

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 802 267 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(51) Int Cl.7: **C25D 11/18**

(21) Anmeldenummer: **96810245.9**

(22) Anmeldetag: **18.04.1996**

(54) **Aluminiumoberfläche mit Interferenzfarben**

Aluminium surfaces with interference colours

Surfaces d'aluminium avec des couleurs d'interférence

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.10.1997 Patentblatt 1997/43

(73) Patentinhaber: **Alusuisse Technology &
Management AG**
8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(72) Erfinder:
• **Hänggi, Paul**
8212 Neuhausen (CH)
• **Hotz, Walter**
8222 Beringen (CH)

• **Fuchs, Roman**
8200 Schaffhausen (CH)
• **Gillich, Volkmar**
8212 Neuhausen (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 389 274

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 8514 Derwent
Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN
85-083525 XP002011552 & JP 60 033 390 A
(NIPPON KOKI KK) , 20.Februar 1985**
• **S. WERNICK AND R. PINNER: "The surface
treatment of aluminium and its alloys" , ROBERT
DRAPER LTD , TEDDINTON XP002011551 * Seite
457 - Seite 460 ***

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 802 267 B1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft eine Interferenzschicht als farbgebende Oberflächenschicht von Aluminiumkörpern, enthaltend eine Aluminiumoxidschicht sowie eine auf diese abgeschiedene teiltransparente Schicht. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Interferenzschicht.

[0002] Interferenzschichten, welche gewisse Längenwellen des einfallenden Lichtes durch Interferenz eliminieren, sind in der Optik als sogenannte Filter bekannt. Die Herstellung solcher Filter geschieht üblicherweise durch Aufbringen einer hochreinen, dünnen Metallschicht auf Glas, durch nachfolgende Deposition einer dielektrischen Schicht, sowie durch das weitere Aufbringen einer halbtransparenten Metallschicht. Die Deposition der einzelnen Schichten geschieht üblicherweise durch Anwendung von PVD- (physical vapour deposition) Methoden, wie Sputtern oder Aufdampfen.

[0003] Die hochreine, dünne Metallschicht besteht beispielsweise aus Aluminium. Als dielektrische Schichten werden üblicherweise Al_2O_3 - oder SiO_x -Schichten verwendet. Der geringen Schichtdicke wegen, können PVD-Al-Schichten im allgemeinen nicht anodisiert werden, so dass als dielektrische Schichten meist PVD- Al_2O_3 oder PVD- SiO_2 verwendet werden. Das Aufbringen von PVD- Al_2O_3 -Schichten oder PVD- SiO_2 -Schichten ist jedoch teuer. Zudem weisen dielektrische Schichten, welche mittels PVD-Methoden auf die Aluminiumoberfläche aufgebracht werden, teilweise eine ungenügende Haftung auf. Für die halbtransparenten Schichten werden üblicherweise Metalle, wie beispielsweise hochreines Aluminium, verwendet. Zur Herstellung einer dielektrischen Schicht auf einer Aluminiumoberfläche kann an sich auch das bekannte GS-Verfahren, d.h. die anodische Oxidation der Aluminiumoberfläche mit Gleichstrom in einem Schwefelsäureelektrolyten, verwendet werden. Die resultierende Schutzschicht zeigt jedoch üblicherweise eine durch das Verfahren bedingte hohe Porosität. Die Herstellung grossflächiger Oberflächenschichten mit homogener Farbgebung bedingt eine entsprechend grossflächige Schichtdickenkonstanz der Interferenzschicht. Die Herstellung einer grossflächigen dielektrischen Schicht konstanter Schichtdicke mit dem GS-Verfahren ist jedoch nur schwer zu bewerkstelligen.

[0004] Die in Schwefelsäure erzeugten anodischen Oxidschichten sind nur auf Reinaluminium und AlMg oder AlMgSi-Legierungen auf Basis von Reinaluminium ($\text{Al} \geq 99.85$ Gew.-%) farblos und glasklar. Bei weniger reinen Werkstoffen, wie beispielsweise Al 99.85, Al 99.8 oder Al 99.5, können Legierungsbestandteile, wie beispielsweise Fe- oder Si-reiche intermetallische Phasen, in die Oxidschicht miteingebaut werden, welche dann zu unkontrollierbarer Lichtabsorption und/oder zu Lichtstreuung führen und somit mehr oder weniger getrübbte Schichten, oder Schichten mit einer unkontrollierbaren Farbgebung ergeben.

[0005] Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, eine kostengünstig herzustellende Interferenzschicht als farbgebende Oberflächenschicht von Aluminiumkörpern anzugeben, welche die vorgängig erwähnten Nachteile vermeidet und die lichtechte Färbung von Aluminiumoberflächen ermöglicht, oder als selektive Reflektoroberfläche verwendet werden kann.

[0006] Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass die Aluminiumoxidschicht eine anodisch erzeugte, transparente, sowie porenfreie Sperrschicht mit einer gemäss der gewünschten Oberflächenfarbe der Interferenzschicht vorgewählten Sperrschichtdicke d ist, wobei die Sperrschichtdicke d zwischen 20 und 900 nm (Nanometer) beträgt, und die teiltransparente Schicht eine wellenlängenabhängige Transmission τ (λ) aufweist, die grösser als 0.01 und kleiner als 1 ist.

[0007] Die erfindungsgemässen Interferenzschichten können beispielsweise auf Oberflächen von Stückgut, Bändern, Blechen oder Folien aus Aluminium, sowie Aluminium-Deckschichten von Körpern aus Verbundwerkstoffen, insbesondere Aluminiumdeckschichten von Verbundplatten, oder auf beliebige Werkstoffe mit einer -- beispielsweise elektrolytisch -- abgeschiedenen Aluminiumschicht aufgebracht werden.

[0008] Mit dem Werkstoff Aluminium sind in vorliegendem Text Aluminium aller Reinheitsgrade sowie alle Aluminiumlegierungen umfasst. Insbesondere umfasst der Begriff Aluminium alle Walz-, Knet-, Guss-, Schmiede- und Presslegierungen aus Aluminium. Bevorzugt besteht die mit der erfindungsgemässen Interferenzschicht zu versehende Werkstoffoberfläche aus Reinaluminium mit einem Reinheitsgrad von gleich oder grösser 98.3 Gew.-% Al oder Aluminiumlegierungen aus diesem Aluminium mit wenigstens einem der Elemente aus der Reihe von Si, Mg, Mn, Cu, Zn oder Fe. Weiter bevorzugt werden Aluminiumoberflächen aus hochreinen Aluminiumlegierungen einer Reinheit von 99.99 Gew.-% Al und höher, beispielsweise aus plattiertem Material, oder einer Reinheit von 99.5 bis 99.99 Gew.-% Al.

