



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003816**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C25D11/14.
- ⑦1 Aanvrager: Empresa Nacional del Aluminio S.A. (Endasa) te Madrid.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8003816.
- ②2 Ingediend 1 juli 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 4 juli 1979.
- ③3 Land van voorrang: Spanje (ES).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 482210 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 6 januari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium.

De uitvinding heeft betrekking op een nieuwe werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium.

Hoewel de baden en procedures, die gebruikt worden bij werkwijzen voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium met anorganische pigmenten het aantal op dit gebied bestaande octrooien hebben vergroot, zijn in feite de met bekende technieken op technische schaal geproduceerde kleuren tamelijk slecht.

Het onderzoek naar nieuwe baden en werkwijzen met het idee om nieuwe kleuren te verkrijgen is een algemene trend op dit gebied.

10 In 1968 werd in het Franse octrooi 1.605.100 een nieuwe werkwijze beschreven voor het kleuren, waarbij gele en steenrode kleuren werden verkregen door partieel anodisch oplossen van de op de bodem van de blaas in een natriumthiosulfaatoplossing afgezette deeltjes.

Vervolgens werd in de Duitse octrooien 2.106.388 en 2.106.389 15 een nieuwe werkwijze beschreven voor het verkrijgen van blauwachtige kleuren, welke werkwijze in hoofdzaak bestond uit het electrolytisch afzetten van metalen, zoals koper, cobalt en nikkel op een met chroomzuur gevormde anodische laag en gelijktijdig persen van een minster onder speciale omstandigheden. Het nadeel hiervan is dat de kleuring 20 slechts plaats kan vinden op met chroomzuur geanodiseerde monsters teneinde de nieuwe kleuren te verkrijgen, terwijl bovendien in specifieke oplossingen moet worden geperst.

Sinds 1974 zijn verschillende octrooien verschenen, o.a. het Spaanse octrooi 437.604 en het Franse octrooi 2.236.029, volgens 25 welke andere kleuren dan die welke normaal worden verkregen in de electrolytische kleurbaden werden gerealiseerd door hoge concentraties zwavelzuur te gebruiken.

Deze werkwijzen hebben het typische nadeel dat met hoge protonenconcentraties moet worden gewerkt, d.w.z. de mogelijkheid dat 30 bij niet erg hoge voltages afbladderingen optreden. Een ander belangrijk probleem dient te worden benadrukt, d.w.z. de competitie tussen de ontlading van de minder edele ionen dan waterstof en de protonen zelf. Als gevolg van dit nadeel kunnen donkere kleurtonen in de meeste baden niet worden gerealiseerd. Anderzijds kunnen bij 35 hoge protonenconcentratie verliezen in de intensiteit van de kleur en bij

in de was- en perswerkwijzen veroorzaken.

Vervolgens werd volgens het Franse octrooi 2.318.245 onder toepassing van een dubbel anodisatieprocédé een ruim gebied van kleuren en kleurtönen verkregen door optische interferentie tussen het door het kleurende pigment gereflecteerde licht en het door het oppervlak van het aluminium gereflecteerde licht.

De werkwijze voor het verkrijgen van dit type kleuring door optische interferentie heeft het nadeel, dat voor het verkrijgen van de nieuwe kleuren de elementen onderworpen moeten worden aan een chemische of electrolytische behandeling tussen de anodisatiemerkwijze en de kleuringswerkwijze, zodat de volledige blaas of tenminste de bodem daarvan wordt verwijld. Een andere eigenschap van deze werkwijze berust op het gebruiken van voltages van meer dan 35 V bij de anodisatiemerkwijze. Dit leidt tot ernstige bezwaren in de normaliter in deze werkwijzen toegepaste baden.

Vervolgens werden volgens het Franse octrooi 2.380.257 verschillende gekleurde electrolytische afzettingen op aluminium verkregen, welke afzettingen het nadeel hadden dat zij niet goed hechtten en niet tegen corrosie bestand waren. Derhalve was het noodzakelijk om een laag van lak of vernis aan te brengen op monsters, die met deze werkwijze waren behandeld.

