



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.10.2019 Patentblatt 2019/42

(51) Int Cl.:
C25D 11/22 (2006.01) C25D 11/24 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18166369.1**

(22) Anmeldetag: **09.04.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

• **Rich. Steinebach GmbH & Co. KG**
58509 Lüdenscheid (DE)

(72) Erfinder:
• **STAUSBERG, Holger Olaf**
58638 Iserlohn (DE)
• **SINDERMAN, Marco**
56645 Nickenich (DE)

(71) Anmelder:
• **DURA Operating, LLC**
Auburn Hills, MI 48326 (US)

(74) Vertreter: **Bungartz Christophersen mbB**
Im Mediapark 6A
50670 Köln (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES ALUMINIUMBAUTEILS MIT EINER FARBIGEN OBERFLÄCHE**

(57) Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines Aluminiumbauteils mit einer farbigen Oberfläche beansprucht, welches die Schritte Eloxieren der Oberfläche des Bauteils und Aufbringen der farbgebenden Komponente mittels Elektrolyse umfasst.

Das neue Verfahren ist dadurch charakterisiert, dass

der Elektrolyt ein Sn-Salz und ein weiteres Salz eines zweiwertigen Metalls enthält. Durch die Kombination von zwei oder mehreren Metallsalzen bei der elektrolytischen Färbung von Eloxalschichten können eine dichte und farbintensive Färbung auf der Aluminiumoberfläche erhalten werden kann.

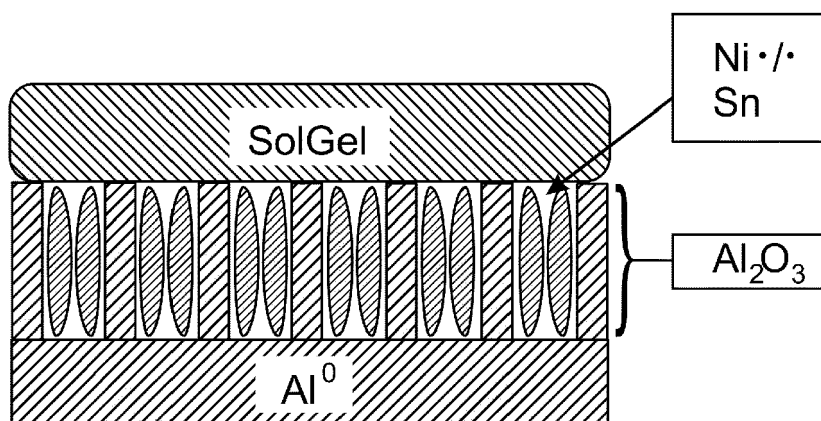


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Aluminiumbauteils mit einer farbigen Oberfläche, wobei bei dem Verfahren die Oberfläche des Bauteils eloxiert und mittels Elektrolyse eine farbgebende Komponente aufgebracht wird. Ferner betrifft die Erfindung ein Bauteil aus Aluminium mit einer farbigen Oberfläche, das nach dem Verfahren hergestellt wurde.

[0002] Bauteile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen finden im Automobilbereich eine breite Anwendung, beispielsweise in Kfz-Karosserien und auch bei dekorativen Bauteilen, wie z.B. Zierleisten. Die Oberfläche des Aluminiums wird in der Regel zunächst durch anodische Oxydation mit einer oxydischen Schutzschicht versehen (Eloxalverfahren). Anschließend können die gebildeten Oxydschichten gefärbt werden, beispielsweise mit organischen oder auch anorganischen Farbstoffen. Die organischen Farbstoffe haben den Nachteil, dass sie nicht UV-stabil sind, so dass die Oberfläche nach einiger Zeit optisch unansehnlich ist.

