

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 589 946 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

31.01.1996 Patentblatt 1996/05

(51) Int Cl.⁶: **C25D 11/22**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/01307

(21) Anmeldenummer: **92911728.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/00461 (07.01.1993 Gazette 1993/02)

(22) Anmeldetag: **11.06.1992**

(54) KONFEKTIONIERTES ZINN(II)SULFAT-GRANULAT ZUR ELEKTROLYTISCHEN METALLSALZEINFÄRBUNG

CONFECTED STANNOUS SULPHATE GRANULATE SUITABLE FOR ELECTROLYTICALLY COLORING WITH METALLIC SALTS

GRANULE DE SULFATE STANNEUX CONFECTIONNE UTILISE POUR LA COLORATION ELECTROLYTIQUE PAR SELS METALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **20.06.1991 DE 4120415**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.1994 Patentblatt 1994/14

(73) Patentinhaber:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
D-40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **DE RIESE-MEYER, Loert
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**
- **BEAUJEAN, Hans-Josef
D-4010 Hilden (DE)**
- **BODE, Jens
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**
- **SANDER, Jörg
D-5000 Köln 40 (DE)**
- **SANDER, Volker
D-4010 Hilden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 354 365

EP 0 589 946 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 betrifft konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von anodisiertem Aluminium, ein Verfahren zur Herstellung desselben, sowie die Verwendung zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von anodisiertem Aluminium.

Aluminium überzieht sich bekanntlich wegen seines unedlen Charakters mit einer natürlichen Oxidschicht, deren Schichtdicke im allgemeinen kleiner als 0,1 µm ist (Wernick, Pinner, Sheasby "The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys, ASM International").

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-, Sulphophthal-, 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 µm erzielen. Für Außenanwendungen wie z. B. Fassadenverkleidungen oder Fensterrahmen genügen jedoch Schichtdicken von 20 bis 25 µm.

Die Anodisierung erfolgt in der Regel in 10 bis 20 %iger Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 1,5 A/dm² sowie einer Temperatur von 18 bis 22° C innerhalb von 15 bis 60 min, je nach gewünschter Schichtdicke und Verwendungszweck.

Die so hergestellten Oxidschichten besitzen ein hohes Aufnahmevermögen für eine Vielzahl verschiedenartiger organischer und anorganischer 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.

Insbesondere werden Zinnsalze angewendet, wobei je nach Arbeitsweise Farbtöne erhalten werden, die von champagnerfarben über verschiedene Bronzetöne bis schwarz variieren können.

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 zu Zinn(IV)-Verbindungen oxidiert. Dies ist bei der Färbung von anodisiertem Aluminium in Zinnelektrolyten 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 nutzbaren 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 (S.A. Pozzoli, F. Tegiocchi; Korros. Korrosionsschutz Alum., Verant. Eur. Foed. Korros., Vortr. 88 th 1976, 139-45; JP-A-78 13583, 78 18483, 77 135841, 76 147436, 74 31614, 73 101331, 71 20568, 75 26066, 76 122637, 54 097545, 56 081598; GB-C-14 82 390).

Auch multifunktionelle Phenole wie z. B. die Diphenole Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin (JP-A-58 113391, 57 200221; FR-C-23 84 037) sowie die Triphenole Phloroglucin (JP-A-58 113391), Pyrogallol (S.A. Pozzoli, F. Tegiocchi; Korros. Korrosionsschutz Alum., Verant. Eur. Foed. Korros. Vortr. 88 th 1976, 139-45; JP-A-58 113391; 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 Färbeprozess gleichzeitig gefärbt werden und 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 Arbeits-

gang gefärbt werden können.

Der Begriff Streufähigkeit ist nicht mit dem Begriff der Gleichmäßigkeit identisch und muß von diesem streng unterschieden werden.

Ein Färbeverfahren kann eine gute Gleichmäßigkeit erzielen und trotzdem ein 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.