[0009] Die Aluminiumoberflächen können beliebige Gestalt aufweisen und können gegebenenfalls auch strukturiert sein. Bei gewalzten Aluminiumoberflächen können diese beispielsweise mittels Hochglanz- oder Designerwalzen behandelt sein. Eine bevorzugte Verwendung strukturierter Aluminiumoberflächen findet sich beispielsweise für Anwendungen in der Tageslichtbeleuchtung, für beispielsweise dekorative Leuchten, Spiegel oder Dekoroberflächen von Decken- oder Wandelementen, oder für Anwendungen im Fahrzeugbau, für beispielsweise Zierteile oder Verschlüsse. Dabei gelangen insbesondere strukturierte Oberflächen mit Strukturgrössen von zweckmässigerweise 1 nm bis 1 mm und bevorzugt von 50 nm bis 100 μm zur Anwendung.

[0010] Erfindungswesentlich ist insbesondere, dass die Sperrschichtdicke entsprechend der gewünschten Farbgebung kontrolliert hergestellt wird. Zur Erreichung einer möglichst hohen Farbechtheit der Interferenzschicht muss die

Sperrschicht zudem porenfrei sein. Damit wird eine schlecht kontrollierbare diffuse Lichtstreuung und damit eine ungleichmässige Farbentwicklung vermieden. Unter dem Begriff porenfrei wird jedoch nicht eine absolute Porenfreiheit verstanden. Vielmehr ist die Sperrschicht der erfindungsgemässen Interferenzschicht im wesentlichen porenfrei. Wichtig dabei ist, dass die anodisch erzeugte Aluminiumoxidschicht im wesentlichen keine verfahrensbedingte Porosität aufweist. Unter einer verfahrensbedingten Porosität wird beispielsweise die Verwendung eines Aluminiumoxid-auflösenden Elektrolyten verstanden. In vorliegender Erfindung weist die porenfreie Sperrschicht bevorzugt eine Porosität von weniger als 1 % und insbesondere von weniger als 0.5 % auf.

[0011] Die Dielektrizitätskonstante ϵ der Sperrschicht hängt u.a. von den zur Herstellung der Sperrschicht verwendeten Verfahrensparameter während der anodischen Oxidation ab. Zweckmässigerweise liegt die Dielektrizitätskonstante ϵ der Sperrschicht bei einer Temperatur von 20 °C zwischen 6 und 10.5 und bevorzugt zwischen 8 und 10.

[0012] Die Farbe der mit einer erfindungsgemässen Interferenzschicht versehenen Aluminiumoberfläche ist beispielsweise abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiumoberfläche, vom Einfallswinkel des auf die Interferenzschichtoberfläche auftreffenden Lichtes, dem Betrachtungswinkel, der Sperrschichtdicke, der Zusammensetzung und der Schichtdicke der teiltransparenten Schicht und der Transmission $\tau(\lambda)$ der teiltransparenten Schicht. Die wellenlängenabhängige Transmission $\tau(\lambda)$ ist in vorliegendem Text als Quotient $\tau(\lambda) = I/I_0$ definiert, wobei I_0 die Lichtintensität des auf die Oberfläche der teiltransparenten Schicht auftreffenden Lichtes der Wellenlänge λ und I die Lichtintensität des aus der teiltransparenten Schicht austretenden Lichtes bezeichnet. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemässe Interferenzschicht eine Transmission $\tau(\lambda)$ zwischen 0.3 und 0.7 auf.

[0013] Der optischen Eigenschaften wegen, liegt die Schichtdicke der Sperrschicht von erfindungsgemässen Interferenzschichten bevorzugt im Schichtdickenbereich zwischen 30 und 800 nm und besonders bevorzugt zwischen 35 und 500 nm.

[0014] Die Sperrschichten der Interferenzschichten können -- über die ganze Interferenzschichtoberfläche gesehen -- eine lokal unterschiedliche Schichtdicke aufweisen, so dass beispielsweise optische Farbmuster auf der Interferenzschichtoberfläche entstehen. Die Fläche der einzelnen Farbmuster-Bestandteile, d.h. Teilflächen der Interferenzschichtoberfläche mit gleicher Sperrschicht-Schichtdicke, kann von submikronen Bereichen bis -- im Verhältnis zur ganzen Interferenzschichtoberfläche -- grossen Flächen reichen.

[0015] Als teiltransparente Schichtmaterialien eignen sich prinzipiell alle reflektierenden Materialien. Bevorzugt werden handelsübliche Metalle aller Reinheiten und insbesondere Ag, Al, Au, Cr, Cu, Nb, Ni, Pt, Pd, Rh, Ta, Ti, oder Metallegierungen enthaltend wenigstens eines dieser vorgenannten Elemente.

[0016] Die Beschichtung der Sperrschicht mit der teiltransparenten Schicht kann beispielsweise durch physikalische Methoden, wie Aufdampfen oder Sputtern, durch chemische Methoden, wie CVD (chemical vapour deposition) oder direkte chemische Abscheidung, oder durch elektrochemische Methoden geschehen.

[0017] Die teiltransparente Schicht kann vollflächig auf die Sperrschicht aufgebracht sein oder nur Teilbereiche der Interferenzschichtoberfläche betreffen. Beispielsweise können die Teilbereiche auch ein gitterförmiges Netz bilden. Bei teiltransparenten Schichten, die nur Teilbereiche der Interferenzschichtoberfläche betreffen, werden submikrone Strukturen bevorzugt.

[0018] Die teiltransparente Schicht kann eine gleichmässige Schichtdicke aufweisen oder eine strukturierte, d.h. eine über die teiltransparente Schicht örtlich unterschiedliche Schichtdicke zeigen. Im letzteren Fall können beispielsweise auch bei gleichmässig dicker Sperrschicht Farbmuster erzeugt werden.

[0019] Die Schichtdicke der teiltransparenten Schicht beträgt zweckmässigerweise über die ganze Interferenzschichtoberfläche von 0.5 bis 100 nm, bevorzugt von 1 bis 80 nm und insbesondere von 2 bis 30 nm.

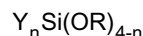
[0020] Die teiltransparente Schicht kann auch eine Sol-Gel-Schicht einer Schichtdicke von bevorzugt 0.5 bis 250 μm und insbesondere von 0.5 bis 150 μm mit eingelagerten reflektierenden Partikel darstellen, wobei die Abmessungen der reflektierenden Partikel bevorzugt im mikronen oder submikronen Bereich und insbesondere im submikronen Bereich liegen. Als reflektierende Partikel eignen sich bevorzugt Metallpartikel und insbesondere solche aus Ag, Al, Au, Cr, Cu, Nb, Ni, Pt, Pd, Rh, Ta, Ti, oder aus Metallegierungen enthaltend wenigstens eines dieser vorgenannten Elemente. Die reflektierenden Partikel können gleichmässig in der Sol-Gel-Schicht verteilt sein oder können sich im wesentlichen alle in einer zur Sperrschichtoberfläche parallel liegenden Ebene befinden. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die teiltransparente Sol-Gel-Schicht, insbesondere wenn diese im wesentlichen gleichmässig in der Sol-Gel-Schicht verteilte reflektierende Partikel aufweist, eine lokal unterschiedliche Schichtdicke auf. Dadurch können Interferenzschichten mit optischen Farbmuster entstehen. Die lokal unterschiedliche Schichtdicke der teiltransparenten Sol-Gel-Schicht kann beispielsweise durch Walzprägen hergestellt werden, gegebenenfalls nach einer zuvor erfolgten Wärmebehandlung, bei der die Sol-Gel-Schicht wenigstens teilweise polymerisiert oder ausgehärtet wird.

