



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 555 244 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **12.04.95**

Int. Cl.⁶: **C25D 11/22**

Anmeldenummer: **91918011.7**

Anmeldetag: **21.10.91**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/01994

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/07976 (14.05.92 92/11)

ELEKTROLYTZUSATZMITTEL FÜR EIN FÄRBEBAD ZUR ALUMINIUMEINFÄRBUNG UND VERFAHREN ZUR EINFÄRBUNG VON ALUMINIUM.

Priorität: **29.10.90 DE 4034304**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.93 Patentblatt 93/33

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
12.04.95 Patentblatt 95/15

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 384 037

Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

Erfinder: **DE RIESE-MEYER, Loert**
Kölner Landstrasse 278
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: **SANDER, Volker**
Gerresheimer Strasse 90
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **LINDENER, Jürgen**
Zoppoter Strasse 35
D-4000 Düsseldorf (DE)

EP 0 555 244 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung beschreibt ein neues Elektrolytzusatzmittel für ein schwefelsaures, zinn(II)haltiges Färbebad zur Wechselstromeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen, welches aus einem synergistischen Gemisch aus mindestens einem Antioxidans einer der allgemeinen Formeln I bis IV und/oder 2,7-Disulfo-4-hydroxy-naphthalin und mindestens einem Streuverbesserer der allgemeinen Formel V besteht sowie ein Verfahren zur Wechselstromeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolytzusatzmittel.

Aluminium überzieht sich bekanntlich wegen seines unedlen Charakters mit einer natürlichen Oxidschicht, deren Schichtdicke im allgemeinen kleiner als $0,1\ \mu\text{m}$ ist (Wernick, Pinner, Zurbrügg, Weiner; "Die Oberflächenbehandlung von Aluminium", 2. Auflage, Eugen Leuze Verlag, Saulgau/Württ., 1977).

Erheblich dickere Oxidschichten lassen sich erhalten, wenn man Aluminium elektrolytisch oxidiert. Dieser Vorgang wird als Anodisieren, im älteren Sprachgebrauch auch als Eloxieren bezeichnet. Als Elektrolyt dient hierbei vorzugsweise Schwefelsäure, Chromsäure oder Phosphorsäure. Auch organische Säuren wie z.B. Oxal-, Malein-, Phthal-, Salicyl-, Sulfosalicyl-, Sulfophthal-, Wein- oder Citronensäure werden bei einigen Verfahren angewendet.

Am häufigsten wird jedoch Schwefelsäure verwendet. Je nach Anodisierungsbedingungen kann man nach diesem Verfahren Schichtdicken von bis zu $150\ \mu\text{m}$ erzielen. Für Außenanwendungen wie z.B. Fassadenverkleidungen oder Fensterrahmen genügen jedoch Schichtdicken von 20 bis $25\ \mu\text{m}$.

Die Anodisierung erfolgt in der Regel in 10 bis 20 %iger Schwefelsäure mit einer Stromdichte von $1,5\ \text{A/dm}^2$ sowie einer Temperatur von 18 bis $22\ ^\circ\text{C}$ innerhalb von 15 bis 60 min, je nach gewünschter Schichtdicke und Verwendungszweck.

Die so hergestellten Oxidschichten besitzen ein hohes Aufnahmevermögen für eine Vielzahl organischer und anorganischer Stoffe bzw. Farbstoffe.

Bereits seit Mitte der dreißiger Jahre sind elektrolytische Färbeverfahren bekannt, bei denen anodisiertes Aluminium in Schwermetallsalzlösungen durch Behandlung mit Wechselstrom gefärbt werden kann. Hierbei kommen vor allem die Elemente der ersten Übergangsreihe wie Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu sowie insbesondere Sn zur Anwendung. Die Schwermetallsalze werden zumeist als Sulfate eingesetzt, wobei mit Schwefelsäure ein pH-Wert von 0,1 bis 2,0 eingestellt wird. Man arbeitet bei einer Spannung von etwa 10 bis 25 V und der daraus resultierenden Stromdichte. Die Gegenelektrode kann entweder aus Graphit bzw. Edelstahl bestehen oder aus dem gleichen Material, welches im Elektrolyten gelöst ist.

Bei diesem Verfahren wird das Schwermetallpigment in der Halbperiode des Wechselstroms, in der Aluminium die Kathode ist, in den Poren der anodischen Oxidschicht abgeschieden, während in der zweiten Halbperiode die Aluminiumoxidschicht durch anodische Oxidation weiter gestärkt wird. Das Schwermetall lagert sich auf dem Grund der Poren ab und bewirkt so die Färbung der Oxidschicht.

