teilweise wieder entfernt werden kann (Ausbluten des Farbstoffes). In Gegenwart von freien Sulfationen bei dem anschließenden Verdichtungsverfahren kommt es dann zu der oben erwähnten Konkurrenzadsorption und der Farbstoff wird dann nicht wieder adsorbiert. Daher wird vorgeschlagen, die Färbung mit Farbstoffen, welche Phosphatgruppen enthalten, bevorzugt einzusetzen.

Das Problem der Verschlechterung der Färbebäder ist auch schon 1977 von Wernick et al., loc. cit., S. 361 indirekt erkannt, als hier festgestellt wird, daß kein Elektrolyt in Spalten, Vertiefungen und dergleichen vor dem Eintauchen ins Färbebad auf dem Al-Werkstück zurückbleiben darf. Eine Ursache oder gar Lösung des Problems wird nicht erkannt.

Allgemein ist festzustellen, daß zur Lösung des Problems im Stand der Technik lediglich Versuche zur Modifikation der Farbstoffe selbst unternommen wurden, die jedoch in der Regel zu einer erheblichen Verteuerung des Färbeprozesses führen.

Ein gleichgelagertes Problem, nämlich das Ausbluten der Färbung beim nachfolgenden Verdichten, wird auch in Wernick et al., loc. cit., S. 361, beschrieben. Als Maßnahme, das Ausbluten der Färbung beim nachfolgenden Verdichten zu verhindern, wird vorgeschlagen, das bereits gefärbte Werkstück vor dem Verdichten in eine 20 %-ige Bariumchloridlösung zu tauchen.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zur adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen von Aluminium und Aluminiumlegierungen mit organischen anionischen Farbstoffen in wäßriger Lösung zur Verfügung zu stellen, wobei insbesondere auf einen Zwischenschritt zwischen der adsorptiven Färbung und dem Verdichtungsverfahren verzichtet werden kann.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Standzeit der zur adsorptiven Färbung verwendeten Färbebäder zu verlängern.

Es wurde hierbei überraschenderweise gefunden, daß der Zusatz von wasserlöslichen Erdalkalimetallsalzen in einer Menge, die geeignet ist, gelöstes Sulfat in dem Färbegrad in Form schwer löslicher Erdalkalimetallsalze zu binden, geeignet ist, die Standzeit der Färbebäder zu verbessern.

Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens die Färbebäder gegen die Eintragung von Sulfationen aus der Schwefelsäureanodisierung weitgehend unempfindlich waren.

Die obengenannten Aufgaben werden gelöst mit einem Verfahren zur adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen mit organischen anionischen Farbstoffen in wäßriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbegrad wasserlösliche Erdalkalimetallsalze in einer Menge zusetzt, die geeignet ist, die Konzentration an gelösten Sulfationen in dem Färbegrad auf weniger oder gleich 0,1 g/l einzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die sich bei der erfindungsgemäßen adsorptiven Färbung bildenden Erdalkalimetallsulfate die adsorptive Färbung nicht negativ beeinflussen. Auch eine hohe Konzentration von wasserlöslichem Erdalkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsulfatanteil im Färbegrad stört die Gleichmäßigkeit der adsorptiven Färbung in keiner Weise.

Bei überstöchiometrischer Zugabe von Erdalkalimetallsalzen zeigte sich darüberhinaus eine Depotwirkung, die es erlaubt, beim Nachschärfen der Färbebäder auf die weitere Zugabe von wasserlöslichen Erdalkalimetallsalzen solange zu verzichten, bis die Sulfationskonzentration die kritische Grenze von 0,1 g/l erreicht hat. Solange demnach im Färbegrad wasserlösliche Erdalkalimetallionen, insbe-

sondere Bariumionen qualitativ nachweisbar sind, ist es in der Regel nicht erforderlich, weitere Erdalkalimetallsalze zuzugeben. Der Nachweis von freien Erdalkalimetallionen in dem Färbegrad geschieht nach üblichen bekannten Verfahren, vorzugsweise unter Ausfällung als Erdalkalimetallsulfat. Im Falle des positiven Nachweises von freien Erdalkalimetallionen im Färbegrad ist selbstverständlich die Konzentration an freiem Sulfation ebenfalls deutlich geringer als 0,1 g/l. Eine Nachschärfung des Färbegrades mit wasserlöslichen Erdalkalimetallsalzen erfolgt üblicherweise dann, wenn freie Erdalkalimetallionen in dem Färbegrad nicht mehr nachgewiesen werden können.