De werkwijze volgens de uitvinding heeft de volgende voordelen in vergelijking tot de bekende technieken, welke in de bovenstaand vermelde octrooien zijn beschreven:

1. Hij laat toe dat bij hogere pH-waarden dan 0,8 wordt gewerkt.
2. Hij vereist geen heranodisatiebad, d.w.z. deze werkwijze volgt de bekende tweefasenkleuringswerkwijze.
3. Hij leidt tot gereede produkten met een breed gebied aan kleuren en kleurtönen, die tegen licht en corrosie bestand zijn.

De werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium volgens de uitvinding vangt aan met het produceren van een aluminiumoxydelag op het metaal onder toepassing van de gebruikelijke werkwijze in een zwavelzuurbad, maar met een concentratie van 150-200 g/l, een voltage tussen de elektroden van 12-20 V, en een stroomdichtheid van 1-2 A/dm². De duur van deze behandeling kan variëren van

15 minuten tot 1 uur.

Nadat eenmaal de anodische laag op de voorwerpen is aangebracht, worden deze in het kleuringsbad gebracht.

In het vermelde kleuringsbad wordt het voorwerp onderworpen aan twee verschillende electrolytische trappen. De eerste trap bestaat uit het onderwerpen van het geanodiseerde aluminiumvoorwerp aan een continue pulserende spanning, die vastligt of geprogrammeerd is, waarbij de duur van de electrolytische behandeling varieert van 3-10 minuten en de gemiddelde spanning varieert van 7-35 V. Het in deze eerste trap van de kleuringsbehandeling gebruikte golftype kan golfachtig of van elk ander type zijn.

De tweede trap van de behandeling bestaat uit verschillende mogelijkheden. Ten eerste kan een negatieve continue pulserende spanning worden geprogrammeerd op de golfvorm van de eerste trap gedurende een tijdsperiode van 2 tot 30 minuten, afhankelijk van de te verkrijgen kleur en kleurtoon. De piekspanningen van de negatieve semigolf voor het verkrijgen van verschillende kleuren en kleurtonen hangen af van de vereiste spanningsduur en van de piekspanning van de positieve semigolf, maar kunnen variëren van 7 tot 25 V.

Het voorgaande zal nader worden toegelicht aan de hand van de tekening, waarin

fig. 1 het type spanning illustreert, waaraan het aluminium voorwerp in de eerste van de twee electrolytische trappen waaruit de tweede fase van de werkwijze bestaat, wordt onderworpen;

fig. 2 de spanning illustreert die behoort bij de tweede electrolytische trap waaraan het voorwerp wordt onderworpen;

fig. 3 een variant illustreert van de spanning die op het aluminium voorwerp in de genoemde tweede electrolysetrap kan worden aangelegd;

fig. 4 een andere variant illustreert van deze zelfde in de tweede trap aangelegde spanning;

fig. 5 de anodische en kathode piekspanningen illustreert, die in een voorbeeld van praktisch toepassing zijn gebruikt,

fig. 6 de kathode stroomdichtheid illustreert, die behoort bij hetzelfde voorbeeld van praktische toepassing,

fig. 7 de anodische stroomdichtheid illustreert in het genoemde voorbeeld.

Zoals kan worden gezien wordt derhalve in de eerste electrolyse-trap, die behoort bij de tweede fase van de werkwijze, het aluminium-
5 voorwerp onderworpen aan een vaste of geprogrammeerde continue pulserende spanning, zoals in fig. 1 is weergegeven, terwijl in de tweede trap van de behandeling een negatieve continue pulserende spanning kan worden geprogrammeerd, zoals in fig. 2 is geïllustreerd, op de golfvorm van de eerste trap, welke tweede trap verder de mogelijkheden toelaat,
10 die in de fig. 3 en 4 worden getoond, volgens welke het aluminium voorwerp nadat de eerste trap is voltooid, wordt onderworpen aan een behandeling onder potentio-statische omstandigheden met gepolariseerde of niet gepolariseerde stromen.