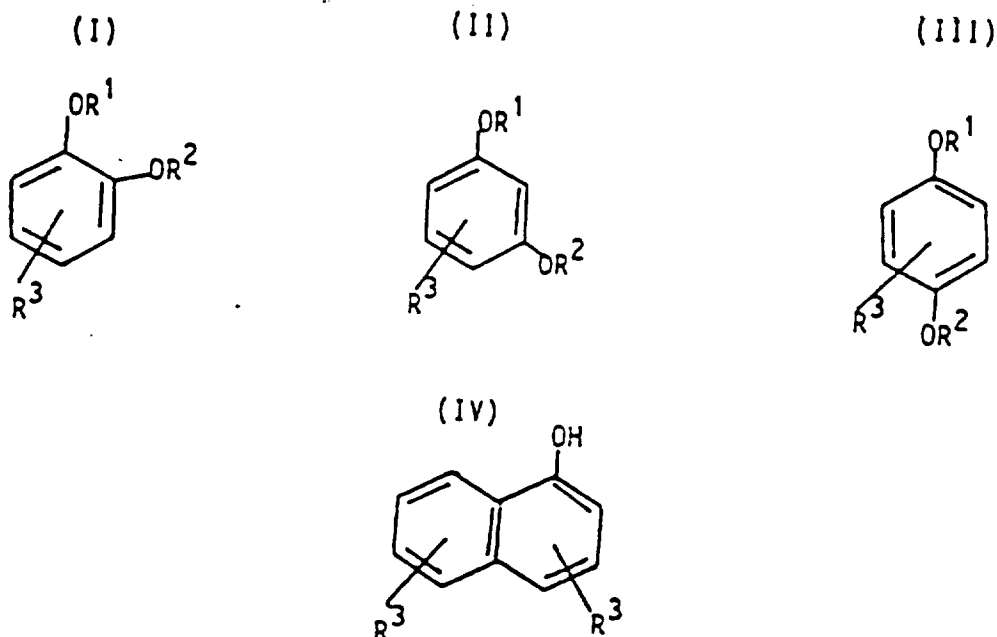
Die DE-A-26 09 146 beschreibt ein Verfahren zur Färbung in Zinnelektrolyten, bei dem die Streufähigkeit durch die besondere Schaltungs- und Spannungsanordnung eingestellt wird.

DE-A-20 25 284 beschreibt, daß allein die Verwendung von Zinn(II)-Ionen die Streufähigkeit heraufsetzt, insbesondere dann, wenn man Weinsäure oder Ammoniumtartrat zur Verbesserung der Leitfähigkeit zusetzt.

Die DE-C-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). Insbesondere soll eine gute Streufähigkeit dann erzielt werden, wenn der pH-Wert zwischen 1 und 1,5 liegt. Die Einstellung des pH-Wertes auf Werte im Bereich von 1 bis 1,5 ist dabei eine Grundvoraussetzung für eine gute elektrolytische Einfärbung; für eine besondere Verbesserung der Streufähigkeit kann der pH-Wert nicht entscheidend sein. 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.

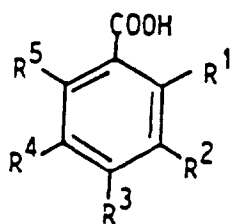
Aus der EP-A-0 354 365 ist weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen bekannt, bei dem Antioxidantien einer der allgemeinen Formeln I bis IV



gemeinsam mit den Streuverbesserern p-Toluolsulfonsäure und/oder Naphthalinsulfonsäure eingesetzt werden. Hierbei stehen R¹ und R² für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkylarylsulfonsäure mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen, sowie deren Alkalimetallsalze und R³ für einen oder mehrere Wasserstoff- und/oder Alkyl-, Aryl-, Alkylarylreste mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei wenigstens einer der Reste R¹, R² und R³ ein Rest ungleich Wasserstoff ist. Die in dieser Schrift genannten Streuverbesserer führen jedoch bei der Elektrolyse zu übelriechenden Zersetzungsprodukten.

In der DE-A- 40 34 304 ist weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen beschrieben, bei dem ein synergistisches Gemisch von Antioxidantien einer der allgemeinen Formeln I bis IV und Streuverbesserern der allgemeinen Formel V

(V)



eingesetzt wird. R¹ bis R⁵ stehen hierbei für Wasserstoff-, Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäurereste.

Wichtigster Bestandteil der Färbebäder ist neben Antioxidans und Streuverbesserer jedoch Zinn(II)sulfat. Dieses Salz fällt bei der Herstellung als feinkristalline Substanz an. Damit verbunden sind große anwendungstechnische Probleme. Zum einen staubt das pulverförmige Produkt, und auch die Dosierung ist kompliziert. Zum anderen fallen bei längeren Lagerzeiten Oxidationsprodukte an. Erhältlich sind neben dem Feststoff auch konzentrierte wäßrige Lösungen von Zinn(II)sulfat. Diese Lösungen besitzen jedoch den Nachteil der geringen Wirkstoffmenge je Volumeneinheit und beim Nachdosieren der Färbebäder besteht die Gefahr, daß die Bäder, bedingt durch den Wassereintrag, überlaufen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nunmehr darin, eine anwendungstechnisch vorteilhafte Form für das Zinn(II)sulfat zum Einsatz in einem schwefelsauren, zinn(II)-haltigen Färbabad zur Wechselstromfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen zur Verfügung zu stellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme, wie die Gewährleistung einer andauernden Färbestadabilität, die Vermeidung einer Sn(II)-Oxidation und gleichzeitig die Gewährleistung eines guten Streuvermögens, in Verbindung mit einer leichten Dosierung eines lagerstabilen Zinn(II)sulfats überwindet.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden gelöst durch ein konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat zur elektrolitischen Metallsalzeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen, wobei die Granulatteilchen eine Längenausdehnung von 0,1 bis 10 mm aufweisen.