Besondere Bedeutung erlangt das erfindungsgemäße Verfahren auch bei kontinuierlichen Sprühverfahren zur adsorptiven Einfärbung mit organischen, anionischen Farbstoffen in wäßriger Lösung, da die Färbebäder kontinuierlich zurückgeführt werden und immer neues Sulfat eingetragen wird.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung besteht in der Verwendung der Erdalkalimetallsalze der organischen, anionischen Farbstoffe. In der Regel ist die ausschließliche Verwendung von Erdalkalimetallsalzen der organischen, anionischen Farbstoffe nicht ausreichend, die Konzentration von Sulfationen auf weniger oder gleich 0,1 g/l einzustellen. Zum Nachschärfen der Färbebäder ist es jedoch in vielen Fällen durchaus ausreichend, die Bariumsalze der Farbstoffe direkt einzusetzen, ohne daß es einer weiteren Zugabe von wasserlöslichen Erdalkalimetallsalzen bedarf.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man als organische anionische Farbstoffe und/oder deren Erdalkalimetallsalze Mono-, Bis-, Polyazofarbstoffe, metallkomplexe Azofarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Chinophthalonfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Xanthefarbstoffe, Nitro-, Nitrosifarbstoffe, Di-, Triphenylmethanfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder deren Gemische einsetzt.

Allen obengenannten Farbstoffen ist bei der adsorptiven Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen eine mehr oder weniger starke Sulfatempfindlichkeit inherent, die durch eingetragene Sulfationen aus dem vorangegangenen Schritt des Aufbaus der anodischen Oxidschicht der Oberfläche hervorgeht. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die Konkurrenzadsorption zwischen Farbstoffmolekül und Sulfation in Richtung des Farbstoffmoleküls zu verbessern.

Insbesondere zeigen Xanthefarbstoffe eine starke Empfindlichkeit gegen die Anwesenheit von Sulfationen im Färbegrad.

Im Rahmen der Untersuchungen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß bei den Farb-

stoffen die Grenzwerte für die Sulfatempfindlichkeit in der Größenordnung von 0,1 g/l liegen. Erfindungsgemäß bedeutet dies, daß bei Konzentrationen von mehr als 0,1 g/l eine für die technische Anwendung nicht genügende Färbung der anodisch erzeugten Oberfläche erfolgt. Es wird angenommen, daß diese Sulfatempfindlichkeit bisher einer großen Verbreitung der adsorptiven Färbung mit Xanthenfarbstoffen im Wege stand.

Demgemäß besteht eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß Xanthenfarbstoffe ausgewählt sind aus Fluorescein, Eosin, 2,7-Dichlorfluorescein, Eosinscharlach, 4,5,6,7-Tetrachlorfluorescein, Cyanosin, Calcein, 4-Aminofluorescein, 4,5-Diodfluorescein, 4,5-Dibromfluorescein, 5-Aminofluorescein, Methyleosin und/oder Erythrosin bzw. deren Erdalkalimetallsalzen.

Damit ein Farbstoff als Farbstoff für die Einfärbung von Aluminiumoxidischichten geeignet ist, muß er die folgenden Kriterien erfüllen:

- a) Gute Aufnahme des Farbstoffes in die Oberfläche des Aluminiums
- b) hohes Färbevermögen für anodisch erzeugtes Aluminium,
- c) hohe Eindringtiefe in die Poren der Oxidschicht und
- d) gute Lichtbeständigkeit gegenüber ultravioletter Strahlung.

Obwohl prinzipiell alle Erdalkalimetallsalze der obengenannten Farbstoffe eingesetzt werden können, ist es meistens erforderlich, zusätzliche Erdalkalimetallsalze einzusetzen, die ein besonders geringes Löslichkeitsprodukt bei der Ausbildung von Erdalkalimetallsulfaten aufweisen. Prinzipiell ist jedoch das Verfahren zur adsorptiven Färbung dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad wasserlösliche Calcium-, Strontium- und/oder Barium-Salze zusetzt oder die Farbstoffe in Form ihrer Calcium-, Strontium- und/oder Barium-Salze zusammen mit weiteren wasserlöslichen Erdalkalimetallsalzen einsetzt. Die Verwendung von den entsprechenden Calcium-Salzen ist dann weniger bevorzugt, wenn eine außerordentlich hohe Sulfatempfindlichkeit der einzusetzenden Farbstoffe festgestellt wurde. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von wasserlöslichen Bariumsalzen aufgrund des Löslichkeitsproduktes von Bariumsulfat.