[0021] Um die Interferenzschichten vor mechanischen und chemischen Einflüssen besser zu schützen, weisen diese in einer bevorzugten Weiterbildung auf der von der Sperrschicht abgewandten Seite der teiltransparenten Schicht eine transparente Schutzschicht auf. Die Schutzschicht kann eine beliebige transparente Schicht darstellen, die der teiltransparenten Schicht mechanischen und/oder chemischen Schutz bietet. Beispielsweise stellt die transparente Schicht eine Lack-, Oxid- oder Sol-Gel-Schicht dar. Als Lackschicht wird beispielsweise eine farblose, transparente,

organische Schutzschicht verstanden. Als Oxidschichten werden Schichten aus SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 oder CeO_2 bevorzugt. Als Sol-Gel Schichten werden in vorliegendem Text Schichten bezeichnet, die mit einem Sol-Gel Verfahren hergestellt werden.

[0022] Die Schichtdicke einer solchen transparenten Schutzschicht beträgt beispielsweise 0.5 bis 250 μm , zweckmässigerweise 1 bis 200 μm und bevorzugt 1 bis 150 μm . Die transparente Schutzschicht kann beispielsweise als frontseitiger Abschluss der Interferenzschicht zum Schutz vor Witterungseinflüssen oder vor Korrosion begünstigenden Flüssigkeiten (saurer Regen, Vogelkot u.s.w.) aufgebracht werden.

[0023] Die Sol-Gel Schichten haben glasartigen Charakter. Sol-Gel-Schichten enthalten beispielsweise Polymerisationsprodukte aus organisch substituierten Alkoxyloxanen der allgemeinen Formel



wobei Y z.B. eine nicht-hydrolysierbare monovalente organische Gruppe und R z.B. eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkyl-Gruppe bezeichnen, und n eine natürliche Zahl von 0 bis 3 ist. Beträgt n gleich 1 oder 2, kann R eine C_1 - C_4 -Alkyl-Gruppe sein. Y kann eine Phenylgruppe, n gleich 1 und R eine Methylgruppe sein.

[0024] In anderer Ausführungsform kann die Sol-Gel-Schicht ein Polymerisationsprodukt aus organisch substituierten Alkoxyverbindungen der allgemeinen Formel



sein, wobei A die Bedeutung von Si, Ti, Zr oder Al hat, X die Bedeutung von HO-, Alkyl-O- oder Cl- hat, R die Bedeutung von Phenyl, Alkyl, Alkenyl, Vinylester oder Epoxyether hat und n eine Zahl von 1, 2 oder 3 bedeutet. Beispiele für Phenyl sind unsubstituiertes Phenyl, oder mono-, di- oder trisubstituiertes C_1 - C_9 -alkylsubstituiertes Phenyl, für Alkyl gleich Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Pentyl usw., für Alkenyl $-\text{CH}=\text{CH}_2$, Allyl, 2-Methylallyl, 2-Butenyl usw., für Vinylester $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ und für Epoxyether $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-)\text{CH}_2$.

[0025] Die Sol-Gel-Schichten werden vorteilhaft durch einen Sol-Gel-Prozess direkt oder indirekt auf die Interferenzschicht aufgebracht. Zu diesem Zwecke werden beispielsweise Alkoxide und Halogensilane gemischt und in Gegenwart von Wasser und geeigneten Katalysatoren hydrolysiert und kondensiert. Nach Entfernung des Wassers und Lösungsmittels bildet sich ein Sol, das durch Eintauchen, Schleudern, Spritzen usw. auf die Interferenzschicht aufgebracht wird, wobei sich das Sol in einen Gel-Film umwandelt, beispielsweise unter Einfluss von Temperatur und/oder Strahlung. In der Regel werden zur Bildung des Sols Silane verwendet, es ist auch möglich, die Silane teilweise durch Verbindungen zu ersetzen, welche anstelle des Siliciums Titan, Zirkon oder Aluminium enthalten. Damit kann die Härte, Dichte und der Brechungsindex der Sol-Gel-Schicht variiert werden. Die Härte der Sol-Gel-Schicht kann ebenso durch die Verwendung verschiedener Silane gesteuert werden, beispielsweise durch Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes zur Steuerung der Härte und thermischen Stabilität oder durch Verwendung eines organischen Netzwerkes zur Steuerung der Elastizität. Eine Sol-Gel Schicht, welche zwischen den anorganischen und organischen Polymeren eingeordnet werden kann, kann über den Sol-Gel-Prozess durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden, vorwiegend des Siliciums, Aluminiums, Titans und Zirkons auf den Interferenzschichten aufgebracht werden. Durch den Prozess wird ein anorganisches Netzwerk aufgebaut und über entsprechend derivatisierte Kieselsäure-Ester können zusätzlich organische Gruppen eingebaut werden, die einerseits zur Funktionalisierung und andererseits zur Ausbildung definierter organischer Polymersysteme genutzt werden. Im weiteren kann der Sol-Gel-Film auch durch Elektro-Tauchlackierung nach dem Prinzip der kataphoretischen Abscheidung einer amin- und organisch modifizierten Keramik abgeschieden werden.

[0026] Die erfindungsgemässen Interferenzschichten eignen sich bevorzugt für lichttechnische Anwendungen, beispielsweise zur Erzeugung von Oberflächen mit intensiven Farben und/oder von vom Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkel abhängigen Farben für beispielsweise dekorative Leuchten, Spiegel oder Dekoroberflächen von Decken- oder Wandelementen. Zudem können entsprechende Interferenzschichten als fälschungssichere Oberflächen von Gegenständen des täglichen Lebens, beispielsweise von Verpackungen oder Containern, eingesetzt werden. Im weiteren werden derartige Interferenzschichten bevorzugt als Oberflächen von Autoteilen, insbesondere Karosserieteilen, von Profilen oder von Fassadenelementen für die Bauwirtschaft, oder für Inneneinrichtungsgegenstände verwendet.

[0027] Vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der vorgängig beschriebenen Interferenzschicht als farbgebende Oberflächenschicht eines Aluminiumkörpers.

[0028] Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass die Oberfläche des Aluminiumkörpers elektrolytisch, in einem das Aluminiumoxid nicht rüchlösenden Elektrolyten oxidiert wird, und die gewünschte Schichtdicke d der entstehenden Oxidschicht, gemessen in nm, durch Wahl einer konstanten Elektrolyse-Gleichspannung U in Volt, die nach

Massgabe

$$d/1.6 \leq U \leq d/1.1$$

5

gewählt ist, eingestellt wird, und die derart gebildete Aluminiumoxidschicht auf ihrer freien Oberfläche mit einer teiltransparenten Schicht versehen wird.

[0029] Die Herstellung erfindungsgemässer Interferenzschichten bedingt eine saubere Aluminiumoberfläche, d.h. die elektrolytisch zu oxidierende Aluminiumoberfläche muss üblicherweise vorgängig zum erfindungsgemässen Verfahren einer Oberflächenbehandlung, der sogenannten Vorbehandlung, zugeführt werden.

