

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 399 172
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 90105561.6

(51)

Int. Cl.⁵: **C25D 11/16, C25F 3/20,
C25D 11/18**

(22)

Anmeldetag: 23.03.90

(30)

Priorität: 26.05.89 DE 3917188

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.11.90 Patentblatt 90/48

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT SE

(71)

Anmelder: Gebr. Happich GmbH
Postfach 10 02 49 Clausenbrücke 1
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72)

Erfinder: Venn, Peter
Schmitteborn 209
D-5600 Wuppertal 2(DE)
Erfinder: Bartkowski, Klaus-Dieter
Feigenbutz-Strasse 49
D-7519 Oberderdingen-Flehingen(DE)

(54)

Verfahren zur Erzeugung farbiger Oberflächen auf Teilen aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen.

(57)

Es wird ein Verfahren zur Erzeugung farbiger Oberflächen auf Teilen aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen beschrieben, welches durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

1. die Teile werden vorbehandelt, indem sie entfettet bzw. gereinigt werden,
2. die Teile werden elektrolytisch anodisch/alkalisch gegläntzt,
3. die Teile werden elektrolytisch unter Anwendung von Gleichstrom anodisiert,
4. die Teile werden elektrolytisch und/oder organisch eingefärbt und
5. die Oxydschicht der Teile wird verdichtet.

EP 0 399 172 A2

Verfahren zur Erzeugung farbiger Oberflächen auf Teilen aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung farbiger Oberflächen auf Teilen aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen.

Aluminiumteile, wie Aluminium-Preß- oder Rollprofile, werden u.a. in der Baubeschlags- und Beleuchtungsindustrie oder insbesondere auch im Kraftfahrzeugbau bei z.B. Fenstereinfasssystemen oder auch als
5 Zierrahmen, Zierleisten u. dgl. eingesetzt. Dabei ist es auch bekannt, solche Teile aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen zu verwenden, die eine farbig eloxierte Oberfläche aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein neues Verfahren zur Erzeugung farbiger Oberflächen auf Teilen aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen aufzuzeigen, wobei die nach diesem Verfahren eingefärbten Teile folgende Qualitätsmerkmale erfüllen sollen:

- 10 a) 1.000 Std. Lichtechtheitsprüfung ohne Veränderung der Farbechtheit, ohne Veränderung der Farbpigmentierung. Prüfung: Xenotest-Heißbelichtung 450 DIN 75202
- b) 6 Zyklen Kesternich DIN 50018 Prüfung auf Korrosionsbeständigkeit
- c) 5.000 Hübe - Prüfung der Reibfestigkeit ohne Veränderung der Oberfläche nach Veslick DIN 53339.

15 Des weiteren soll sich das neue Verfahren dadurch auszeichnen, daß eine Farbenvielfalt mit Farbabstufungen über
Gold - bronze
Hell - dunkelbronze
Grau - braun
20 Grau - blau
Anthrazit
Hell- dunkelblau
Blau- violett

bei der Einfärbung der Teile, eine einfache Kontrolle der Einfärbergebnisse und eine jederzeitige Reproduzierbarkeit der einzelnen Farbnuancen ermöglicht wird.

Die zur Lösung dieser Aufgabe erfindungsgemäß vorgesehenen Maßnahmen, sind im Patentanspruch 1 angegeben. Die Patentansprüche 2 bis 8 kennzeichnen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

Im folgenden wird ein bevorzugtes Beispiel einer Oberflächenbehandlung eines Teils zur Erzielung der geforderten Qualitätsmerkmale näher erläutert.

30 Ein Strangpreßprofil der Aluminium-Legierung AlMg 1 oder AlMgSi 0,5 wird mechanisch geschliffen und poliert. Ein Entfetten bzw. Reinigen wird in zwei Schritten vollzogen.

1. Alkalische-phosphat- und borathaltige wässrige Lösung pH-Wert 9

1.1 Saure phosphorsaure-haltige wässrige Lösung pH-Wert 1,1.

2. Nach dem Entfetten bzw. Reinigen wird das Profil elektrolytisch alkalisch gegläntzt, um so eine
35 ausreichende glänzende Oberflächenreflexion zu erreichen.

Der Elektrolyt enthält:

40	Na ₃ PO ₄ (Trinatriumphosphat)	120 g/l
	Na ₂ CO ₃ (Dinatriumcarbonat)	330 g/l
	Al PO ₄ (Aluminiumphosphat)	10 g/l
	Extrakte aus Buchenholz	5 m/l
	Stromdichte	3 A/dm ²
	Betriebstemperatur	70 - 80 ° C
45	Expositionszeit	18 Min.