Demgemäß ist eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad Calcium-Salze zusetzt. Diese werden insbesondere bei weniger sulfatempfindlichen Farbstoffen eingesetzt.

Aufgrund des außerordentlich geringen Löslichkeitsproduktes von Bariumsulfat gegenüber Strontiumsulfat und Calciumsulfat kann die einzusetzende Menge an Barium-Salze gegebenenfalls äußerst gering eingestellt werden. Die Mindestmenge ist

jedoch so einzustellen, daß die Konzentration an freien Sulfationen im Färbebad weniger als 0,1 g/l beträgt.

Die Obergrenze der einzusetzenden Erdalkalimetallsalze wird praktisch durch die Löslichkeit dieser Salze im Färbebad bestimmt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist weniger bevorzugt, daß die Erdalkalimetallsalze in Konzentrationen eingesetzt werden, bei der die Erdalkalimetallsalze nicht in Lösung gehen. Vielmehr ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchaus möglich, auch die Erdalkalimetallsalze der organischen, anionischen Farbstoffe mit den entsprechenden organischen Anionenfarbstoffen selbst derart zu verschneiden, daß die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst wird. Dies gelingt insbesondere dann, wenn der Gehalt an Erdalkalimetallsalz des Farbstoffes in dem Gemisch aus Erdalkalimetallsalz des organischen anionischen Farbstoffes und des freien organischen anionischen Farbstoffes ausreichend ist, gelöstes Sulfat in dem Färbebad quantitativ in Form schwer löslicher Erdalkalimetallsulfate zu binden.

Durch einen Überschuß an freien Erdalkalimetallionen im Färbebad wird eine Depotwirkung erreicht. Größere Mengen an freien Erdalkalimetallionen stören das Färbeverfahren ebensowenig wie die ausgefallenen Erdalkalimetallsulfate.

Als zuzusetzende Erdalkalimetallsalze kommen praktisch alle wasserlöslichen Erdalkalimetallsalze in Frage. Einsetzbar im Sinne der vorliegenden Erfindung sind hier unter anderem die entsprechenden Erdalkalimetall-Halogenide, -Nitrate, -Nitrite und/oder -Acetate. Bevorzugt werden jedoch die Erdalkalimetall-Nitrate und/oder Acetate eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die organischen anionischen Farbstoffe und/oder deren Erdalkalimetallsalze in einer Menge von 0,05 bis 20 g/l im Färbebad eingesetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man die organischen anionischen Farbstoffe und/oder deren Erdalkalimetallsalze in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l einsetzt. Der pH-Wert der adsorptiven Färbung ist prinzipiell nicht kritisch. Um jedoch die Farbstoffe als Salze in Lösung zu halten, ist es gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt, den pH-Wert im Bereich von 1 bis 8 einzustellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein pH-Wert im Bereich von 3 bis 8 eingestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform die Temperatur während der Färbung im Bereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 70 °C eingestellt.

Nach der erfolgten adsorptiven Färbung werden die Oxidschichten im allgemeinen bekannten

Verdichtungsverfahren unterworfen. Bei diesem Verdichten geht wasserfreies Al_2O_3 in Hydrat über, welches ein größeres Volumen einnimmt und dadurch die Poren verschließt. Durch die nachfolgende Verdichtung wird im wesentlichen ein Auslaugen der Farbe verhindert, gleichzeitig die Lichtechtheit verbessert und auch ganz allgemein die Korrosionsbeständigkeit der Schicht erhöht.

Demgemäß besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß man die gefärbten Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen verdichtet.