[0003] Ein weiteres Verfahren zum Anfärben der Oxydschichten ist das elektrolytische Färben (Colinalverfahren). Der Elektrolyt enthält ein färbendes Metallsalz, in der Regel Zinn(II)-Sulfat. Bei diesem Verfahren dringen die Metallionen in die Poren der Schicht ein und die mit Metall gefüllten Poren verursachen durch Aufnahme- und Streueffekte eine lichtechte Färbung. Mit dem elektrolytischen Färben können viele Farbtöne erzielt werden, nachteilig ist, dass eine intensive und gleichmäßige Färbung nur mit relativ hohen Schichten von über 12 µm erzielt werden können. Wegen des unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Metall des Bauteils und der darüber liegenden Schichten kommt es insbesondere bei hohen Temperaturen dazu, dass die aufgetragenen Schichten abplatzen und die Korrosionsbeständigkeit des Metalls sich verschlechtert.

[0004] Anstelle der elektrolytischen Färbung werden die Aluminiumbauteile vielfach auch pulverbeschichtet. Nachteilig ist, dass insbesondere an Ecken und Kanten die pulverbeschichtete Farbe schnell abplatzt. Darüber hinaus zeigt die Pulverbeschichtung nicht die typische Metalloberfläche, die viele Kunden wünschen.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Herstellen eines Aluminiumbauteils mit einer farbigen Oberfläche zu schaffen, das eine stabile und UV-resistente farbige Schicht mit einer großen Farbtiefe zu erzeugen vermag. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Bauteil mit einer solchen farbigen Schicht zu schaffen, das insbesondere Teil eines Kraftfahrzeuges und besonders bevorzugt Teil der Karosserie eines Kraftfahrzeuges oder ein Anbauteil zum Befestigen an der Karosserie eines Kraftfahrzeuges ist.

[0006] Diese Aufgabe wird nach der Erfindung bezüglich des Verfahrens durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Bezüglich des Bauteils wird die Aufgabe durch ein Bauteil nach Anspruch 11 gelöst.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist

demgemäß ein Verfahren zum Herstellen eines Aluminiumbauteils mit einer farbigen Oberfläche, welches insbesondere die Schritte umfasst:

- 5 • Eloxieren der Oberfläche des Bauteils,
- Aufbringen der farbgebenden Komponente mittels Elektrolyse, und das
- wobei
- der Elektrolyt ein Sn-Salz und ein weiteres Salz eines zweiwertigen Metalls enthält.

[0008] Erfindungsgemäß wurde überraschend festgestellt, dass durch die Kombination von zwei oder mehreren Metallsalzen bei der elektrolytischen Färbung von Eloxalschichten eine Dichte und farbintensive Färbung auf der Aluminiumoberfläche erhalten werden kann. Die Schichten sind dabei relativ dünn, so dass sich der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient der Beschichtung und des Metalls bei hohen Temperaturen oder auch bei niedrigen Temperaturen kaum bemerkbar macht und die Beschichtung im Wesentlichen unversehrt bleibt.

[0009] Das neue Verfahren eignet sich insbesondere zum Einfärben von Aluminiumbauteilen aller Art, wobei unter dem Begriff Aluminiumbauteil auch Bauteile oder sonstige Teile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen zu verstehen sind. Bauteile können insbesondere Bauteil eines Kraftfahrzeuges und besonders bevorzugt Teil der Karosserie eines Kraftfahrzeuges oder ein Anbauteil zum Befestigen an der Karosserie eines Kraftfahrzeuges sein.

[0010] Das Aluminiumbauteil wird in einem ersten Verfahrensschritt eloxiert. Das Eloxieren kann in sich bekannter Weise erfolgen. Durch das Eloxieren bildet sich auf der Aluminiumoberfläche eine oxydische Schutzschicht. Diese Schicht ist feinkristallin und weist Poren auf, die im nächsten Schritt die farbgebende Substanz aufnehmen. Diese farbgebende Schicht wird im nächsten Verfahrensschritt mittels Elektrolyse aufgebracht. Der Elektrolyt enthält erfindungsgemäß als eine Komponente ein Sn-Salz in Kombination mit einem Salz eines weiteren zweiwertigen Metalls.