2.2 Nach dem Glänzen wird das so behandelte Aluminium in Wasser gespült. Dann wird in einer Chromsäure-Lösung 50 g/l CrO₃ bei 98 ° C und einer Expositionszeit von 3 Min. die Oxydschicht entfernt.

50 2.3 In einem weiteren Verfahrensschritt wird das Aluminium in einer Natriumhydrogensulfit-Lösung gespült, um das 6-wertige Chrom zum 3-wertigen Chrom zu reduzieren.

3. Nach dem Glänzprozeß wird das Profil elektrolytisch unter Anwendung von Gleichstrom anodisiert.

Der Elektrolyt enthält:

H ₂ SO ₄ (Schwefelsäure)	180 g/l
Al	8 g/l
Tenside (Netzmittel)	30 ml
Stromdichte	1,5 A/dm ²
Betriebstemperatur	18 - 20 ° C
Expositionszeit	35 Min.
anodische Schichtdicke	12 µm

4. Im folgenden Verfahrensschritt des Färbeverfahrens wird das Profil in einem metallsalzhaltigem Elektrolyten unter Anwendung von Wechselstrom exponiert. Hierbei werden bei gleichen Betriebsbedingungen mit unterschiedlichen Expositionszeiten Farbtöne von Gold-bronze und Hell-dunkelbronze erreicht. Der Elektrolyt enthält:

SnSO ₄ (Zinnsulfat)	15 g/l Sn (Zinn als Zinnsulfat)
H ₂ SO ₄ (Schwefelsäure)	15 g/l
Oxycarbonsäure	30 ml/l
Betriebstemperatur	20 - 22 ° C
Stromdichte	1,5 A/dm ²
pH-Wert	1,0

In der kathodischen Wechselstromphase wird Zinn durch elektrolytische Metallabscheidung in die Poren der Oxydschicht eingelagert.

Die Farbtöne Gold-bronze und Hell-dunkelbronze werden bei variablen Stromdichten und unterschiedlichen Expositionszeiten von 10 Sekunden bis 15 Minuten erreicht.

Soll das Profil einen Farbton außer dem zuvor beschriebenen erhalten, so wird die Expositionszeit bei der Metallabscheidung auf 10 - 30 Sekunden begrenzt, wobei variable Stromdichten unterschiedliche Farbabstufungen ergeben. Durch diese parametergesteuerte Metallabscheidung wird eine Grundfärbung erreicht, wobei die Adsorptionsfähigkeit der Oxydschicht weiterhin erhalten bleibt.

4.1 In einer weiteren Einfärbebehandlung wird die Adsorptionsfähigkeit der Oxydschicht genutzt, um die Grundfärbung durch chemische Einlagerung eines organischen Azofarbstoffes variabel zu verändern.

Das chemische Farbbad enthält:

Azofarbstoff	1 g/l
Fungizid	0,4 ml/l
pH-Wert	3,5 - 3,9
Betriebstemperatur	50 ° C
Expositionszeiten	90 - 180 Sekunden

Durch unterschiedliche Expositionszeiten im chemischen Farbbad werden die Farbabstufungen Graubraun, Grau-blau, Anthrazit, Hell-dunkelblau, Blau-violett erreicht.

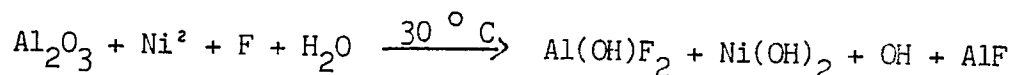
Bei dem Vorgang der Adsorption lagern sich Pigmentteile des Azofarbstoffes zusätzlich zum zuvor abgeschiedene Metallsalz in die Poren der Oxydschicht ein und verändern so die Grundfärbung.

5. Verdichten

In zwei Verfahrensschritten wird die Oxydschicht als letzte Behandlungsstufe verdichtet und somit gegen äußere Einwirkungen geschützt.

Im ersten Verfahrensschritt wird das Profil in einer Lösung 6 % Kobalt-Fluorid, 30 % Nickel-Fluorid in vollentsalztem Wasser bei 30 ° C etwa 10 Minuten lang vorbehandelt.