[0030] Die Aluminiumoberflächen weisen üblicherweise eine natürlich entstehende Oxidschicht auf, die häufig aufgrund ihrer Vorgeschichte durch Fremdsubstanzen verunreinigt ist. Solche Fremdsubstanzen können beispielsweise Reste von Walzhilfsmitteln, Transportschutzölen, Korrosionsprodukte oder eingepresste Fremdpartikel und ähnlichem sein. Zum Zwecke der Entfernung solcher Fremdsubstanzen werden die Aluminiumoberflächen üblicherweise mit Reinigungsmitteln, die einen gewissen Beizangriff ausüben, chemisch vorbehandelt. Dazu eignen sich -- neben sauren wässrigen Entfettungsmitteln -- insbesondere alkalische Entfettungsmittel auf Basis Polyphosphat und Borat. Eine Reinigung mit mässigem bis starkem Materialabtrag bildet das Beizen oder Ätzen mittels stark alkalischen oder sauren Beizlösungen, wie z.B. Natronlauge oder ein Gemisch aus Salpetersäure und Flussäure. Dabei werden die natürliche Oxidschicht und damit auch alle darin eingebauten Verunreinigungen entfernt. Bei Verwendung von stark angreifenden alkalischen Beizen entstehen oft Beizbeläge, die durch eine saure Nachbehandlung entfernt werden müssen. Eine Reinigung ohne Oberflächenabtrag bildet das Entfetten der Oberflächen durch Anwendung organischer Lösungsmittel oder wässriger oder alkalischer Reiniger.

[0031] Je nach Oberflächenzustand ist auch ein mechanischer Oberflächenabtrag durch abrasive Mittel notwendig. Eine solche Oberflächenvorbehandlung kann beispielsweise durch Schleifen, Strahlen, Bürsten oder Polieren geschehen und gegebenenfalls durch eine chemische Nachbehandlung ergänzt werden.

[0032] Aluminiumoberflächen zeigen im metallisch blanken Zustand ein sehr hohes Reflexionsvermögen für Licht- und Wärmestrahlen. Je glatter die Oberfläche, desto höher ist die gerichtete Reflexion und desto glänzender wirkt die Oberfläche. Höchsten Glanz erzielt man auf Reinstaluminium und auf Speziallegierungen, wie beispielsweise AlMg oder AlMgSi.

[0033] Eine hoch reflektierende Oberfläche wird beispielsweise durch Polieren, Fräsen, durch Walzen mit hochglanzpolierten Walzen im letzten Walzgang, durch chemisches oder elektrolytisches Glänzen, oder durch Kombination der vorgenannten Oberflächenbehandlungsverfahren erreicht. Das Polieren kann beispielsweise mit Schwabbeln aus weichem Tuch und gegebenenfalls unter Verwendung einer Polierpaste geschehen. Beim Polieren durch Walzen kann im letzten Walzgang beispielsweise mittels gravierter oder geätzter Stahlwalzen oder durch eine vorgegebene Struktur aufweisende und zwischen den Walzen und dem Walzgut angeordnete Mittel zusätzlich eine vorgegebene Oberflächenstruktur in die Aluminiumoberfläche eingeprägt werden. Das chemische Glänzen geschieht beispielsweise durch Anwendung eines hochkonzentrierten Säuregemisches bei üblicherweise hohen Temperaturen von ca. 100 °C. Für das elektrolytische Glänzen können saure oder alkalische Elektrolyten eingesetzt werden, wobei üblicherweise saure Elektrolyten bevorzugt werden.

[0034] Die Sperrschichten der erfindungsgemässen Interferenzschichten zeigen auf Aluminiumoberflächen einer Reinheit von 99.5 bis 99.98 Gew.-% keine wesentlichen lichttechnischen Veränderungen der Oberflächeneigenschaften der ursprünglichen Aluminiumoberflächen, d.h. der Oberflächenzustand der Aluminiumoberflächen, wie er beispielsweise nach dem Glänzen vorhanden ist, bleibt nach dem Aufbringen der Sperrschicht weitgehend erhalten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Metallreinheit der Oberflächenschicht, beispielsweise auf das Glänzergebnis einer Aluminiumoberfläche, sehr wohl einen Einfluss ausüben kann.

[0035] Beim erfindungsgemässen Verfahren wird wenigstens die zu oxidierende Aluminiumoberfläche mit einem bezüglich dem gewünschten Farbton oder bezüglich der gewünschten Farbstruktur vorbestimmten Oberflächenzustand versehen und anschliessend in eine elektrisch leitende Flüssigkeit, den Elektrolyten, gegeben und als Anode an einer Gleichspannungsquelle angeschlossen, wobei als negative Elektrode üblicherweise rostfreier Stahl, Graphit, Blei oder Aluminium verwendet wird. Erfindungsgemäss ist der Elektrolyt derart beschaffen, dass er das während dem Elektrolyseprozess gebildete Aluminiumoxid chemisch nicht auflöst, d.h. es findet keine Rücklösung des Aluminiumoxids statt. Im Gleichspannungsfeld entwickelt sich an der Kathode Wasserstoffgas und an der Anode Sauerstoffgas. Der an der Aluminiumoberfläche entstehende Sauerstoff bildet durch Reaktion mit dem Aluminium eine während dem Prozess zunehmend dickere Oxidschicht. Da der Schichtwiderstand mit zunehmender Dicke der Sperrschicht schnell ansteigt, nimmt der Stromfluss entsprechend schnell ab und das Schichtwachstum hört auf.

[0036] Die elektrolytische Herstellung von Sperrschichten gemäss vorliegender Erfindung erlaubt die präzise Kontrolle der resultierenden Sperrschicht-Schichtdicke. Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren maximal erzielte Schichtdicke in Nanometer (nm) entspricht in erster Näherung der angelegten und in Volt (V) gemessenen Spannung,

d.h. die maximal erzielte Schichtdicke steht in linearer Abhängigkeit zur Anodisierspannung. Der exakte Wert der maximal erreichten Schichtdicke in Abhängigkeit der angelegten Gleichspannung U kann durch einen einfachen Versuch bestimmt werden und liegt bei 1.1 bis 1.6 nm/V, wobei der genaue Werte der Schichtdicke in Funktion der angelegten Spannung abhängig ist vom verwendeten Elektrolyten, d.h. dessen Zusammensetzung sowie dessen Temperatur, und der Materialzusammensetzung der Oberflächenschicht des Aluminiumkörpers.

[0037] Das Messen der Farbtönung der Interferenzschichtoberfläche kann beispielsweise mittels einem Spektrometer vorgenommen werden.

[0038] Durch die Verwendung eines nicht rücklösenden Elektrolyten sind die Sperrschichten nahezu porenfrei, d.h. allfällig auftretende Poren resultieren beispielsweise aus Verschmutzungen im Elektrolyten oder aus Gefüge-Fehlstellen in der Aluminium-Oberflächenschicht, jedoch nur unwesentlich durch Auflösung des Aluminiumoxids im Elektrolyten.