De bij deze elektrische behandelingen toegepaste baden zijn gekenmerkt doordat ze als kleuringsmaterialen metaalzouten uit de groep
15 koper, tin, nikkel en cobalt of mengsels van deze zouten bevatten. Elk type anion kan met deze kationen worden toegepast, hoewel sulfaten bij voorkeur worden toegepast.

De pH is bij de behandeling bij voorkeur groter dan 0,8 en de
20 bedrijfstemperatuur kan variëren van 15 tot 25°C, zonder dat opmerkelijke veranderingen in kleur worden waargenomen.

De concentraties van de kleur producerende zouten kunnen tussen 5 en 50 g/l liggen.

De volgende voorbeelden illustreren praktische toepassingen van de
25 werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium.

Voorbeeld I:

Een proefmonster, geanodiseerd in een mengsel van zwavelzuur en oxaalzuur, waarbij de concentratie van het eerstgenoemde zuur 165 g/l en dat van het laatstgenoemde zuur 30 g/l bedroegen, werd in een bad
30 gebracht, dat 20 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30 g/l wijnsteen zuur, 30 g/l boorzuur bevatte en een pH van 1,5 had.

De pH werd ingesteld onder toepassing van 1 N zwavelzuur of MgO wanneer de pH in feite lager dan 1,5 was.

Het geanodiseerde proefmonster werd in de eerste trap onderworpen
35 aan een alternerende spanning als in fig. 1 is weergegeven, d.w.z.

een positieve piekspanning van 25 V gedurende een tijdsperiode van 7 minuten. Na afloop van deze tijdsperiode werd de negatieve spanning verhoogd tot 12 piek V, waardoor de kleuringsprocessen een aanvang namen. Men verkreeg de volgende kleurschaal:

5	<u>Tijd (min)</u>	<u>kleur</u>
	1	violet-grijs
	2	brons
	3	blauw-grijs
	4	violet
10	5	bruin

Voorbeeld II:

Een monster, dat in een oplossing van zwavelzuur met een concentratie van 165 g/l was geanodiseerd, werd in een bad gebracht, dat 30 g/l H_3BO_3 , 10 g/l $SnSO_4$, 10 g/l H_2SO_4 en 15 g/l wijnsteenzuur bevatte en een pH van 0,9 had.

Het geanodiseerde monster werd in de eerste trap onderworpen aan een continue spanning, zoals weergegeven in fig. 1. D.w.z. een positieve piekspanning van 30 V gedurende een periode van 12 minuten. Nadat deze tijdsperiode verstreken was, werd de negatieve spanning verhoogd tot 14 V, waardoor het kleuringsproces een aanvang nam, waarbij de volgende kleurschaal werd verkregen:

	<u>Tijd (min)</u>	<u>kleur</u>
	3	lichtbrons
	5	geel
25	10	blauw-grijs
	14	groen
	18	brons
	25	zwart

Voorbeeld III:

Een proefmonster, geanodiseerd volgens de werkwijze van voorbeeld I, werd in de kleuringsoplossing van hetzelfde voorbeeld gebracht.

Het geanodiseerde proefmonster werd in de eerste trap onderworpen aan een halvegolf continue pulserende spanning met een maximum spanning van 30 V en werd gedurende 5 minuten onder deze omstandigheden gehouden. Nadat deze periode was verstreken, werd de toename van de negatieve piek-

spanning geprogrammeerd op een snelheid van 4 V/min, totdat een maximum spanning van 12 V was bereikt. Aan het einde van deze 7 minuten vanaf het begin van de programmering van de negatieve spanning, verkreeg het monster een uniforme olijfgroene kleur.

5 Later onderzoek op dit gebied leidde tot de conclusie, dat de in de eerste trap van de tweede fase van de werkwijze toegepaste continue pulserende spanning met waarden van 7 tot 35 V bij voorkeur gedurende een maximum periode van 30 minuten onder aanhouden van een minimumduur van 3 minuten wordt gebruikt.

10 Eveneens werd geconcludeerd, dat het metaal bij voorkeur aan potentio-
statische omstandigheden met gepolariseerde of niet gepolariseerde stro-
men tijdens deze eerste trap van de tweede fase van de werkwijze werd
onderworpen. In deze richting kan het gedurende de eerste trap aange-
legde voltage samenvallen met het eerder in de tweede trap aangelegde
15 voltage, zoals in fig. 2 is geïllustreerd, of een voltage van het type,
dat in fig. 8 is geïllustreerd.