Ein Problem bei der Färbung in Zinnelektrolyten ist jedoch die leichte Oxidierbarkeit des Zinns, welche bei der Anwendung schnell und unter Umständen sogar schon bei der Lagerung der Sn-Lösungen zu Ausfällungen von basischen Zinn(IV)-Oxidhydraten (Zinnsäure) führt. Wässrige Zinn(II)-Sulfatlösungen werden bekanntermaßen schon durch die Einwirkung von Luftsauerstoff oder durch Reaktion an den Elektroden bei Strombelastung zu Zinn(IV)-Verbindungen autoxydiert. Dies ist bei der Färbung in Zinnelektrolyten von anodisiertem Aluminium sehr unerwünscht, da es einerseits den Prozeßablauf stört (häufiges Erneuern bzw. Nachdosieren der durch Niederschlagsbildung unbrauchbaren Lösungen) und andererseits zu erheblichen Mehrkosten durch die nicht zur Färbung ausnutzbaren Zinn(IV)-Verbindungen führt. Es sind daher eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die sich insbesondere durch die Art der Stabilisierung der meist schwefelsauren Zinn(II)-Sulfatlösungen für die elektrolytische Aluminiumfärbung unterscheiden.

Mit Abstand am häufigsten werden phenolartige Verbindungen wie Phenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure oder Sulfosalicylsäure eingesetzt (siehe beispielsweise in S.A. Pozzoli, F. Tegiacchi; Korros. Korrosionsschutz Alum., Verant. Eur. Foed. Korros., Vortr. 88th 1976, 139-45 oder in den japanischen Offenlegungsschriften JP-A-78 13583, 78 18483, 77 135841, 76 147436, 74 31614, 73 101331, 71 20568, 75 26066, 76 122637, 54 097545, 56 081598 sowie in der GB-C-14 82 390).

Auch multifunktionelle Phenole wie z.B. die Diphenole Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin (siehe in den japanischen Offenlegungsschriften JP-A-58 113391, 57 200221 sowie in der FR-C-23 84 037) sowie die Triphenole Phloroglucin (JP-A-58 113391), Pyrogallol (S.A. Pozzoli, F. Tegiacchi; Korros. Korrosionsschutz Alum., Verant. Eur. Foed. Korros., Vortr. 88th 1976, 139-45 oder in den japanischen Offenlegungsschriften JP-A-58 113391 und 57 200221) bzw. Gallussäure (JP-A-53 13583) sind in diesem Zusammenhang bereits beschrieben.

Ein weiteres wichtiges Problem bei der elektrolytischen Färbung stellt die sogenannte Streufähigkeit (Tiefenstreuung) dar, worunter man die Produkteigenschaft versteht, anodisierte Aluminiumteile, die sich in

unterschiedlichem Abstand zur Gegenelektrode befinden, mit einem einheitlichen Farbton zu färben. Eine gute Streufähigkeit ist insbesondere dann wichtig, wenn die verwendeten Aluminiumteile eine komplizierte Form haben (Einfärbung der Vertiefungen), wenn die Aluminiumteile sehr groß sind und wenn aus wirtschaftlichen Gründen viele Aluminiumteile in einem Färbvorgang gleichzeitig gefärbt werden und
 5 mittlere Farbtöne erzielt werden sollen. In der Anwendung ist daher eine hohe Streufähigkeit sehr erwünscht, da Fehlproduktionen vermieden werden und die optische Qualität der gefärbten Aluminiumteile allgemein besser ist. Das Verfahren wird durch eine gute Streufähigkeit wirtschaftlicher, da mehr Teile in einem Arbeitsgang gefärbt werden können.

Der Begriff Streufähigkeit ist nicht mit dem Begriff der Gleichmäßigkeit identisch und muß von diesem
 10 streng unterschieden werden. Die Gleichmäßigkeit betrifft eine Einfärbung mit möglichst geringen lokalen Störungen im Farbton (fleckige Einfärbung). Eine schlechte Gleichmäßigkeit ist meist durch Verunreinigungen wie Nitrat oder durch Verfahrensfehler in der Anodisation begründet. Ein guter Färbeelektrolyt darf in keinem Fall die Gleichmäßigkeit der Einfärbung beeinträchtigen.

Ein Färbeverfahren kann eine gute Gleichmäßigkeit erzielen und trotzdem eine schlechtes Streuvermögen haben; die Umkehrung ist auch möglich. Die Gleichmäßigkeit wird im allgemeinen nur von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflusst, während die Streufähigkeit auch von elektrischen und geometrischen Parametern, wie beispielsweise der Form des Werkstücks oder dessen Positionierung und Größe, abhängt.

Die DE-A-26 09 146 beschreibt ein Verfahren zur Färbung in Zinnelektrolyten, bei dem die Streufähigkeit durch die besondere Schaltungs- und Spannungsanordnung eingestellt wird.