Wenn im folgenden die Rede von Granulat und/oder Granulieren ist, so werden neben den unregelmäßig geformten Granulatteilchen hierunter auch die durch Formung des angefeuchteten Guts in Trommeln oder auf rotierenden, geneigten Tellern hergestellten Kügelchen, d. h. Pellets, ebenso verstanden, wie zylinderförmige, quaderförmige oder sonstige Teilchen mit geometrisch definierter Form.

Die bei der Granulierung zuzusetzende Wassermenge beträgt insbesondere zwischen 0,01 und 8 Gew. %, bevorzugt 1,0 bis 2,5 Gew. %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Granulats, um eine Haftung der Teilchen aneinander zu gewährleisten. Hierbei ist der Feuchtigkeitsgehalt des zur Granulierung eingesetzten Zinn(II)-sulfatpulvers zu berücksichtigen. Ferner sind hierbei - neben dem Zinn(II)sulfat - gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe des Granulats zu berücksichtigen, auf die nachfolgend noch eingegangen wird. Die fertigen Granulat-Teilchen enthalten dementsprechend vorzugsweise 0,01 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew.-% Wasser.

Je nach Maske bei der Granuliermaschine erhält man beispielsweise zylinderförmige oder quaderförmige Granulate, die auf Längen von 0,1 bis 10 mm geschnitten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Zylinder oder Quader mit einer Höhe oder Kantenlänge von 0,1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 8 mm und einem Durchmesser oder einer Breite von 0,8 bis 2 mm, insbesondere 0,9 bis 1,5 mm, besonders bevorzugt. Weitere Nachbehandlungen wie z. B. eine Abrundung der Kanten zur Herstellung von Kugeln können selbstverständlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat gemäß der vorstehenden Definition, das zusätzlich an sich bekannte Antioxidantien, Streuverbesserer und/oder weitere Schwermetallsalze enthält. Der Vorteil der Einbringung dieser Verbindungen in das Granulat besteht darin, daß während der gesamten Metallsalzeinfärbung die gewünschten Bestandteile jeweils in einem genau vorbestimmten Verhältnis nachdosiert werden können.

Dementsprechend enthält konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat in einer bevorzugten Ausführungsform

29,99 bis 99,99 Gew. %	Zinn(II)sulfat,
0 bis 10 Gew. %	Antioxidantien,
0 bis 50 Gew. %	Streuverbesserer,
0 bis 30 Gew. %	Schwermetallsalze und
0,01 bis 8 Gew. %	Wasser,

wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Granulats jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

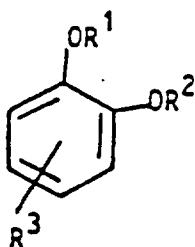
In einer darüberhinaus bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Granulat:

80,5 bis 95 Gew. %, vorzugsweise 85 bis 89 Gew. % Zinn(II)sulfat,
 0,5 bis 2 Gew. %, vorzugsweise 1 Gew. % Antioxidantien,
 2 bis 14 Gew. %, vorzugsweise 9 bis 11 Gew. % Streuverbesserer und
 0,5 bis 3,5 Gew. %, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Gew. % Wasser,

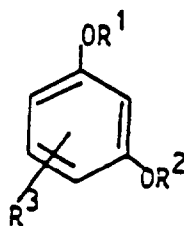
wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Granulats jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Antioxidantien ausgewählt aus mindestens einer Verbindung einer der allgemeinen Formeln I bis IV,

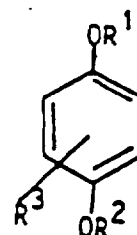
(I)



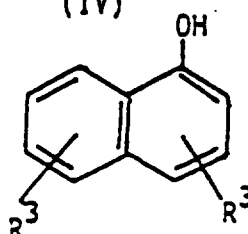
(II)



(III)



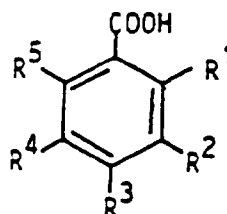
(IV)



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.