Een geprogrammeerde of vastgelegde negatieve continue pulserende
spanning kan worden aangelegd op de eerdergenoemde golfvorm, die overeen-
komt met deze eerste trap van de tweede fase van de werkwijze, gedurende
20 eveneens een tijdsperiode van 3 tot 30 minuten, afhankelijk van de in
de volgende trap te verkrijgen kleur en kleurtoon.

De piekspanningen van de negatieve semigolf voor het verkrijgen van
verschillende kleuren en kleurtonen hangen af van de vereiste behande-
lingstijden en van de piekspanning van de positieve semigolf, maar kunnen
25 variëren van 2 tot 15 V, mits deze spanning geen kleur veroorzaakt.

Gedurende de tweede trap van deze tweede fase van de werkwijze wordt
het reeds geprepareerde voorwerp aan kleuring onderworpen. De voor deze
electrische behandelingen gebruikte baden zijn die welke reeds eerder
zijn genoemd en worden gekenmerkt doordat ze kleuringsmaterialen be-
30 vatten, zoals metaalzouten uit de groep koper, tin, nikkel en cobalt
of mengsels van deze metalen.

CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium, met het kenmerk, dat in de eerste trap daarvan een aluminium-oxydelaag wordt geproduceerd op het metaal onder toepassing van een zwavelzuurbad dat een concentratie van 150-200 g/l heeft, een spanning tussen de elektroden van 12-20 V, en een stroomdichtheid van 1-2 A/dm², waarbij de duur van deze behandeling varieert van 15 tot 60 minuten, terwijl de tweede trap van de werkwijze bestaat uit het inleiden van het metaal in een kleuringsbad, waarin twee verschillende electrolysetrappen worden uitgevoerd, in de eerste waarvan het metaal wordt onderworpen aan een continue pulserende spanning, terwijl in de tweede een negatieve continue pulserende spanning op de golfvorm van de eerste trap wordt geprogrammeerd.

2. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de in de eerste trap van de tweede fase aangelegde gemiddelde spanning tussen 7 en 35 V ligt, de duur van de electrolysebehandeling varieert van 3 tot 10 minuten en de in de eerste fase van de behandeling gebruikte golf golfachtig of van elk ander type kan zijn.

3. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de continue spanning in de tweede trap van de tweede fase wordt aangelegd gedurende een tijdsperiode van 2 tot 30 minuten, afhankelijk van de te verkrijgen kleur en kleurtoon, waarbij de waarde van de aangelegde spanning 7-25 V bedraagt, refererend aan de piekwaarde van de negatieve semigolf, welke waarde afhangt van de kleur, de kleurtoon en de behandelingstijd.

4. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het metaal aan potentiostatische omstandigheden met de gepolariseerde of niet gepolariseerde stromen in de tweede trap van de tweede fase wordt onderworpen.