Die DE-A-24 28 635 beschreibt die Verwendung einer Kombination von Zinn(II)- und Zinksalzen unter Zugabe von Schwefelsäure und zusätzlich Borsäure sowie aromatischen Carbon- und Sulfonsäuren (Sulphophthalsäure oder Sulfosalicylsäure) bei der elektrolytischen Graufärbung von anodisch oxidierten Gegenständen aus Aluminium. Insbesondere soll eine ausgezeichnete Streuung der Färbewirkung dann erzielt
 25 werden, wenn der pH-Wert zwischen 1 und 1,5 liegt. Die Einstellung des pH-Wertes auf 1 bis 1,5 ist dabei eine Grundvoraussetzung für eine gute elektrolytische Einfärbung. Ob die zugesetzten organischen Säuren einen Einfluß auf die Streufähigkeit haben, ist nicht beschrieben. Auch ist die erzielte Streufähigkeit nicht quantitativ erfaßt.

Die DE-C-32 46 704 beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Färbung, in dem ein gutes Streuvermögen durch den Einsatz einer speziellen Geometrie im Färbebad gewährleistet wird. Außerdem sollen Kresol- und Phenolsulfonsäure, organische Substanzen wie Dextrin und/oder Thioharnstoff und/oder Gelatine eine gleichmäßige Einfärbung gewährleisten. Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Investitionsaufwand, welcher für die Erstellung der mechanischen Einrichtungen benötigt wird. Der Zusatz von Abscheidungsinhibitoren wie Dextrin, Thioharnstoff und Gelatine hat nur geringen Einfluß auf die Streufähigkeit, da
 35 sich der Abscheidungsprozeß beim elektrolytischen Färben von dem der galvanischen Verzinnung wesentlich unterscheidet. Eine Möglichkeit, die Verbesserungen in der Streufähigkeit zu messen, wird auch hier nicht angegeben.

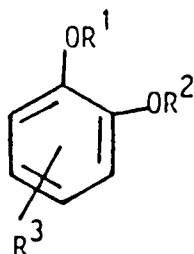
Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-354 365 der Anmelderin ist weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen bekannt, bei dem die Antioxidantien der allgemeinen Formel I bis IV (siehe in den Patentansprüchen) gemeinsam mit den Streuverbessern p-Toluolsulfonsäure und/oder Naphthalinsulfonsäure eingesetzt werden. Die in dieser Schrift genannten Streuverbesserer führen jedoch bei der Elektrolyse zu übelriechenden Zersetzungsprodukten, so daß von einem weiteren Einsatz dieser Streuverbesserer Abstand genommen wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nunmehr darin, ein neues Elektrolytzusatzmittel für ein schwefelsaures, zinn(II)haltiges Färbebad zur Wechselstromeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen zur Verfügung zu stellen, das die aus dem oben genannten Stand der Technik bekannten Probleme, wie die Gewährleistung einer andauernden Färbebadstabilität, die Vermeidung einer Sn(II)-Oxidation und gleichzeitig die Gewährleistung eines guten Streuvermögens, überwindet.

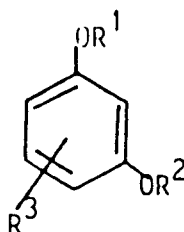
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Elektrolytzusatzmittel für ein schwefelsaures, zinn(II)haltiges Färbebad zur Wechselstromeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen, enthaltend mindestens ein Antioxidans und mindestens einen Streuverbesserer, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytzusatzmittel

a) als Antioxidans wenigstens eine Verbindung einer der allgemeinen Formeln I bis IV,

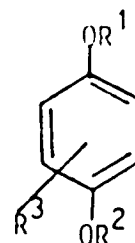
(I)



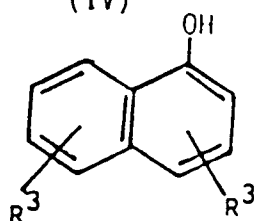
(II)



(III)



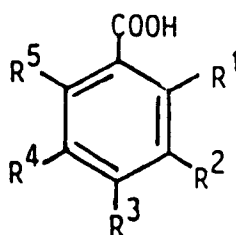
(IV)



in denen R¹ und R² für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkylarylsulfonsäure, Alkylsulfonsäure mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen sowie deren Alkalimetallsalze, und in denen R³ für einen oder mehrere Wasserstoff- und/oder Alkyl-, Aryl-, Alkylarylreste mit 1 bis 22 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R¹, R² und R³ ein Rest ungleich Wasserstoff ist, und/oder 2,7-Disulfo-4-hydroxy-naphthalin sowie

b) als Streuverbesserer wenigstens eine aromatische Carbonsäure der allgemeinen Formel V