[0039] Als nicht rücklösende Elektrolyten können im erfindungsgemässen Verfahren beispielsweise organische oder anorganische Säuren, in der Regel verdünnt mit Wasser, mit einem pH-Wert von 2 und grösser, bevorzugt 3 und grösser, insbesondere 4 und grösser und 8.5 und kleiner, bevorzugt 7 und kleiner, insbesondere 5.5 und kleiner, verwendet werden. Bevorzugt werden kalt, d.h. bei Raumtemperatur, verarbeitbare Elektrolyten. Besonders bevorzugt werden anorganische oder organische Säuren, wie Schwefel- oder Phosphorsäure in niedriger Konzentration, Borsäure, Adipinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, oder Gemische davon, oder Lösungen von Ammonium- oder Natriumsalzen von organischen oder anorganischen Säuren, insbesondere der namentlich genannten Säuren und deren Gemische. Dabei weisen die Lösungen bevorzugt eine Konzentration von total 100 g/l oder weniger, insbesondere 2 bis 70 g/l, von im Elektrolyten gelöstem Ammonium- oder Natriumsalz auf. Ganz besonders bevorzugt werden dabei Lösungen von Ammoniumsalzen der Zitronen- oder Weinsäure oder Natriumsalzen der Phosphorsäure.

[0040] Ein ganz besonders bevorzugter Elektrolyt enthält 1 bis 5 Gew.-% Weinsäure, welcher beispielsweise eine zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes entsprechende Menge Ammoniumhydroxid (NH_4OH) beigegeben werden kann.

[0041] Die Elektrolyte sind in der Regel wässrige Lösungen.

[0042] Die für das erfindungsgemässe Verfahren optimale Elektrolyttemperatur hängt vom verwendeten Elektrolyten ab; ist aber im allgemeinen für die Qualität der erhaltenen Sperrschicht von untergeordneter Bedeutung. Für das erfindungsgemässe Verfahren werden Temperaturen von 15 bis 97 °C und insbesondere solche zwischen 18 und 50 °C bevorzugt.

[0043] Die präzise Kontrolle der Sperrschicht-Schichtdicke mit dem erfindungsgemässen Verfahren erlaubt, beispielsweise durch entsprechend speziell ausgebildete, spitzen- oder plattenförmige Kathoden, d.h. durch Steuerung des lokal wirkenden Anodisierpotentials, die Herstellung lokal unterschiedlicher, jedoch vorgegebener Sperrschichtdicken, wodurch beispielsweise Interferenzschichtoberflächen mit vordefinierten Farbmustern gebildet werden können. Dabei wird die während der anodischen Oxidation der Aluminiumoberfläche angelegte Elektrolyse-Gleichspannung U örtlich unterschiedlich gewählt, so dass nach Aufbringen der teiltransparenten Schicht eine strukturierte Farbgebung oder ein Farbmuster mit beispielsweise intensiven Farben erhalten wird. Das für die Herstellung von Farbmustern erforderliche, lokal unterschiedliche Anodisierpotential wird bevorzugt durch Wahl einer vorbestimmten Kathodenform erreicht.

[0044] Besonders geeignet ist das erfindungsgemässe Verfahren für die kontinuierliche Herstellung von Interferenzschichten durch kontinuierliche elektrolytische Oxidation der Aluminiumoberfläche und/oder kontinuierliches Aufbringen der teiltransparenten Schicht in einer Durchlaufanlage, vorzugsweise in einer anodischen Bandanodisier- und Beschichtungsanlage.

Beispiel 1:

[0045] Aluminiumkörper einer Reinheit von 99.90 Gew.-% Al mit einer Hochglanzoberfläche und Aluminiumkörper einer Reinheit von 99.85 Gew.-% Al mit einer elektrochemisch aufgerauhten Hochglanzoberfläche werden elektrolytisch gegläntzt und mit einer Sperrschicht versehen, wobei die elektrochemisch aufgerauhte Hochglanzoberfläche im weiteren als matt glänzende Oberfläche bezeichnet wird. Durch Wahl der Anodisierspannung im Bereich von 60 bis 280 V werden Sperrschichten mit Schichtdicken von 78 bis 364 nm hergestellt. Die Proben werden mit einer etwa 10 nm dicken teiltransparenten Schicht aus Au oder Pt versehen. Die resultierenden Interferenzschichtoberflächen zeigen von der Al-Oberflächenbeschaffenheit, sowie vom Betrachtungswinkel und von der Sperrschichtdicke abhängige Farben.

[0046] Tabellen 1 und 2 zeigen die Resultate der Micro-Colour Messungen nach DIN 5033 für auf Hochglanzoberflächen hergestellte, verschieden dicke Sperrschichten, die mit einer etwa 10 nm dicken, teiltransparenten Metallschicht versehen sind, wobei in Tabelle 1 die entsprechenden Werte für eine teiltransparente Schicht aus Au und in Tabelle 2 die Werte für eine teiltransparente Schicht aus Pt aufgeführt sind.

[0047] Die Micro-Colour Messungen nach DIN 5033 werden bei ungerichtet auf die Interferenzschichtoberfläche

EP 0 802 267 B1

auffretendem Licht durchgeföhrt. Die Beobachtungsrichtung ist gegen die Interferenzschichtoberflöhennormale um 8° geneigt.

[0048] In den folgenden Tabellen sind L*, a* und b* Farbmazzahlen. L* gibt die Helligkeit wieder, wobei 0 absolut schwarz und 100 absolut weiss bedeutet. a* bezeichnet einen Wert auf der Rot-Grün-Achse, wobei positive a*-Werte rote und negative a*-Werte grüne Farben bezeichnen. b* zeigt die Lage des Farbtones auf der Gelb-Blau-Achse, wobei positive b*-Werte gelbe und negative b*-Werte blaue Farben bezeichnen. Die Lage eines Farbtones in der a*-b* - Ebene gibt somit Auskunft über dessen Buntton und dessen Sättigung.

[0049] Die zusätzlichen Farbangaben in den nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf die visuell wahrnehmbaren Farben bei einem Betrachtungswinkel von 0° und 70° bezüglich der Interferenzschichtoberflöhennormalen.

Tabelle 1

Anodisier-Spannung [V]	Sperrschicht-Dicke [nm]	Farbe (nach RAL)		Micro-Colour Messungen		
		0°	70°	L*	a*	b*
60	78	Goldgelb	Kadmiumgelb	62,0	24,8	49,9
80	104	Erikaviolett	Beigebraun	53,9	32,7	-46,3
100	130	Lichtblau	Rotlila	77,2	-31,0	-23,4
180	234	Beigerot	Kadmiumgelb	72,0	32,8	13,3
200	260	Erikaviolett	Honiggelb	65,1	55,9	-32,4
220	286	Blaulila	Blaulila	66,3	14,7	-30,5
240	312	Smaragdgrün	Erikaviolett	77,5	-57,1	17,7
260	338	Hellgrün	Blaulila	82,8	-44,3	61,4
280	364	Ockergelb	Smaragdgrün	81,9	9,1	28,4

Tabelle 2

Anodisier-Spannung [V]	Sperrschicht-Dicke [nm]	Farbe (nach RAL)		Micro-Colour Messungen		
		0°	70°	L*	a*	b*
60	78	Grünbraun	Silbergrau	61,1	1,1	11,5
80	104	Blaulila	Bastaltgrau	60,2	11,3	-17,1
100	130	Lichtblau	Marinblau	68,4	- 6,6	-35,7
180	234	Maisgelb	Braunbeige	59,4	21,0	2,7
200	260	Rotlila	Blassbraun	56,3	34,0	-38,6
220	286	Violettblau	Violettblau	56,9	12,8	-48,1
240	312	Patinagrün	Blaulila	71,8	-51,6	0,4
260	338	Grasgrün	Wasserblau	79,1	-43,0	32,4
280	364	Safrangelb	Maigrün	75,2	17,9	24,6

[0050] Tabellen 3 und 4 zeigen die Resultate der Micro-Colour Messungen nach DIN 5033 für auf matt glänzende Oberflächen hergestellte, verschieden dicke Sperrschichten, die mit einer 10 nm dicken, teiltransparenten Metallschicht versehen sind, wobei in Tabelle 3 die entsprechenden Werte für eine teiltransparente Schicht aus Au und in Tabelle 4 die Werte für eine teiltransparente Schicht aus Pt aufgeföhrt sind.