Eingeschlossen in den Rahmen der vorliegenden Erfindung ist auch eine Kombination aus elektrolytischem und adsorptivem Färben. Hierbei wird üblicherweise die Oxidschicht zunächst elektrolytisch in einem hell- bis dunkel Bronzeton vorgefärbt und anschließend direkt mit den organischen, anionischen Farbstoffen und/oder deren Erdalkalimetallsalze in einem zweiten Bad überfärbt. Zwei verschiedene, farbgebende, echte Substanzen - abgeschiedenes Metall und Farbstoffmolekül liegen übereinander in der Schicht und beeinträchtigen sich gegenseitig nicht. Die Schichten sind so hart, wie im Falle der elektrolytischen Färbung.

Die Färbungen werden nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Tauchen oder Spritzen durchgeführt.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen erfolgt die Bezeichnung der Aluminiumlegierung gemäß DIN 3315, Werkstoff Nr. 3; verwendet wurde AlMg_1 .

Die Bleche werden in eine wäßrige Lösung, bestehend aus 5 % P_3 -Almeco^R18 (alkalischer Reiniger, enthaltend Borate, Carbonate, Phosphate und nichtionische Tenside) bei einer Temperatur von 70 °C entfettet. Anschließend wurde in einer Langzeitbeize unter Verwendung von 112 g/l gelöstes Aluminium und 80 g/l NaOH unter Verwendung von P_3 -Almeco^R46 (Beizmittel, enthaltend Alkali, Alkohole und Salze anorganischer Säuren) gebeizt. P_3 -Almeco^R46 wurde im Verhältnis 1 : 6 zu NaOH dosiert. Bei 65 °C wurde etwa 15 min. gebeizt.

Anschließend wurde unter Verwendung einer wäßrigen Lösung, enthaltend 5 % P_3 -Almeco^R90 (Dekapiermittel, enthaltend Salze anorganischer Säuren sowie anorganische Säuren), bei Raumtemperatur im Verlauf von 3 min. dekapiert.

Nach jedem Verfahrensschritt wurden die Bleche mit entionisiertem Wasser gründlich gespült.

Die anschließende Anodisierung wurde nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren vorgenommen;

Badzusammensetzung: 200 g/l Schwefelsäure,

10 g/l Aluminium; Lufteinblasung 8 m³/m²h; Temperatur: 20 °C Gleichspannung: 15 V. Die Anodisierungsdauer betrug etwa 3 min pro µm Schichtaufbau; d.h. die Gesamtanodisierungszeiten für die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Oxidschichten von ca. 20 µm lagen bei etwa 45 bis 70 min.

Die Bleche wurde anschließend wie in den nachfolgenden Beispielen beschrieben, gefärbt.

Nach erneutem gründlichen Spülen mit entionisiertem Wasser erfolgte die Verdichtung der gefärbten Oberflächen im Wasserbad bei Temperaturen von etwa 96 bis 98 °C.

Beispiel 1

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 0,5 g/l Fluorescein-Natrium und 6,13 g/l Bariumacetat wurde bei einem pH-Wert von 7,5 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine gelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1a:

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 0,5 g/l Fluorescein-Natrium wurde bei einem pH-Wert von 7,5 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine gelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1b:

Unter Verwendung eines Färbebades enthaltend 0,5 g/l Fluorescein-Natrium und 0,1 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 7,4 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine gelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 1c:

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 0,5 g/l Fluorescein-Natrium und 0,5 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 7,4 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine hellgelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Der Vergleich des Beispiels 1 mit den Vergleichsbeispielen 1a, 1b und 1c zeigt den Einfluß der Sulfatempfindlichkeit bei der Verwendung von fluorescein-Natrium. In der Größenordnung von 0,1 g/l Sulfationen ist noch kein störender Einfluß bemerkbar. Darüberhinaus wird jedoch eine deutlich hellere Färbung erhalten.

Beispiel 2:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 2,0 g/l Eosin gelblich und 6,13 g/l Bariumacetat wurde bei einem pH-Wert von 5,4 im Verlauf von 15 min. Bei einer Temperatur von 60 °C eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2a:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 2 g/l Eosin gelblich wurde bei einem pH-Wert von 5,5 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2b:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 2,0 g/l Eosin gelblich und 0,1 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 5,5 im Verlauf von 15 min. bei einer Temperatur von 60 °C eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2c:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 2 g/l Eosin gelblich und 0,5 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 5,5 im Verlauf von 15 min. Bei einer Temperatur von 60 °C eine hellrot-pink-Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Der Vergleich des Beispiels 2 mit den Vergleichsbeispielen 2a, 2b und 2c belegt die Sulfatempfindlichkeit bei der Färbung mit Eosin gelblich; als Grenzwert für die Höchstmenge an Sulfationen im Färbekbad wird eine Konzentration von weniger als 0,1 g/l angesehen. Weiterhin wurde belegt, daß Bariumionen die Färbung nicht negativ beeinflussen.