(V)



in der R¹ bis R⁵ für Wasserstoff-, Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäurereste stehen, enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Wechselstromfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen in einem schwefelsauren, zinn(II)haltigen Färbebad, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Elektrolytzusatzmittel gemäß der vorstehenden Definition bei einem pH-Wert von 0,1 bis 2,0, bei einer Temperatur von 10 bis 30 °C und bei einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 50 bis 60 Hz und einer Klemmenspannung von 10 bis 25 V zur elektrolytischen Einfärbung in dem schwefelsauren, zinn(II)haltigen Färbebad einsetzt.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Elektrolytzusatzmittels liegt in der Verwendung von oxidationsstabilen, wasserlöslichen Streuverbesserern. Gerade bei längeren Betriebszeiten entwickelt die aus der Lehre der EP-A-354 365 bekannte p-Toluolsulfonsäure durch eine Autoxidation der Methylgruppe übelriechende Dämpfe, die einen längeren Färbebadeinsatz unerträglich machen. Erfindungsgemäß ist es daher besonders wichtig, den Streuverbesserer mit oxidationsstabilen, funktionellen Gruppen, wie Carboxyl-, Hydroxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen, auszurüsten. Die genannten funktionellen Gruppen gewährleisten darüberhinaus die erforderliche Wasserlöslichkeit.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Elektrolytzusatzmittel wenigstens eine der Verbindungen einer der allgemeinen Formeln I bis IV und/oder 2,7-Disulfo-4-hydroxynaphthalin in einer Menge von 0,01 bis 2 g/l als Antioxidans und wenigstens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel V in einer Menge von 0,1 bis 30 g/l - jeweils bezogen auf das Färbebad - als

5 Streuverbesserer.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden als Antioxidantien in den o.g. Konzentrationen insbesondere 2-tert.-Butyl-1,4-dihydroxybenzol (tert.-Butylhydrochinon), Methylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure und/oder p-Hydroxyanisol eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Streuverbesserer der allgemeinen Formel V insbesondere 5-Sulfosalicylsäure, 4-Sulfophthalsäure, 2-Sulfobenzoessäure, Benzoessäure und/oder Benzohexacarbonsäure eingesetzt. Als besonders wirksam erweist sich im Sinne eines synergistischen Effektes der gemeinsame Einsatz von 5-Sulfosalicylsäure und 4-Sulfophthalsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Elektrolytzusatzmittel - jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Färbebades - dementsprechend:

- 15 a) als Antioxidans t-Butylhydrochinon in einer Menge von 0,01 bis 2 g/l und
b) als Streuverbesserer 5-Sulfosalicylsäure in einer Menge von 0,5 bis 6 g/l und 4-Sulfophthalsäure in einer Menge von 5 bis 20 g/l.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Elektrolytzusatzmittel - jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Färbebades - insbesondere:

- 20 a) als Antioxidans t-Butylhydrochinon in einer Menge von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,2 bis 0,3 g/l und
b) als Streuverbesserer 5-Sulfosalicylsäure in einer Menge von 1 bis 3 g/l, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 g/l und
4-Sulfophthalsäure in einer Menge von 8 bis 12 g/l, vorzugsweise 10 g/l.

Üblicherweise erfolgt die Färbung mit Hilfe einer Zinn(II)-Sulfatlösung, die etwa 3 bis 20 g, vorzugsweise 7 bis 16 g Zinn (II) pro Liter enthält. Es wird bei einem pH-Wert von 0,1 bis 2,0, entsprechend 16 bis 22 g Schwefelsäure pro Liter und bei einer Temperatur von etwa 14 bis 30 °C eingefärbt. Die Wechselspannung oder gleichstromüberlagerte Wechselspannung (50 bis 60 Hz) wird bei 10 bis 25 V, vorzugsweise 15 bis 18 V mit einem Optimum von etwa 17 V $\pm$ 3 V eingestellt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man unter dem Begriff Wechselstromeinfärbung entweder die Einfärbung mit reinem Wechselstrom oder die Einfärbung mit "gleichstromüberlagertem Wechselstrom" bzw. "wechselstromüberlagertem Gleichstrom". Angegeben ist jeweils der Wert der Klemmenspannung. Die Färbung beginnt bei einer hieraus resultierenden Stromdichte von meist etwa 1 A/dm², die dann jedoch auf einen konstanten Wert von 0,2 bis 0,5 A/dm² abfällt. Je nach der Spannung, der Metallkonzentration im Färbebad und den Tauchzeiten werden unterschiedliche Töne erhalten, die zwischen champagnerfarben über verschiedene Bronzetöne bis schwarz variieren können.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt weitere Schwermetallsalze neben Zinn enthält, beispielsweise Nickel, Cobalt, Kupfer und/ oder Zink (siehe Wernick et al, loc. cit.).