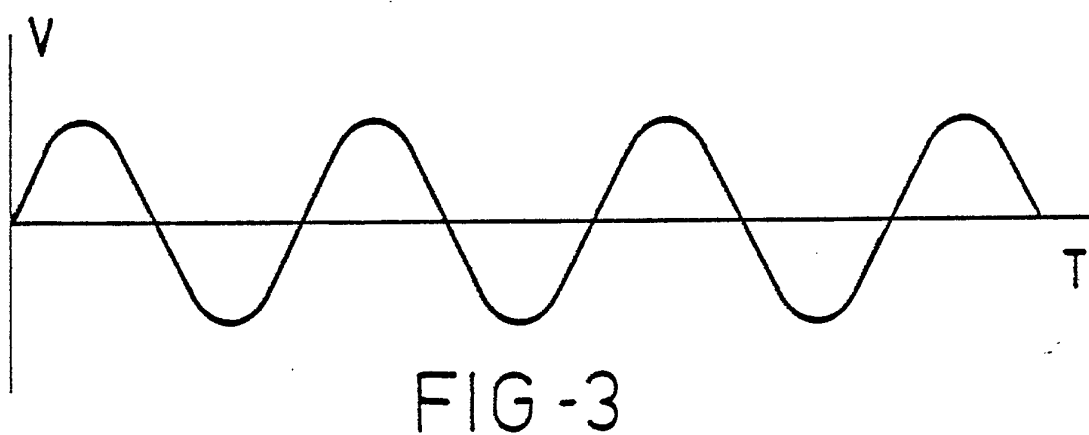
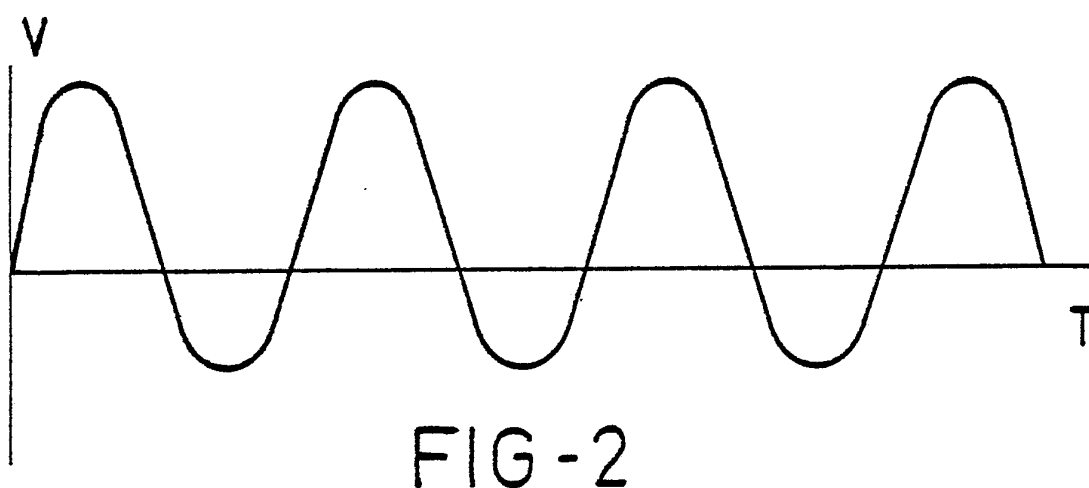
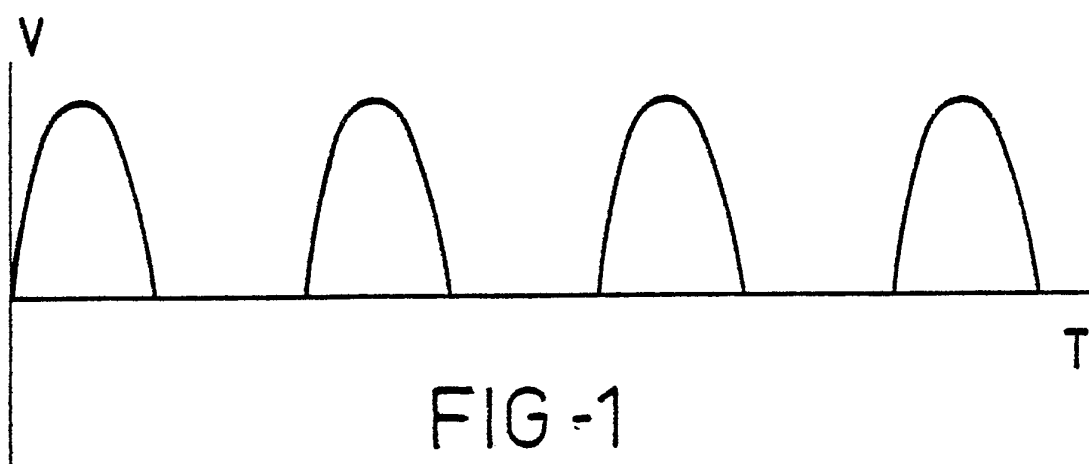
5. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium volgens een of meer van de conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de duur van de behandeling, die overeenstemt met de eerste trap van de tweede fase, 3-30 minuten is.

6. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd

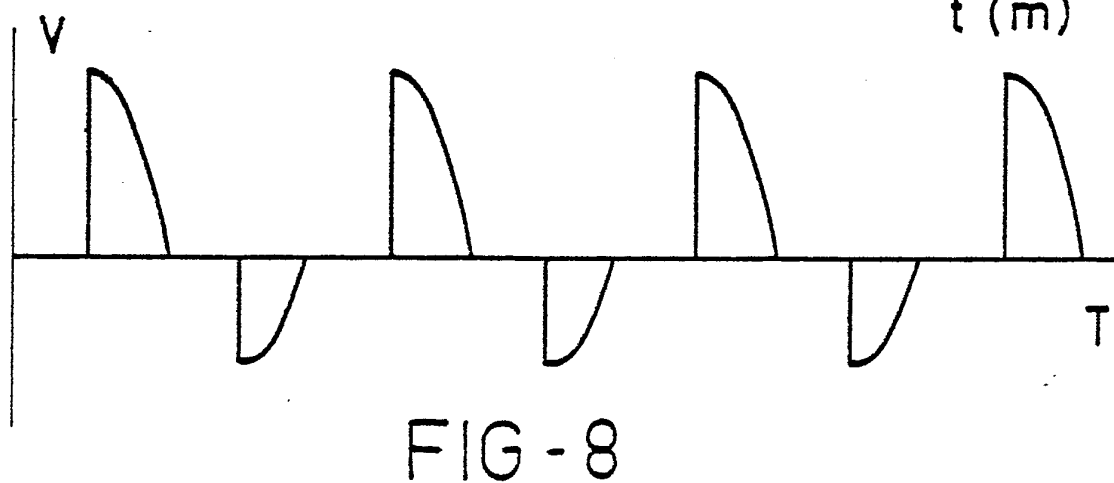
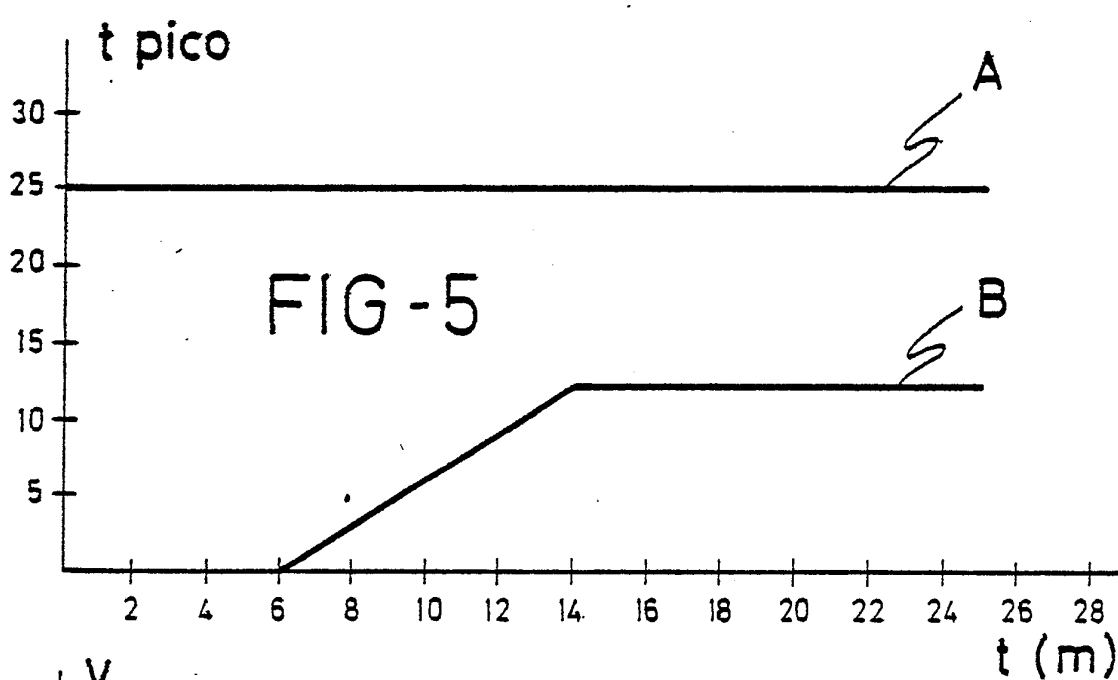
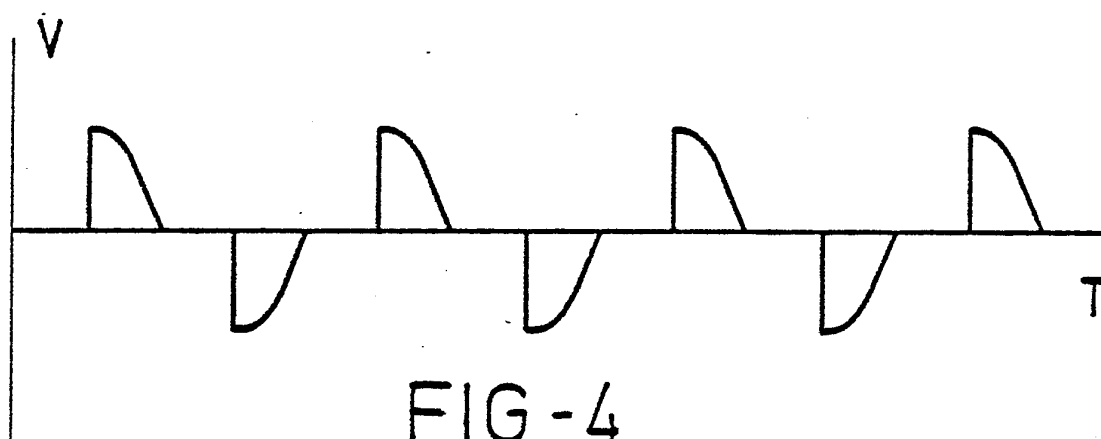
aluminium volgens een of meer van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat gedurende de eerste trap van de tweede fase een geprogrammeerde of vastgelegde negatieve continue pulserende spanning wordt aangelegd op de continue pulserende spanning gedurende een tijdsperiode van
5 3-30 minuten, en dat de piekwaarden van deze spanning op hun beurt 2-15 V bedragen, afhankelijk van de piekspanningen van de positieve semigolf en de te verkrijgen kleuren en kleurtonen.