Beispiel 3:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 1,0 g/l 2,7-Dichlorfluorescein und 6,27 g/l Bariumnitrat wurde bei einem pH-Wert von 5,6 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine Kupfer-farbene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 3a:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 1,0 g/l 2,7-Dichlorfluorescein wurde bei einem pH-Wert von 5,7 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine kupferfarbene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 3b:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 1,0 g/l 2,7-Dichlorfluorescein und 0,1 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 5,6 im Verlauf von 15 min. bei einer Temperatur von 60 °C eine kupferfarbene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 3c:

Unter Verwendung eines Färbekbades enthaltend 1,0 g/l 2,7-Dichlorfluorescein und 0,5 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 5,7 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine schwach hellkupferfarbene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Der Vergleich des Beispiels 3 mit den Vergleichsbeispielen 3a, 3b und 3c ergibt einen Grenzwert für die maximale Sulfationenkonzentration von weniger als 0,1 g/l Sulfationen. Auch hier zeigt sich, daß Bariumsalze die Färbung nicht negativ beeinflussen.

Beispiel 4:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend 0,5 g/l Fluorescein-Natrium und 79,9 g/l Bariumacetat wurde bei einem pH-Wert von 7,2 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine gelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Beispiel 4a:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthaltend: 0,5 g/l Fluorescein-Natrium, 27,7 g/l Ammoniumsulfat und 79,9 g/l Bariumacetat wurde bei einem pH-Wert von 7,2 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine gelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt. Diese entsprach der Färbung gemäß Beispiel 4.

Beispiel 4b:

Unter Verwendung eines Färbekbades, enthalt-

tend: 0,5 g/l Fluorescein-Natrium, 41,3 g/l Ammoniumsulfat und 79,9 g/l Bariumacetat wurde bei einem pH-Wert von 7,2 Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine gelbgoldene Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt. Die Färbung entsprach der des Beispiels 4.

Vergleichsbeispiel 4:

Unter Verwendung eines Färbebades enthaltend 0,5 g/l Fluorescein-Natrium und 0,7 g/l Ammoniumsulfat wurde bei einem pH-Wert von 7,2 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C keine Färbung des anodisierten Aluminiumbleches erzielt.

Die Beispiele 4, 4a und 4b sowie das Vergleichsbeispiel 4 zeigen insbesondere die Depotwirkung einer großen Erdalkalimetallionenkonzentration. Zudem ist ersichtlich, daß eine große Mengen an freien Erdalkalimetallionen bzw. Erdalkalimetallsalzniederschlag im Färbebad keinen störenden Einfluß hat.

Beispiel 5:

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 5,0 g/l Sanodalrot^{RB} 3LW (Schwermetallkomplex-Azofarbstoff) und 19,4 g/l Bariumacetat wurde bei einem pH-Wert von 5,7 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Beispiel 5a:

Unter Verwendung des Färbebades gemäß Beispiel 5 wurde unter weiterer Verwendung von 5,0 g/l Ammoniumsulfat bei den obengenannten Bedingungen eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Beispiel 5b:

Unter Verwendung eines Färbebades gemäß Beispiel 5a, unter weiterer Verwendung von 5 g/l Ammoniumsulfat wurde bei den obengenannten Bedingungen eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Beispiel 5 c (Vergleichsbeispiel):

Unter Verwendung eines Färbebades gemäß

Beispiel 5 ohne Bariumacetat, unter weiterer Verwendung von 10 g/l Ammoniumsulfat wurde bei den obengenannten Bedingungen eine hellrosa Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt. Es konnte fast kein Farbaufzug beobachtet werden.