Tabelle 3

Anodisier-Spannung [V]	Sperrschicht-Dicke [nm]	Farbe (nach RAL)		Micro-Colour Messungen		
		0°	70°	L*	a*	b*
80	104	Erikaviolett	Beigebraun	57,8	40,5	-26,1
100	130	Lichtblau	Rotlila	77,3	-25,9	-31,5
160	208	Schwefelgelb	Kadmiumgelb	91,3	- 7,3	70,6
180	234	Goldgelb	Kadmiumgelb	81,3	16,9	55,8
200	260	Erikaviolett	Honiggelb	70,7	53,2	-22,3
220	286	Blaulila	Blaulila	70,5	15,1	-32,7
240	312	Türkisblau	Erikaviolett	73,7	-23,1	-12,8
260	338	Hellgrün	Blaulila	82,1	-55,9	34,7
280	364	Kadmiumgelb	Gelbgrün	86,0	-12,6	59,0

Tabelle 4

Anodisier-Spannung [V]	Sperrschicht-Dicke [nm]	Farbe (nach RAL)		Micro-Colour Messungen		
		0°	70°	L*	a*	b*
80	104	Beigebraun	Moosgrau	55,0	13,2	- 8,5
100	130	Brillantblau	Rotlila	69,0	- 1,8	-43,8
160	208	Safrangelb	Zitronengelb	84,7	7,3	39,8
180	234	Maisgelb	Braunbeige	75,9	8,2	22,6
200	260	helles Rotlila	Blassbraun	71,6	19,9	-15,9
220	286	Blaulila	Blaulila	68,9	16,3	-33,1
240	312	Taubenblau	Blaulila	70,9	-15,1	-21,5
260	338	Grasgrün	Wasserblau	81,1	-43,8	14,0
280	364	Zinkgelb	Grasgrün	84,0	- 6,9	39,3

[0051] Ein Vergleich der in Tabelle 1 und 2 gefundenen Angaben mit denen der in Tabelle 3 und 4 beschriebenen zeigt deutlich den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Oberflächenschicht des Aluminiumkörpers, d.h. die Struktur der Oberflächenschicht des Aluminiumkörpers bestimmt die Farbe mit.

[0052] Tabelle 5 zeigt für ausgewählte Sperrschichtdickenwerte den Vergleich von Resultaten der Micro-Colour Messungen nach DIN 5033 für Interferenzschichten mit und ohne teiltransparente Schicht.

Tabelle 5

Sperrschicht-Dicke [nm]	Matte Oberfläche								
	nicht bedampft			Au-bedampft			Pt-bedampft		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
104	90,6	-1,2	-6,4	57,8	40,5	-26,1	55,0	13,2	-8,5
234	93,1	3,7	0,3	81,3	16,9	55,8	75,9	8,2	22,6
364	94,4	-0,3	3,1	86,0	-12,6	59,0	84,0	-6,9	39,3

EP 0 802 267 B1

Tabelle 5 (fortgesetzt)

Sperrschicht-Dicke [nm]	Hochglanz-Oberfläche								
	nicht bedampft			Au-bedampft			Pt-bedampft		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
104	88,0	-3,7	-5,5	53,9	32,7	-46,3	60,2	11,3	-17,1
234	87,4	3,1	-4,4	72,0	32,8	13,3	59,4	21,0	2,7
364	89,5	0,2	-0,2	81,9	9,1	28,4	75,2	17,9	24,6

Beispiel 2:

[0053] Eine Aluminiumfolie mit einer elektrolytisch geätzten Hochglanz-Aluminiumoberfläche wird durch Wahl der Anodisierspannung im Bereich von 30 bis 380 V mit erfindungsgemässen Sperrschichten mit Schichtdicken von 39 bis 494 nm versehen. Die Sperrschichten werden weiter mit einer teiltransparenten Chromschicht mit einer für alle Proben einheitlichen Schichtdicke, welche im Schichtdickenbereich von 1 bis 5 nm liegt, versehen. Das Aufbringen der Chromschicht erfolgt durch Sputtern in einem Bandverfahren, wobei die Bandgeschwindigkeit etwa 25 m/min beträgt.

[0054] Tabelle 6 zeigt die Resultate der Micro-Colour Messungen nach DIN 5033 für vorstehend beschriebene Interferenzschichten. Für die Micro-Colour Messungen gelten die in Beispiel 1 gemachten Bemerkungen. Die zusätzlichen Farbangaben nach RAL in Tabelle 6 beziehen sich auf die visuell wahrnehmbaren Farben bei einem Betrachtungswinkel von 0° und 80° bezüglich der Interferenzschicht-Oberflächennormalen.

Tabelle 6

Anodisier-Spannung [V]	Sperrschicht-Dicke [nm]	Micro-Colour Messungen			Farbe (nach RAL)	
		L*	a*	b	0°	80°
30	39	66	3	18	Olivgelb	Hellelfenbein
40	52	50	7	25	Grünbraun	Olivgrau
50	65	38	12	11	Nussbraun	Beige
60	78	30	20	-38	Nachtblau	Blassbraun
70	91	47	0	-45	Enzianblau	Enzianblau
80	104	63	-9	-39	Himmelblau	Himmelblau
90	117	70	-12	-32	Himmelblau	Violettblau
100	130	84	-15	-13	Lichtblau	Brillantblau
110	143	86	-15	-5	Türkisblau	Brillantblau
120	156	89	-12	22	Grünbeige	Blaugrau
130	169	88	-10	36	Honiggelb	farblos
140	182	81	1	63	Zitronengelb	Hellelfenbein
150	195	82	0	62	Zitronengelb	Hellelfenbein
160	208	70	22	46	Safrangelb	Elfenbein
170	221	57	47	-8	Altrosa	Sandgelb
180	234	48	61	-44	Signalviolett	Goldgelb
190	247	45	50	-67	Purpurviolett	Safrangelb
200	260	54	1	-61	Enzianblau	Rosé
210	273	61	-22	-50	Enzianblau	Hellrosa
220	286	72	-48	-20	Wasserblau	Erikaviolett

Tabelle 6 (fortgesetzt)