Das erfindungsgemäße Elektrolytzusatzmittel soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Beispiele

Testmethoden

45

a) Schnelltest zur Beurteilung der Lagerstabilität der Bäder (Test 1)

Es wurde jeweils ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der jeweils 20 g/l Schwefelsäure und 10 g/l Sn(II)-Ionen sowie entsprechende Mengen eines Elektrolytzusatzmittels enthielt. 1-l-Lösungen wurden bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer kräftig gerührt und über eine Glasfritte mit 12 l/h reinem Sauerstoff begast. Der Gehalt an Sn(II)-Ionen nach 4 Stunden wurde dabei jodometrisch erfaßt. Festgehalten wurde die prozentuale Sn(II)-Konzentrationsabnahme.

b) Beurteilung der Antioxidanswirkung unter Strombelastung (Test 2)

Es wurde jeweils ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der 20 g/l Schwefelsäure, 10 g/l Sn(II)-Ionen und entsprechende Mengen eines Elektrolytzusatzmittels enthielt. Die Dauerelektrolyse (Wechselstrom 50 Hz, Spannung: 12 V) erfolgte mit Edelstahlelektroden. Die fließende Strommenge wurde mit einem Ah-Zähler registriert. Das charakteristische Verhalten der zu färbenden Oxidschicht wurde durch entsprechende Sinusverzerrung des Wechselstroms bei hoher kapazitiver Belastung simuliert. Die Menge an durch Elektrodenreaktionen oxidierten Sn(II)-Ionen wurde durch laufende jodometrische Titration des Elektroly-

ten sowie durch gravimetrische Bestimmung des reduktiv abgeschiedenen Sn und der Differenz aus der Summe dieser beiden Werte zur Ausgangsmenge an gelöstem Sn(II) ermittelt. Als Maß für die Antioxidanswirkung wurde der Ah-Wert gewählt, bei dem eine Absenkung der Sn(II)-Konzentration um 5 g/l nicht mehr verhindert werden kann.

c) Beurteilung der Streufähigkeit (Test 3)

Es wurden Probebleche der Dimension 50 mm x 460 mm x 1 mm aus dem DIN-Werkstoff Al 99.5 konventionell vorbehandelt und dann in einem Färbebad mit geeigneter Geometrie (Elektrode in einem Abstand von 1 bis 5 cm zu den Gegenelektroden) elektrolytisch gefärbt. Das Färbebad enthielt neben 10 g/l Sn(II) und 20 g/l Schwefelsäure noch unterschiedliche Mengen der Testsubstanzen (siehe Beispiele und Vergleichsbeispiele). Standardmäßig wurde 5 Minuten mit 16 V (Wechselstrom 50 Hz) gefärbt. Das Färbeergebnis wurde wie folgt zahlenmäßig erfaßt: Zunächst wurde die Zinnverteilung auf dem Testblech an 10 verschiedenen Stellen in Längsrichtung (d. h. alle 5 cm) durch Messung mit einem Streulichtreflektometer gegen den Weißstandard Titandioxid (= 99 %) ermittelt. Aus den einzelnen Meßwerten ergibt sich die "mittlere Färbung". Die Streufähigkeit wird hieraus als Maß der Übereinstimmung jedes Meßpunktes mit dem Mittelwert bestimmt und als Prozentwert angegeben. Dabei bedeutet die Streufähigkeit von 100 %, daß das Testblech über die gesamte Länge einheitlich eingefärbt ist. Je näher die Werte dem Wert 0 % kommen, umso unterschiedlicher sind die Blechenden gefärbt.

Elektrolytische Einfärbung

Es wurden Probebleche aus dem DIN-Werkstoff Al 99.5 (Nr. 3.0255) konventionell vorbehandelt (entfettet, gebeizt, dekapiert) und nach dem GS-Verfahren (200 g/l Schwefelsäure, 10 g/l Al(III), Luftdurchsatz, 1,5 A/dm², 18 °C) 60 Minuten anodisiert. Es ergab sich hierbei ein Schichtaufbau von etwa 20 µm. Die so vorbehandelten Bleche wurden, wie in den folgenden Beispielen beschrieben, mit Wechselstrom (50 Hz) elektrolytisch eingefärbt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1

Elektrolyt:	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l t-Butylhydrochinon 2,0 g/l 5-Sulfosalicylsäure 10,0 g/l 4-Sulfophthalsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

Beispiel 2

	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l t-Butylhydrochinon 2,0 g/l 5-Sulfosalicylsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

Beispiel 3

5

	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l t-Butylhydrochinon 10,0 g/l 4-Sulfophthalsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

10

Beispiel 4

15

	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l Methylhydrochinon 2,0 g/l 5-Sulfosalicylsäure 10,0 g/l 4-Sulfophthalsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

20

Beispiel 5

25

	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l Trimethylhydrochinon 2,0 g/l 5-Sulfosalicylsäure 10,0 g/l 4-Sulfophthalsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

30

35

Beispiel 6

40

	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l t-Butylhydrochinon 10,0 g/l Benzolhexacarbonsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

45

Beispiel 7

50

	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l Trimethylhydrochinon 20,0 g/l 2-Sulfobenzoessäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

55

Vergleichsbeispiel 1

5

Elektrolyt:	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

10

Vergleichsbeispiel 2

15

Elektrolyt:	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l t-Butylhydrochinon
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

20

Vergleichsbeispiel 3

25

Elektrolyt:	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 2,0 g/l 5-Sulfosalicylsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

30

Vergleichsbeispiel 4

35

Elektrolyt:	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 10,0 g/l 4-Sulphophthalsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

40

Vergleichsbeispiel 5:

45

Elektrolyt:	10,0 g/l Sn(II) 20,0 g/l Schwefelsäure 0,2 g/l t-Butylhydrochinon 20,0 g/l p-Toluolsulfonsäure
Färbeparameter:	16 V, 5 Minuten

50

55

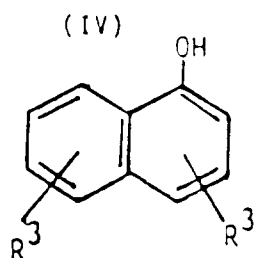
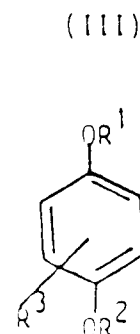
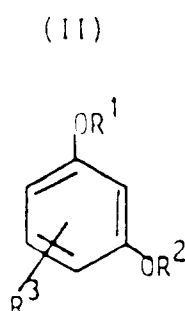
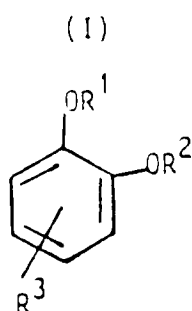
Tabelle 1

	Test 1 [Lagerstabilität in %]	Test 2 [Antioxidanswirkung in Ah]	Test 3 [Streufähigkeit in %]
Beispiel 1	0	810	99
Beispiel 2	0	810	83
Beispiel 3	0	809	90
Beispiel 4	0	800	99
Beispiel 5	0	880	99
Beispiel 6	0	810	99
Beispiel 7	0	875	97
Vergleichsbeispiel 1	72	560	54
Vergleichsbeispiel 2	0	810	55
Vergleichsbeispiel 3	69	570	86
Vergleichsbeispiel 4	70	565	90
Vergleichsbeispiel 5	0	800	96

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen deutlich, daß ein Elektrolytzusatzmittel, enthaltend eine Mischung aus einem Antioxidans einer der allgemeinen Formeln I bis IV und einem Streuverbesserer der allgemeinen Formel V (Beispiele 1 bis 7) die Färbereigenschaften des Zinn(II)-Salzelektrolyten, wie Lagerstabilität, Antioxidanswirkung und Streufähigkeit, deutlich gegenüber den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 verbessert. Bei Vergleichsbeispiel 5 tritt bereits nach 15 Minuten ein sich verstärkender, übelriechender Geruch auf.

Patentansprüche

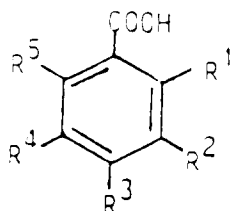
1. Elektrolytzusatzmittel für ein schwefelsaures, zinn(II)haltiges Färbepool zur Wechselstromeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen, enthaltend mindestens ein Antioxidans und mindestens einen Streuverbesserer, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytzusatzmittel
 - a) als Antioxidans wenigstens eine Verbindung einer der allgemeinen Formeln (I) bis (IV)



in denen R¹ und R² für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkylarylsulfonsäure, Alkylsulfonsäure mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen sowie deren Alkalimetallsalze, und
in denen R³ für einen oder mehrere Wasserstoff- und/oder Alkyl-, Aryl-, Alkylarylreste mit 1 bis 22 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R¹, R² und R³ ein Rest ungleich Wasserstoff

ist,
und/oder 2,7-Disulfo-4-hydroxy-naphthalin
sowie
b) als Streuverbesserer wenigstens eine aromatische Carbonsäure der allgemeinen Formel (V)

(V)



in der R¹ bis R⁵ für Wasserstoff-, Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäurereste stehen, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytzusatzmittel als Antioxidans wenigstens eine der Verbindungen einer der allgemeinen Formeln (I) bis (IV) und/oder 2,7-Disulfo-4-hydroxy-naphthalin in einer Menge von 0,01 bis 2 g/l und als Streuverbesserer wenigstens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (V) in einer Menge von 0,1 bis 30 g/l - jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Färbebades - enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Antioxidantien t-Butylhydrochinon, Methylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, p-Hydroxyanisol und/oder 2,7-Disulfo-4-hydroxy-naphthalin einsetzt.

4. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Streuverbesserer 5-Sulfosalicylsäure, 4-Sulfophthalsäure, 2-Sulfobenzoessäure, Benzoessäure und/oder Benzolhexacarbonsäure einsetzt.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es
a) als Antioxidans t-Butylhydrochinon in einer Menge von 0,01 bis 2 g/l und
b) als Streuverbesserer 5-Sulfosalicylsäure in einer Menge von 0,5 bis 6 g/l und 4-Sulfophthalsäure in einer Menge von 5 bis 20 g/l - jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Färbebades - enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es
a) als Antioxidans t-Butylhydrochinon in einer Menge von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,2 bis 0,3 g/l und
b) als Streuverbesserer 5-Sulfosalicylsäure in einer Menge von 1 bis 3 g/l, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 g/l und 4-Sulfophthalsäure in einer Menge von 8 bis 12 g/l, vorzugsweise 10 g/l - jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Färbebades - enthält.