Dabei erfolgt folgende Grundreaktion mit der Oxydschicht und dem Nickel-Fluorid:



- 5 Bei diesem ersten Verfahrensschritt wird eine beständige Vorverdichtung der Oxydschicht erreicht.
 Im zweiten Verfahrensschritt wird das Profil bei 70 ° C in vollentsalztem Wasser unter Zusatz eines
 Belagsverhinders von 2 ml/l Triazin-Derivat 50 Minuten behandelt. Hierbei findet zunächst unter Bindung
 des Wassers eine chemische Reaktion statt ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{AlO} \times \text{OH}$). Dabei bewirkt die Volumenzu-
 10 nahme der Schicht einen Verschuß der Poren. Die Schicht ist jetzt gegen äußere Einflüsse geschützt.

Ansprüche

- 15 1. Verfahren zur Erzeugung farbiger Oberflächen auf Teilen aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 1. die Teile werden vorbehandelt, indem sie entfettet bzw. gereinigt werden,
 2. die Teile werden elektrolytisch anodisch/alkalisch gegläntzt,
 3. die Teile werden elektrolytisch unter Anwendung von Gleichstrom anodisiert,
 20 4. die Teile werden elektrolytisch und/oder organisch eingefärbt und
 5. die Oxydschicht der Teile wird verdichtet.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Verfahrensschritt in zwei Stufen durchgeführt wird, indem die Teile zunächst in einer alkalischen-phosphat- und borathaltigen wässrigen Lösung mit einem pH-Wert 9 und sodann in einer sauren, phosphorsaurehaltigen wässrigen Lösung mit einem pH-Wert 1,1 behandelt werden.
 25 3. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile im zweiten Verfahrensschritt in einem mittels Gleichstrom betriebenen alkalischen Elektrolyten der Zusammensetzung:

Na ₃ PO ₄ (Trinatriumphosphat)	120 g/l
Na ₂ CO ₃ (Dinatriumcarbonat)	330 g/l
Al PO ₄ (Aluminiumphosphat)	10 g/l
Extrakte aus Buchenholz	5 m/l

- 30 bei einer Stromdichte von 3 A/dm², einer Betriebstemperatur von 70 - 80 ° C und einer Expositionszeit von ca. 18 Minuten behandelt werden.

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile zwischen dem zweiten und dem dritten Verfahrensschritt einer Zwischenbehandlung unterzogen werden, wobei vorgesehen ist, daß die Teile zunächst in Wasser gespült, dann in einer Chromsäure-Lösung mit etwa 50 g/l CrO₃ bei etwa 98 ° C etwa 3 Minuten exponiert und schließlich in einer Natriumhydrogensulfid-Lösung nochmals gespült werden.
 40

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile im dritten Verfahrensschritt in einem Elektrolyten der Zusammensetzung:

H ₂ SO ₄ (Schwefelsäure)	180 g/l
Al	8 g/l
Tenside (Netzmittel)	30 ml

- 50 bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm², einer Betriebstemperatur von 18 - 20 ° C und einer Expositionszeit von 35 Minuten behandelt werden.

6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile in einer ersten Stufe des vierten Verfahrensschritts in einem metallsalzhaltigen Elektrolyten der Zusammensetzung:
 55

SnSO ₄ (Zinnsulfat)	15 g/l Sn (Zinn als Zinnsulfat)
H ₂ SO ₄ (Schwefelsäure)	15 g/l
Oxycarbonsäure	30 ml/l

5

bei einer Betriebstemperatur von 20 - 22 ° C, einer Stromdichte von 1,5 A/dm² und einem pH-Wert 1,0 unter Anwendung von Wechselstrom exponiert werden.

7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile in
10 einer zweiten Stufe des vierten Verfahrensschritts in einem chemischen Farbbad der Zusammensetzung:

Azofarbstoff	1 g/l
Fungizid	0,4 ml/l
pH-Wert	3,5 - 3,9

15

bei einer Betriebstemperatur von etwa 50 ° C und Expositionszeiten von 90 - 180 Sekunden behandelt werden.

8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile im
20 fünften Verfahrensschritt in zwei Verfahrensstufen verdichtet werden, wobei die Teile in der ersten Verfahrensstufe in einer Lösung mit etwa 6 % Kobalt-Fluorid und etwa 30 % Nickel-Fluorid in vollentsalztem Wasser bei etwa 30 ° C etwa 10 Minuten lang vorbehandelt und in einer zweiten Verfahrensstufe in vollentsalztem Wasser unter Zusatz eines Belagverhinderers von etwa 2 ml/l Triazin-Derivat bei einer
25 Betriebstemperatur von etwa 70 ° C etwa 50 Minuten lang nachbehandelt werden.

30

35

40

45

50

55