Anodisier-Spannung [V]	Sperrschicht-Dicke [nm]	Micro-Colour Messungen			Farbe (nach RAL)	
		L*	a*	b	0°	80°
230	299	80	-52	11	Maigrün	Rotlila
240	312	84	-44	38	Gelbgrün	Brillantblau
250	325	85	-32	56	Hellgelbgrün	Lichtblau
260	338	83	-9	53	Ginstergelb	Hellichtblau
270	351	77	27	13	Hellrosa	Türkisblau
280	364	73	42	-5	Altrosa	Maigrün
290	377	68	57	-25	Rosé	Gelbgrün
300	390	62	62	-40	Erikaviolett	Schwefelgelb
310	403	60	56	-46	Verkehrspurpur	Zinkgelb
320	416	59	24	-41	Signalviolett	Beige
330	429	68	-59	1	Wasserblau	Hellrosa
340	442	72	-74	17	Minzgrün	Hellerikaviolett
350	455	75	-73	27	Verkehrsgrün	Erikaviolett
360	468	77	-60	31	Smaragdgrün	Dunkelerikaviolett
370	481	80	-30	21	Patinagrün	Signalviolett
380	494	78	10	1	farblos	Rotlila

Patentansprüche

- Interferenzschicht als farbgebende Oberflächenschicht von Aluminiumkörpern, enthaltend eine Aluminiumoxidschicht sowie eine auf diese abgeschiedene teiltransparente Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumoxidschicht eine anodisch erzeugte, transparente, sowie porenfreie Sperrschicht mit einer gemäss der gewünschten Oberflächenfarbe der Interferenzschicht vorgewählten Sperrschichtdicke d ist, wobei die Sperrschichtdicke d zwischen 20 und 900 nm beträgt, und die teiltransparente Schicht eine wellenlängenabhängige Transmission $\tau(\lambda)$ aufweist, die grösser als 0.01 und kleiner als 1 ist.
- Interferenzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschichtdicke d zwischen 30 und 800 nm, und insbesondere zwischen 35 und 500 nm, beträgt
- Interferenzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht zur Erzeugung einer strukturierten Farbgebung oder zur Bildung eines Farbmusters eine entsprechend vorbestimmte, örtlich unterschiedliche Schichtdicke aufweist.
- Interferenzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die teiltransparente Schicht aus Metall, insbesondere aus Ag, Al, Au, Cr, Cu, Nb, Ni, Pt, Pd, Rh, Ta, Ti, oder einer Metalllegierung enthaltend wenigstens eines dieser vorgenannten Elemente, besteht.
- Interferenzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die teiltransparente Schicht eine Schichtdicke von 0.5 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 80 nm und insbesondere von 2 bis 30 nm aufweist
- Interferenzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die teiltransparente Schicht zur Erzeugung einer strukturierten Farbgebung oder zur Bildung eines Farbmusters eine entsprechend vorbestimmte, örtlich unterschiedliche Schichtdicke aufweist.

7. Interferenzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die teiltransparente Schicht ein gitterförmiges Netz darstellt, wobei die Linienabstände des gitterförmigen Netzes bevorzugt im submikronen Bereich liegen.

8. Interferenzschicht nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die teiltransparente Schicht eine Sol-Gel-Schicht einer Schichtdicke von bevorzugt 0.5 bis 250 µm mit eingelagerten reflektierenden Partikel darstellt, wobei die Abmessungen der reflektierenden Partikel bevorzugt im mikronen oder submikronen Bereich und insbesondere im submikronen Bereich liegen.

9. Interferenzschicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die teiltransparente Sol-Gel-Schicht, enthaltend vorzugsweise im wesentlichen gleichmässig verteilte reflektierende Partikel, zur Erzeugung von optischen Farbmuster eine Struktur mit lokal unterschiedlicher Schichtdicke aufweist.

10. Interferenzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die der Sperrschicht abgewandte Seite der teiltransparenten Schicht mit einer transparenten Schutzschicht vor mechanischen und chemischen Einflüssen geschützt ist.

11. Interferenzschicht nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente Schutzschicht eine Lackschicht, eine Sol-Gel-Schicht, oder eine dünne Oxidschicht aus vorzugsweise SiO₂, Al₂O₃ oder TiO₂ ist.

12. Verfahren zur Herstellung einer Interferenzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Aluminiumkörpers elektrolytisch, in einem das Aluminiumoxid nicht rücklösenden Elektrolyten oxidiert wird, und die gewünschte Schichtdicke d der entstehenden Oxidschicht, gemessen in nm, durch Wahl einer konstanten Elektrolyse-Gleichspannung U in Volt, die nach Massgabe

$$d/1.6 \leq U \leq d/1.1$$

gewählt ist, eingestellt wird, und die derart gebildete Aluminiumoxidschicht auf ihrer freien Oberfläche mit einer teiltransparenten Schicht versehen wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als nicht rücklösender Elektrolyt Lösungen, enthaltend organische oder anorganische Säuren, verwendet werden, und die Lösungen einen pH-Wert von 2 bis 8.5 aufweisen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der nicht rücklösende Elektrolyt eine Lösung von Ammonium- oder Natriumsalzen von organischen oder anorganischen Säuren oder eine Lösung, enthaltend Ammonium- oder Natriumsalze von organischen oder anorganischen Säuren und die entsprechenden organischen oder anorganischen Säuren, darstellt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrolytische Oxidation der Aluminiumoberfläche und/oder das Aufbringen der teiltransparenten Schicht als kontinuierlicher Prozess in einer Durchlaufanlage, vorzugsweise in einer anodischen Bandanodisier- und Beschichtungsanlage, durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass an die Aluminiumoberfläche eine örtlich unterschiedliche Elektrolyse-Gleichspannung U angelegt wird, so dass eine strukturierte Farbgebung oder ein Farbmuster erhalten wird.

Claims

1. Interference layer which acts as a colouring surface layer on aluminium items, said layer containing an aluminium oxide layer and, deposited on this, a partially transparent layer, characterised in that, the aluminium oxide layer is a transparent, pore-free barrier layer produced by anodising, of predetermined thickness d corresponding to the desired surface colour of the interference layer, the thickness d of the barrier layer lying between 20 and 900 nm, and the partially transparent layer exhibiting a wavelength dependent trans-mission $\tau(\lambda)$ which is greater than 0,01 and smaller than 1.