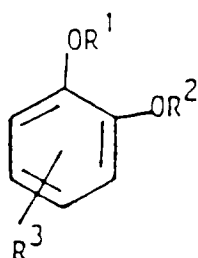
7. Verfahren zur Wechselstromeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen in einem schwefelsauren, zinn(II)haltigen Färbebad, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Elektrolytzusatzmittel gemäß Anspruch 1 bis 6 bei einem pH-Wert von 0,1 bis 2, bei einer Temperatur von 10 bis 30 °C und bei einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 50 bis 60 Hz und einer Klemmspannung von 10 bis 25 V zur elektrolytischen Einfärbung in dem schwefelsauren, zinn(II)haltigen Färbebad einsetzt.

Claims

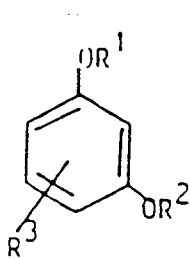
1. An electrolyte additive for a sulfuric acid coloring bath containing tin(II) for the alternating current coloring of anodized aluminium surfaces containing at least one antioxidant and at least one throw improver, characterized in that the electrolyte additive contains

a) as antioxidant at least one compound corresponding to general formulae I to IV

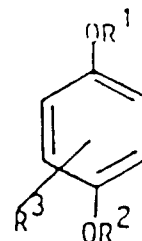
(I)



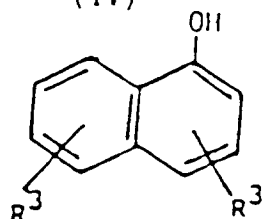
(II)



(III)



(IV)



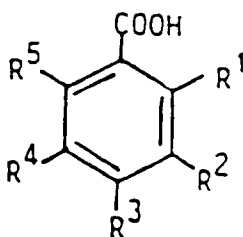
in which

R¹ and R² represent hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, alkylaryl sulfonic acid, alkyl sulfonic acid containing 1 to 22 carbon atoms and alkali metal salts thereof and

R³ represents one or more hydrogen and/or alkyl, aryl, alkylaryl radicals containing 1 to 22 carbon atoms, at least one of the substituents R¹, R² and R³ not being hydrogen, and/or 2,7-disulfo-4-hydroxynaphthalene and

b) as throw improver at least one aromatic carboxylic acid corresponding to general formula V

(V)



in which

R¹ to R⁵ represent hydrogen, hydroxyl, carboxyl and/or sulfonic acid groups.

2. An additive as claimed in claim 1, characterized in that it contains at least one of the compounds corresponding to one of general formulae I to IV and/or 2,7-disulfo-4-hydroxynaphthalene in a quantity of 0.01 to 2 g/l as antioxidant and at least one of the compounds corresponding to general formula V in a quantity of 0.1 to 30 g/l, based on the total volume of the coloring bath, as throw improver.
3. An additive as claimed in claims 1 and 2, characterized in that t-butyl hydroquinone, methyl hydroquinone, trimethyl hydroquinone, p-hydroxyanisole and/or 2,7-disulfo-4-hydroxynaphthalene is/are used as antioxidant(s).
4. An additive as claimed in claims 1 and 3, characterized in that 5-sulfosalicylic acid, 4-sulfophthalic acid, 2-sulfobenzoic acid, benzoic acid and/or benzene hexacarboxylic acid is/are used as throw improver(s).

5. An additive as claimed in claims 1 to 4, characterized in that it contains
 a) t-butyl hydroquinone in a quantity of 0.01 to 2 g/l as antioxidant and
 b) 5-sulfosalicylic acid in a quantity of 0.5 to 6 g/l and 4-sulfophthalic acid in a quantity of 5 to 20 g/l, based on the total volume of the coloring bath, as throw improvers.

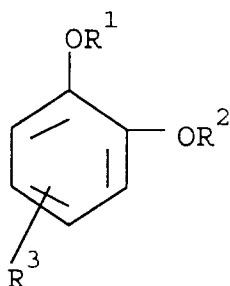
6. An additive as claimed in claim 5, characterized in that it contains
 a) t-butyl hydroquinone in a quantity of 0.1 to 0.5 g/l and preferably in a quantity of 0.2 to 0.3 g/l as antioxidant and
 b) 5-sulfosalicylic acid in a quantity of 1 to 3 g/l and preferably 1.5 to 2.5 g/l and 4-sulfophthalic acid in a quantity of 8 to 12 g/l and preferably 10 g/l, based on the total volume of the coloring bath, as throw improvers.

7. A process for the alternating-current coloring of anodized aluminium surfaces in a sulfuric acid coloring bath containing tin(II), characterized in that an electrolyte additive as claimed in claims 1 to 6, is used for electrolytic coloring in the sulfuric acid coloring bath containing tin(II) at a pH value of 0.1 to 2.0, at a temperature of 10 to 30 °C and with an a.c. voltage with a frequency of 50 to 60 c/s and a terminal voltage of 10 to 25 V.