Erfindungsgemäß können in dem konfektionierten Zinn(II)granulat auch Streuverbesserer eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V,

(V)



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

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen konfektionierten Zinn(II)sulfat Granulate besteht in der Verwendung von oxidationsstabilen, wasserlöslichen Streuverbesserern. Gerade bei längeren Betriebszeiten entwickelt die aus dem Stand der Technik bekannte p-Toluolsulfonsäure durch eine Autoxidation der Methylgruppe übelriechende Dämpfe, die einen längeren Farbeinsatz unerträglich machen. Erfindungsgemäß ist es daher von Bedeutung, den Streuverbesserer, falls anwesend, mit oxidationsstabilen, funktionellen Gruppen, wie Carboxyl-, Hydroxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen auszurüsten. Die genannten funktionellen Gruppen gewährleisten darüberhinaus die erforderliche Wasserlöslichkeit gegenüber anderen im Stand der Technik verbreiteten Streuverbesserern.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden als Antioxidantien der allgemeinen Formeln I bis IV vorzugsweise 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-Sul-

fosalicylsäure, 4-Sulphophthalsäure, 2-Sulphobenzoessäure, Benzoessäure und/oder Benzolhexacarbonsäure eingesetzt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können die Zinn(II)sulfat-Granulate gegebenenfalls zusätzlich noch weitere Schwermetallsalze enthalten. Als solche sind vorzugsweise die in Schwefelsäure löslichen Salze und/oder Oxide von Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber, Gold und/oder Mangan geeignet. Sofern diese Schwermetalle in Form von Salzen eingesetzt werden, kommen hier insbesondere die entsprechenden Sulfate oder Nitrate in Frage. Von den genannten Schwermetallionen sind erfindungsgemäß Nickel und Kupfer bevorzugt: Ein Zusatz von Nickelionen intensiviert die Färbung, d.h. in gleicher Zeiteinheit wird eine größere Menge an Zinn abgeschieden. Ein Zusatz von Kupferionen bewirkt einen gegebenenfalls erwünschten Rotstich der typischen Zinnfarben.

Im Hinblick auf die verwendeten Mengen an Schwermetall-Ionen gilt: Vorzugsweise liegt die Summe der Schwermetall-Ionen - einschließlich Zinn - im Bereich von 3 bis 20 g/l, insbesondere im Bereich von 7 bis 16 g/l.

Beispielsweise enthält ein derartiger Elektrolyt 4 g/l Sn(II)-Ionen und 6 g/l Ni(II)-Ionen, beides in Form von gelösten Sulfat-Salzen. Ein solcher Elektrolyt zeigt die gleichen Färbereigenschaften wie ein Elektrolyt, der nur 10 g/l Sn(II) enthält. Ein Vorteil besteht in der geringeren Oxidationsempfindlichkeit des Elektrolyten durch die geringere Menge an Sn(II).

Das erfindungsgemäß konfektionierte Zinn(II)sulfat-Granulat kann durch inniges Vermischen der oben genannten Bestandteile und anschließendes Granulieren, gegebenenfalls unter Abführung der bei der Granulierung entstehenden Wärmetönung, erhalten werden. Vorzugsweise sollte die Granulierung/Pelletierung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 70° C durchgeführt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Granulierung bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 60° C durchgeführt, um eine Oxidation während der Granulierung möglichst weitgehend zu vermeiden.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des konfektionierten Zinn(II)sulfat-Granulats zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminiumoberflächen. Ein wesentlicher Vorteil der Granulate besteht in der einfachen Dosierbarkeit zu den schwefelsauren Färbädern. Durch Zugabe des Granulats werden der verdünnten Schwefelsäure zugleich alle für eine gute elektrolytische Einfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen wichtigen Badbestandteile in optimalen Mengenverhältnissen und in einer leicht löslichen Form zugegeben. Die Menge Granulat pro Liter Färbbad richtet sich nach den gewünschten Badkonzentrationen. Sofern die Zinn(II)sulfat-Granulate jedoch keine oder nicht alle der vorstehend angegebenen, zusätzlichen Additive, wie Antioxidantien, Streuverbesserer und/oder Schwermetallsalze, enthalten, so ist es im Sinne der Erfindung natürlich möglich, dem Färbbad derartige Additive zusätzlich zum Granulat zuzudosieren.