2. Interference layer according to claim 1, characterised in that the thickness d of the barrier layer lies between 30 and 800 nm, in particular between 35 and 500 nm.
3. Interference layer according to claim 1 or 2, characterised in that for the purpose of creating a structured colour effect or to produce a coloured pattern, the barrier layer exhibits appropriate, predetermined, local differences in thickness.
4. Interference layer according to one of the claims 1 to 3, characterised in that the partially transparent layer of metal, in particular of Ag, Al, Au, Cr, Cu, Nb, Ni, Pt, Pd, Rh, Ta, Ti, or a metal alloy containing at least one of these mentioned elements.
5. Interference layer according to one of the claims 1 to 4, characterised in that the partially transparent layer exhibits a layer thickness of 0.5 to 100 nm, especially preferred being a thickness of 1 to 80 nm, and especially 2 to 30 nm.
6. Interference layer according to one of the claims 1 to 5, characterised in that for the purpose of creating a structured colour effect or to produce a coloured pattern, the partially transparent layer exhibits appropriate, predetermined, local differences in thickness.
7. Interference layer according to one of the claims 1 to 6, characterised in that the partially transparent layer is in the form of a lattice-shaped net, wherein the distances between the lines of the lattice-shaped net are preferably in the sub-micron range.
8. Interference layer according to claim 1 or 3, characterised in that the partially transparent layer is a sol-gel layer of preferably 0.5 to 250 μm with reflecting particles embedded therein, where the dimensions of the reflecting particles are preferably in the micron or sub-micron range, preferably in the sub-micron range.
9. Interference layer according to claim 8, characterised in that, for the purpose of creating optical colour patterns, the partially transparent sol-gel layer containing preferably essentially uniformly dispersed reflecting particles exhibits a structure with local differences in layer thickness.
10. Interference layer according to one of the claims 1 to 9, characterised in that the side of the partially transparent layer facing away from the barrier layer is protected from mechanical and chemical effects by means of a transparent protective layer.
11. Interference layer according to claim 10, characterised in that the transparent protective layer is a varnish, a sol-gel layer or a thin oxide layer preferably out of SiO_2 , Al_2O_3 or TiO_2 .
12. Process for manufacturing an interference layer according to one of the claims 1 to 9, characterised in that, the surface of the aluminium item is oxidised electrolytically in an electrolyte that does not redissolve aluminium oxide and that the desired thickness d of the resultant oxide layer, measured in nm, is obtained by choosing a constant electrolyte voltage U in volts according to the relationship

$$d/1.6 \leq U \leq d/1.1$$

and the thus formed aluminium oxide layer is provided with a partially transparent layer on its free surface.

13. Process according to claim, 12, characterised in that, as non re-dissolving electrolyte, solutions containing organic or inorganic acids are employed, and the solutions exhibit a pH-value of 2 to 8.5
14. Process according to claim, 13, characterised in that, the non re-dissolving electrolyte is a solution of ammonium or sodium salts of organic or inorganic acids or a solution containing ammonium or sodium salts of organic or inorganic salts and the corresponding organic or inorganic acids.
15. Process according to one of the claims 12 to 14, characterised in that the electrolytic oxidation of the aluminium surface and/or the provision of the partially transparent layer is performed as a continuous process in a continuous production line, preferably in an anodic strip anodising and coating line.

16. Process according to one of the claims 12 to 15, characterised in that a locally different electrolysing direct current U is applied to the aluminium surface in order to obtain a structured colour effect or coloured pattern.

5 Revendications

- 10 1. Couche d'interférence en tant que couche superficielle donnant la couleur de pièces en aluminium, contenant une couche d'oxyde d'aluminium ainsi qu'une couche partiellement transparente déposée sur cette dernière, caracté-
risée en ce que la couche d'oxyde d'aluminium est une couche barrière transparente et exempte de pores, produite
par voie anodique, avec une épaisseur d de la couche barrière choisie au préalable en fonction de la couleur de
surface souhaitée pour la couche d'interférence, l'épaisseur d de la couche barrière mesurant de 20 à 900 nm, et
en ce que la couche partiellement transparente présente un coefficient de transmission τ (λ) dépendant de la
longueur d'onde qui est supérieur à 0,01 et inférieur à 1.
- 15 2. Couche d'interférence selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche barrière a une épaisseur d de
30 à 800 nm, notamment de 35 à 500 nm.
- 20 3. Couche d'interférence selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que la couche barrière
présente une épaisseur de couche localement variable prédéterminée en conséquence pour produire une teinte
structurée ou former un motif de couleur.
- 25 4. Couche d'interférence selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche partiellement trans-
parente est en métal, notamment en Ag, Al, Au, Cr, Cu, Nb; Ni, Pt, Pd, Rh, Ta, Ti ou en un alliage métallique
contenant au moins l'un des éléments précités.
- 30 5. Couche d'interférence selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la couche partiellement trans-
parente a une épaisseur de couche de 0,5 à 100 nm, de préférence de 1 à 80 nm et notamment de 2 à 30 nm.
- 35 6. Couche d'interférence selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la couche partiellement trans-
parente présente une épaisseur de couche localement variable prédéterminée en conséquence pour produire une
teinte structurée ou former un motif de couleur.
- 40 7. Couche d'interférence selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche partiellement trans-
parente constitue un réseau en forme de grille, l'entraxe des lignes du réseau en forme de grille se situant de
préférence dans le domaine submicronique.
- 45 8. Couche d'interférence selon la revendication 1 ou la revendication 3, caractérisée en ce que la couche partiellement
transparente est constituée d'une couche de sol-gel ayant de préférence une épaisseur de couche de 0,5 à 250
 μm avec des particules réfléchissantes incluses, la taille des particules réfléchissantes se situant de préférence
dans le domaine micronique ou submicronique, notamment dans le domaine submicronique.
- 50 9. Couche d'interférence selon la revendication 8, caractérisée en ce que la couche de sol-gel partiellement trans-
parente, contenant de préférence des particules réfléchissantes essentiellement réparties de manière uniforme,
présente une structure avec une épaisseur de couche localement variable pour produire un motif de couleur op-
tique.
- 55 10. Couche d'interférence selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la face de la couche partielle-
ment transparente opposée à la couche barrière est protégée contre les influences mécaniques et chimiques par
une couche de protection transparente.
11. Couche d'interférence selon la revendication 10, caractérisée en ce que la couche de protection transparente est
une couche de laque, une couche de sol-gel, ou une couche mince d'oxyde, de préférence de SiO_2 , Al_2O_3 ou TiO_2 .
12. Procédé de production d'une couche d'interférence selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que
l'on oxyde la surface de la pièce en aluminium par voie électrolytique, dans un électrolyte qui ne redissout par
l'oxyde d'aluminium, et on ajuste l'épaisseur de couche d souhaitée pour la couche d'oxyde ainsi obtenue, mesurée
en nm, en choisissant une tension continue d'électrolyse U constante en volts qui respecte la relation

$$d/1,6 \leq U \leq d/1,1$$

et on dote la couche d'oxyde d'aluminium ainsi formée d'une couche partiellement transparente sur sa surface libre.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on utilise comme électrolyte non redissolvant des solutions contenant des acides organiques ou inorganiques et en ce que ces solutions présentent un pH de 2 à 8,5.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'électrolyte non redissolvant est une solution de sels d'ammonium ou de sodium d'acides organiques ou inorganiques ou bien une solution contenant des sels d'ammonium ou de sodium d'acides organiques ou inorganiques et les acides organiques ou inorganiques correspondants.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que l'oxydation électrolytique de la surface de l'aluminium et/ou le dépôt de la couche partiellement transparente s'effectuent selon un procédé en continu dans une installation au passage, de préférence dans une installation d'anodisation et de revêtement anodique de bandes.

16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que l'on applique à la surface de l'aluminium une tension continue U d'électrolyse localement variable afin d'obtenir une teinte structurée ou un motif de couleur.