7. Werkwijze voor het electrolytisch kleuren van geanodiseerd aluminium volgens een of meer van de conclusies 1-6, met het kenmerk,
10 dat gedurende de eerste trap van de tweede fase van de behandeling het metaal aan potentiostatistische omstandigheden wordt onderworpen met behulp van gepolariseerde stromen.

8. Voorwerp, verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1-7.



8003816



8003816

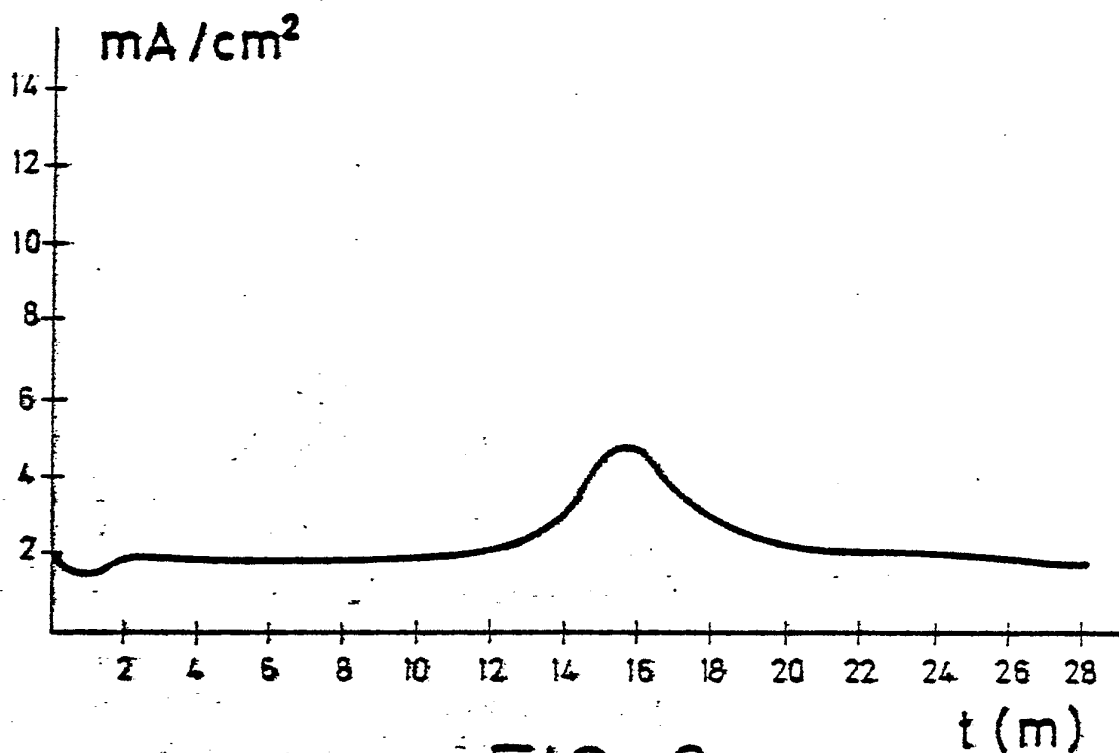


FIG -6

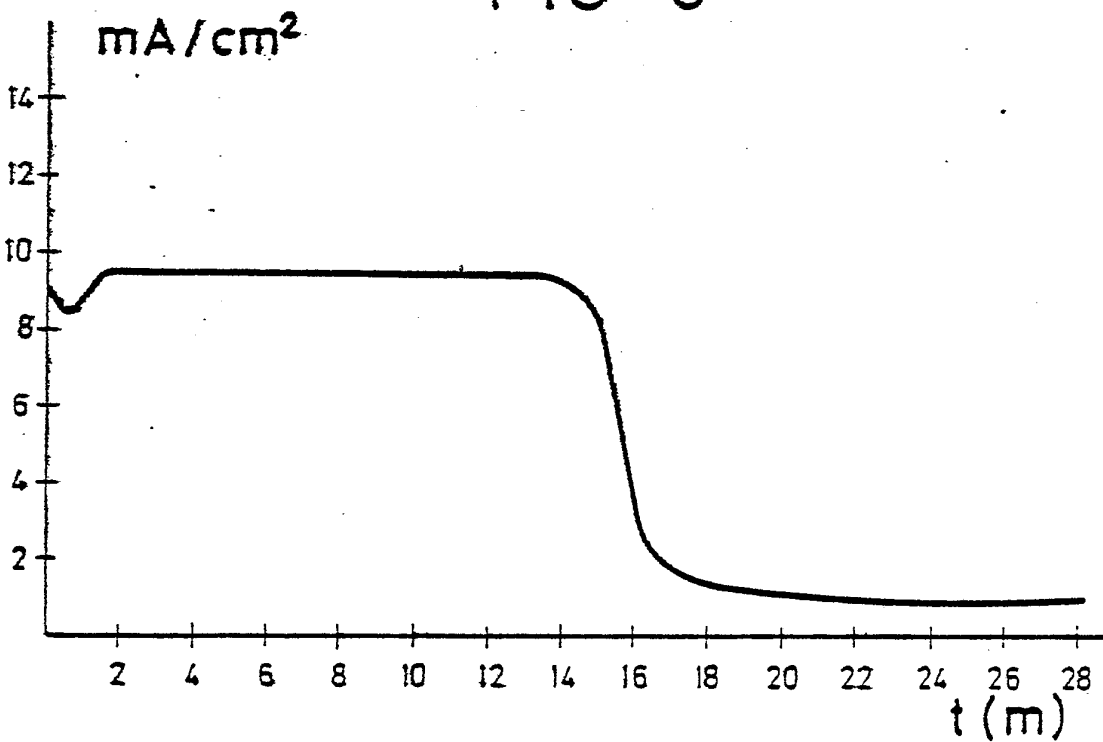


FIG -7

8003816