Beispiel 5d:

Unter Verwendung eines Färbebades gemäß Beispiel 5c wurde unter weiterer Verwendung von 19,4 g/l Bariumacetat bei den obengenannten Bedingungen eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 5:

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 5 g/l Sanodalrot^{RB} 3LW, wurde bei einem pH-Wert von 5,7 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine rote Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele 5 zeigen in eindrucksvoller Weise die Abhängigkeit der Güte des Farbaufzuges von der Sulfationen-Konzentration. Während im Beispiel 5c die Sulfationen-Konzentration ausreichend ist, um die Konkurrenzadsorption von Sulfationen und Farbstoffmolekül entsprechend zu beeinflussen, kann durch die Nachdosierung von Erdalkalimetallsalz gemäß Beispiel 5d wieder eine ausgezeichnete Färbung beobachtet werden.

Beispiel 6:

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 5 g/l Sanodalblau G^R (Anthrachinonfarbstoff, nicht metallisiert), 12,1 g/l Bariumnitrat und 6,1 g/l (NH₄)₂SO₄ wurde bei einem pH-Wert von 5,5 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine blaue Färbung eines anodisierten Aluminiumbleches hergestellt.

Vergleichsbeispiel 6:

Unter Verwendung eines Färbebades, enthaltend 5 g/l Sanodalblau^R, wurde bei einem pH-Wert von 5,5 im Verlauf von 15 min bei einer Temperatur von 60 °C eine blaue Färbung hergestellt.

Ansprüche

1. Verfahren zur adsorptiven Färbung von ano-

disch erzeugten Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen mit organischen, anionischen Farbstoffen in wäßriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad wasserlösliche Erdalkalimetallsalze in einer Menge zusetzt, die geeignet ist, die Konzentration an gelösten Sulfationen in dem Färbebad auf weniger oder gleich 0,1 g/l einzustellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad wasserlösliche Erdalkalimetallsalze in einer Menge zusetzt, die geeignet ist, anschließend gelöstes Erdalkalimetallion im Färbebad nachzuweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Färbebad wasserlösliche Erdalkalimetallsalze von organischen, anionischen Farbstoffen einsetzt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische anionische Farbstoffe und/oder deren Erdalkalimetallsalze Mono-, Bis-, Polyazofarbstoffe, metallkomplexe Azofarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Chinophtalonfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Nitro-, Nitrosifarbstoffe, Di-, Triphenylmethanfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder deren Gemische einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Xanthenfarbstoffe auswählt aus der Gruppe, bestehend aus Fluorescein, Fluorescein-Natrium, Eosin-gelblich, 2,7-Dichloro-fluorescein, Eosinscharlach, 4,5,6,7-Tetrachlorofluorescein, Cyanosin, Calcein, 4-Aminofluorescein, 4,5-Diiodfluorescein, 4,5-Dibromfluorescein, 5-Aminofluorescein, Methyleosin und Erythrosin.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad wasserlösliche Calcium-, Strontium-, und/oder Bariumsalze zusetzt und/oder die Farbstoffe in Form ihrer Calcium-, Strontium und/oder Bariumsalze einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad wasserlösliche Bariumsalze zusetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Erdalkalimetallsalze die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Nitrite und insbesondere die Nitrate und/oder Acetate einsetzt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffe und/oder deren Erdalkalimetallsalze in einer Menge von 0,05 bis 20 g/l einsetzt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffe und/oder deren Erdalkalimetallsalze in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert

des Färbebades im Bereich von 1 bis 8 einstellt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert des Färbebades im Bereich von 3 bis 8 einstellt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur des Färbebades im Bereich von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur einstellt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur des Färbebades im Bereich von 40 bis 70 °C einstellt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen durch Tauchen und/oder Spritzen färbt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an eine elektrolytische Einfärbung durch eine adsorptive Färbung mit organischen anionischen Farbstoffen überfärbt.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die gefärbte Oberfläche von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen verdichtet.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	GALVANOTECHNIK, Band 77, Nr. 12, 1987, Seiten 3549-3553; G. TSCHULIN: "Einfärbung von Aluminiumoxidschichten" ---		C 25 D 11/24
A,D	S. WERNICK et al.: "The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys", Band 2, 4. Edition, 1972, Seite 638, Robert Draper Ltd, Teddington ---		
A	US-A-2 927 872 (COHN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 D 11/24
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-11-1989	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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	