[0011] Das oben genannte zweiwertige Metallsalz ist vorzugsweise ausgewählt aus Salzen von Ni, Co, Cu, Mn und/oder Fe. Geeignet sind alle wasserlöslichen Salze, insbesondere Halogenide und Sulfate. Es wurde festgestellt, dass mit einer Kombination aus einem Sn-Salz und einem weiteren Metallsalz bereits bei einer relativ geringen Schichtdicke eine dichte farbige Schicht erzeugt werden kann.

[0012] Besonders vorteilhaft ist, dass auch eine schwarze Farbschicht erhalten werden kann. Eine besonders bevorzugte Kombination ist die Verwendung eines Sn(II)-Salzes mit einem Ni(II)-Salz, insbesondere die Verwendung von SnSO₄ und NiSO₄.

[0013] Die beiden Salze werden ein in sich bekannter Weise dem Elektrolyten zugesetzt. Das Sn-Salz liegt im Elektrolyten bzw. in der Elektrolytlösung vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 15g/L vor. Die Kon-

zentration des weiteren Metallsalzes liegt vorzugsweise zwischen 2 bis 200 g/l. Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Farbtiefe und Stabilität werden erreicht, wenn das Sn-Salz in einer Menge zwischen 1 und 10 g/L und das weitere Salz in einer Menge zwischen 30 und 150 g/L im Elektrolyten vorliegt. Das Sn-Salz und das weitere Metallsalz liegen vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1:20 und 1:200, insbesondere zwischen 1:30 bis 1:100, vor.

[0014] Die farbgebende Elektrolyse kann in ein sich bekannter Weise durchgeführt werden, vorzugsweise wird Wechselspannung angelegt. Der Elektrolyt enthält als weitere Komponenten, Schwefelsäure Eisen(II)-sulfat, Sulfophtalsäure, Sulfosalicylsäure. Der pH-Wert des Elektrolyten liegt vorzugsweise zwischen über 1, insbesondere <1 bis 2. Die Elektrolyse wird vorzugsweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur bis ca. 22°C durchgeführt. Üblicherweise erfolgt das elektrolytische Färben mit Wechselspannung.

[0015] Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass durch die Kombination von zwei oder mehreren Metallsalzen eine farbige Oberfläche mit einer tiefen Färbung erhalten werden kann. Die Schichtdicke dieser elektrolytisch aufgetragenen Schicht liegt vorzugsweise zwischen 6 und 11 µm, insbesondere zwischen 6 und 10 µm. Die geringe Schichtdicke hat den weiteren Vorteil, dass die Elektrolyse in sehr viel kürzerer Zeit durchgeführt werden kann als nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, so konnte die Verfahrensdauer der elektrolytischen Färbung um 30% reduziert werden.

Durchführen der Elektrolyse

[0016] Ein nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren eloxiertes Aluminiumbauteil wurde in ein Elektrolysebad gegeben. Der Elektrolyt enthielt 5g/l, Schwefelsäure, 100g/l Nickelsulfat*6H₂O 1,7 g/l Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-sulfat 2g/l, Sulfophtalsäure SSA 15g/l die Temperatur betrug 20°C. Zur Durchführung der Elektrolyse wurde eine Wechselspannung von 15-18V angelegt. Die Elektrolyse wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten durchgeführt. Anschließend wurde das Bauteil dem Elektrolysebad entnommen, gespült und in bekannter Weise in eine VE-Heißwasserverdichtung 15min eingebracht. In bekannter Weise wurde hier die Eloxalschicht durch die Einlagerung von Wasser und der damit verbundenen Volumenerweiterung verdichtet.

[0017] Das Bauteil aus der Elektrolyse wird in einem abschließenden Verfahrensschritt dem Sol-Gel-Verfahren unterzogen, wobei eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von 2,5 µm aufgebracht wurde.

[0018] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels anhand der Zeichnung.

[0019] In der Zeichnung zeigt Figur 1 eine Beschichtung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann.