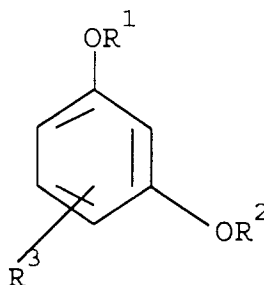
Revendications

1. Additif de l'électrolyte d'un bain colorant à l'acide sulfurique, contenant de l'étain (II) pour la coloration par courant alternatif de surfaces d'aluminium, contenant au moins un antioxydant et au moins un agent améliorateur de pénétration, additif d'électrolyte caractérisé en ce qu'il contient :
 a) comme antioxydant au moins un composé d'une des formules générale I à IV,

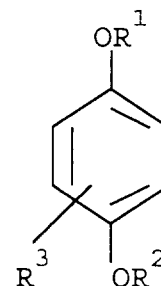
(I)



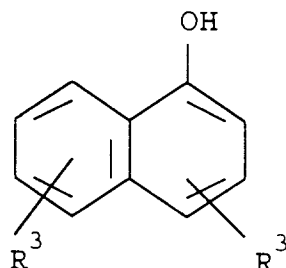
(II)



(III)

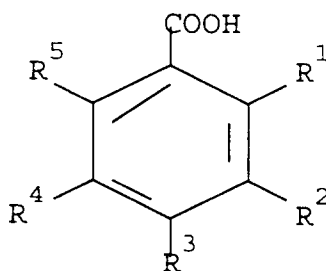


(IV)



dans lesquelles R¹ et R² représentent de l'hydrogène, de l'alkyle, de l'aryle, de l'acide sulfonique d'alkylaryle, de l'acide sulfonique d'aryle avec respectivement de 1 à 22 atomes de C ainsi que leurs sels de métaux alcalins et, dans lesquelles R³ représente un ou plusieurs hydrogène et/ou alkyle, aryle, alkylaryle avec de 1 à 22 atomes de C, au moins un des radicaux R¹, R² et R³ étant un radical différent de l'hydrogène, et/ou du 2,7-disulfo-4-hydroxy-naphtalène, ainsi que :

b) comme agent améliorant la pénétration au moins un acide carboxylique aromatique de formule générale V.



dans laquelle R¹ à R⁵ représentent des radicaux hydrogène, hydroxyle, carboxyle et ou d'acide sulfonique.

2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif d'électrolyte contient comme antioxydant au moins un des composés d'une des formules générales (I) à (IV) et/ou du 2,7-disulfo-4-hydroxy-naphtalène en une quantité de 0,01 à 2 g/l et comme agent améliorateur de la pénétration un des composés de la formule générale (V) en une quantité de 0,1 à 30 g/l, rapportées respectivement au volume total du bain colorant.
3. Agent selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre comme antioxydants de la t-butylhydroquinone, de la méthylhydroquinone, de la triméthylhydroquinone, du p-hydroxyanisole et/ou du 2,7-disulfo-4-hydroxy-naphtalène.
4. Agent selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre comme améliorateur de la pénétration de l'acide 5-sulfosalicylique, de l'acide 4-sulfophtalique, de l'acide 2-sulfobenzoïque, de l'acide benzoïque et/ou de l'acide benzènehexacarboxylique.
5. Agent selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient :
 - a) comme antioxydant du t-butylhydroquinone en quantité de 0,01 à 2 g/l et,
 - b) comme améliorateur de la pénétration de l'acide 5-sulfosalicylique en quantité de 0,5 à 6 g/l et de l'acide 4-sulfophtalique en quantité de 5 à 20 g/l, rapportées respectivement au volume total du bain colorant.
6. Agent selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient :
 - a) comme antioxydant de la t-butylhydroquinone en une quantité de 0,1 à 0,5, de préférence de 0,2 à 0,3 g/l et,
 - b) comme agent améliorateur de pénétration de l'acide 5-sulfosalicylique en une quantité de 1 à 3 g/l, de préférence de 1,5 à 2,5 g/l et de l'acide 4-sulfophtalique en une quantité de 8 à 12 g/l, de préférence de 10 g/l, rapportées respectivement au volume total du bain colorant.
7. Procédé pour la coloration en courant alternatif de surfaces d'aluminium anodisées dans un bain colorant à l'acide sulfurique, contenant de l'étain (II), caractérisé en qu'on met en oeuvre un additif d'électrolyte selon les revendications 1 à 6 à une valeur de pH de 0,1 à 2, à une température de 10 à 30 °C et à une tension alternative avec une fréquence de 50 à 60 Hz et une tension aux bornes de 10 à 25 V, pour la coloration électrolytique dans le bain colorant à l'acide sulfurique contenant du zinc (II).