[0020] Auf einer eloxierten Aluminiumoberfläche wird die farbgebende Komponente mittels Elektrolyse abgeschieden, wobei der Elektrolyt eine Salzlösung aus einem Sn-Salz und einem weiteren zweiwertigen Metallsalz ist. Es wird eine anodisierte Schicht erhalten, die Aluminiumoxid sowie die beiden während der Elektrolyse abgeschiedenen Metalle enthält. Anschließend wird eine Deckschicht mittels eines Sol/Gel-Prozesses aufgebracht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Aluminiumbauteils mit einer farbigen Oberfläche, welches die Schritte umfasst:

- µ Eloxieren der Oberfläche des Bauteils,
- - Aufbringen der farbgebenden Komponente mittels Elektrolyse,

dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt ein Sn-Salz und ein weiteres Salz eines zweiwertigen Metalls enthält.

2. Verfahren Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das weitere Salz ausgewählt ist aus Salzen von Ni, Co, Cu, Mn und/oder Fe.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sn-Salz und das weitere Salz in Form der Sulfate eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sn-Salz im Elektrolyt in einer Konzentration von 0,1 bis 15 g/L vorliegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das weitere Salz in einer Konzentration von 2 bis 200g/l vorliegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sn-Salz und das weitere Salz im Elektrolyt in einem Verhältnis von 1:20 bis 1:200.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet** der Elektrolyt einen pH-Wert von <1 bis 2 aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil in einem nachgelagerten Verfahrensschritt mit einer Sol-/Gel-Beschichtung versehen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine schwarze Ober-

fläche hergestellt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrolytisch auf- 5
gebrachte Schicht eine Dicke von 6 bis 11 μm , vor-
zugsweise von 6 bis 10 μm , aufweist.
11. Bauteil aus Aluminium, welches eine schwarze 10
Oberfläche aufweist und mittels eines Verfahrens
nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wur-
de.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

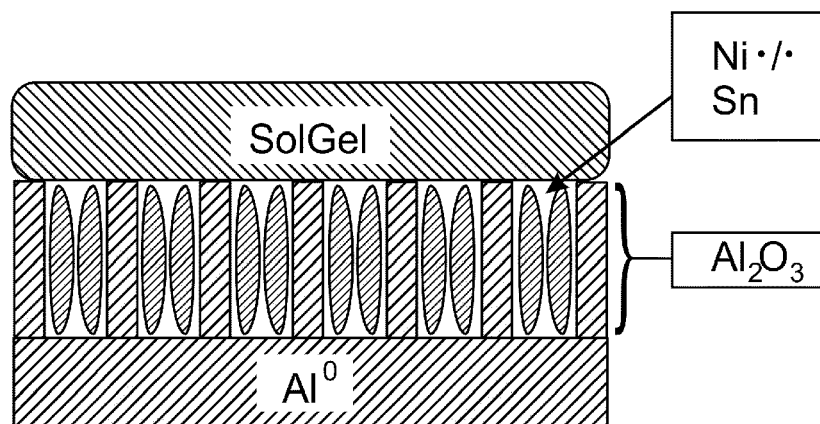


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 16 6369

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 354 365 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 14. Februar 1990 (1990-02-14)	1-5,7, 9-11	INV. C25D11/22
Y	* Seite 7, Zeilen 24-46 * -----	8	C25D11/24
X	US 4 310 586 A (SHEASBY PETER G ET AL) 12. Januar 1982 (1982-01-12)	1-7,10	
Y	* Beispiel 3 * -----	8	
X	US 4 401 525 A (RUF ERICH [DE]) 30. August 1983 (1983-08-30)	1-5,10	
Y	* Beispiel 1 * -----	8	
X	US 4 226 680 A (COOKE WILLIAM E ET AL) 7. Oktober 1980 (1980-10-07)	1,2,10	
Y	* Anspruch 16 * -----	8	
X	US 3 787 295 A (ENDINGER F ET AL) 22. Januar 1974 (1974-01-22)	1-5,7, 9-11	
Y	* Beispiele 1,2 * -----	8	
X	US 3 773 631 A (IMMEL W ET AL) 20. November 1973 (1973-11-20)	1-5,7, 9-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	* Spalte 3, Zeilen 21-35; Beispiel 20 * -----	8	C25D
X	AT 340 219 B (KELLER EBERHARD [DE]) 12. Dezember 1977 (1977-12-12)	1-4,10	
Y	* Beispiel 9 * -----	8	
Y	EP 2 824 221 A1 (ELOXAL HÖFLER GMBH [DE]) 14. Januar 2015 (2015-01-14) * Absatz [0030]; Ansprüche 10,13 * -----	8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. Oktober 2018	Prüfer Suárez Ramón, C
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 16 6369

12-10-2018

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0354365	A1	14-02-1990	AR	241811 A1	30-12-1992
			AU	608992 B2	18-04-1991
			BR	8903541 A	13-03-1990
			CA	1339115 C	29-07-1997
			CN	1039452 A	07-02-1990
			DD	284061 A5	31-10-1990
			DE	3824403 A1	25-01-1990
			DK	355689 A	20-01-1990
			EP	0354365 A1	14-02-1990
			ES	2041899 T3	01-12-1993
			FI	893466 A	20-01-1990
			HU	205973 B	28-07-1992
			JP	2916168 B2	05-07-1999
			JP	H0273994 A	13-03-1990
			MX	173050 B	31-01-1994
			NO	892946 A	22-01-1990
			NZ	229976 A	26-04-1991
			PL	162190 B1	30-09-1993
			PT	91208 A	08-02-1990
			SU	1722235 A3	23-03-1992
			TR	23878 A	16-10-1990
			US	5064512 A	12-11-1991
			YU	142989 A	30-04-1991
			ZA	8905472 B	28-03-1990

US 4310586	A	12-01-1982	AT	365245 B	28-12-1981
			AU	525858 B2	02-12-1982
			BR	7900288 A	14-08-1979
			CA	1146114 A	10-05-1983
			DE	2961521 D1	04-02-1982
			DK	16179 A	18-07-1979
			EP	0003175 A1	25-07-1979
			ES	476908 A1	01-12-1979
			IE	47725 B1	30-05-1984
			IL	56429 A	30-10-1981
			IN	151147 B	26-02-1983
			JP	S54112347 A	03-09-1979
			NO	790150 A	18-07-1979
			NZ	189336 A	26-08-1980
			PH	15331 A	24-11-1982
			PT	69078 A	01-02-1979
			US	4310586 A	12-01-1982
			ZA	7900085 B	27-12-1979

US 4401525	A	30-08-1983	BR	7906756 A	03-06-1980
			DE	2850136 A1	22-05-1980

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 16 6369

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-10-2018

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		DK 486579 A	19-05-1980
		EP 0011097 A2	28-05-1980
		US 4401525 A	30-08-1983

US 4226680 A	07-10-1980	KEINE	

US 3787295 A	22-01-1974	AT 323497 B	10-07-1975
		BE 764954 A	16-08-1971
		CH 535835 A	15-04-1973
		DE 2116251 A1	14-10-1971
		DK 144481 B	15-03-1982
		FI 51501 B	30-09-1976
		FR 2085799 A1	31-12-1971
		GB 1342776 A	03-01-1974
		NL 7104433 A	05-10-1971
		NO 131551 B	10-03-1975
		SE 373607 B	10-02-1975
		US 3787295 A	22-01-1974

US 3773631 A	20-11-1973	FR 2111674 A1	09-06-1972
		US 3773631 A	20-11-1973

AT 340219 B	12-12-1977	KEINE	

EP 2824221 A1	14-01-2015	EP 2824221 A1	14-01-2015
		EP 3019644 A1	18-05-2016
		ES 2626822 T3	26-07-2017
		WO 2015003798 A1	15-01-2015

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82