Üblicherweise erfolgt die Färbung mit Hilfe einer Zinn(II)-Sulfatlösung, die etwa 3 bis 20 g, vorzugsweise 7 bis 16 g, Zinn pro Liter enthält. Es wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 0,1 bis 2,0, insbesondere 0,35 bis 0,5, entsprechend 16 bis 22 g Schwefelsäure pro Liter, bei einer Temperatur von etwa 14 bis 30° C eingefärbt. Die Wechselspannung oder gleichstromüberlagerte Wechselspannung (50 bis 60 Hz) wird vorzugsweise bei 10 bis 25 V, vorzugsweise 15 bis 18 V mit einem Optimum von etwa 17 V eingestellt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Begriff "gleichstromüberlagerter Wechselstrom" einem wechselstromüberlagerten Gleichstrom gleichzusetzen. 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 Spannung, Metallkonzentration im Färbbad und Tauchzeiten werden unterschiedliche Farbtöne erhalten, die zwischen champagnerfarben über verschiedene Bronzetöne bis schwarz variieren können.

Die konfektionierten Zinn(II)sulfat-Granulate zeichnen sich weiterhin durch eine sehr gute Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, durch Staubfreiheit und durch eine hervorragende Lagerstabilität aus.

Beispiele

A) Herstellung des pelletisierten Zinn(II)sulfat-Granulats

Die Rezepturbestandteile (siehe Tabelle) der Beispiele 1 bis 7 wurden mit Ansatzgrößen von 2 bis 5 kg in einem 5 l-Pflugscharmischer (z. B. der Firma Lödige) 30 s vorgemischt. Anschließend erfolgte die Wasserzugabe (30 s), die Nachmischzeit betrug 60 s. Das Vorgemisch wurde anschließend ohne weitere Nachbehandlung pelletiert. Grobanteile traten nicht auf, Feinkorn/Bruch wurde abgesiebt. Das Produkt ist nach der Absiebung gebrauchsfertig. Durch eine geeignete Kühlwasserführung/-temperatur wurde während der Pelletierung dafür Sorge getragen, daß die Produkttemperatur 45° C nicht überstieg. Besonderes Kennzeichen der verwendeten Pelletpresse (Firma Schlüter, Typ: PP 127-3.0) ist der thermostatisch gekühlte Koller. Die Maschine wurde mit einer UPM-Einstellung von ca. 75 % betrieben. Die erhaltenen Pellets hatten eine Zylinderlänge von 2 bis 5 mm und einen Durchmesser von ca. 1 mm.

Tabelle:

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
	Zusammensetzung des Granulats (Gew.-%):						
Zinn(II)sulfat	87,4	82,6	46,0	67,6	84,2	99,0	97,4
t-Butylhydrochinon	1,0	1,8	13,1	----	0,9	----	1,1
Sulfosalicylsäure	9,6	14,3	39,4	29,9	----	----	----
Methylhydrochinon	----	----	----	1,1	----	----	----
Benzolhexacarbonsäure	----	----	----	----	14,0	----	----
Wasser	2,0	1,3	1,5	1,4	0,9	1,0	1,5
Einsatzkonzentration							
für 10 g/l Sn(II):	20,5	21,9	39,34	26,8	21,5	18,1	18,1
Zusammensetzung des Färbebads (g/l):							
Schwefelsäure	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Zinn(II)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
t-Butylhydrochinon	0,2	0,4	5,15	----	0,2	----	0,2
Sulfosalicylsäure	2,0	3,1	15,5	8,0	----	----	----
Methylhydrochinon	----	----	----	0,3	----	----	----
Benzolhexacarbonsäure	----	----	----	----	3,0	----	----
Badstabilität	1	1	1	1	1	5	1
Färbeergebnis 15 V, 5 min	1	1	1	1	1	5	5

B) Überprüfung der Färbadeigenschaften

Die Pellets wurden entsprechend den Beispielen 1 bis 7 so zur vorgelegten Schwefelsäure (20 g/l) zugegeben, daß sich eine Sn(II)-Konzentration von 10 g/l ergab.

Es wurden Probebleche aus dem DIN-Werkstoff Al 99.5 (Nr. 3.0255) konventionell vorbehandelt (entfettet, gebeizt, dekapiert) und nach dem GS-Verfahren (= Gleichstrom/Schwefelsäure-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 anschließend in den vorbereiteten Färbebädern mit 15 V Wechselstrom (50 Hz) 5 Minuten lang gefärbt.

Färbeergebnis und Badstabilität wurden mit Färbungen aus Elektrolyten, die durch nacheinanderfolgende Zugabe der einzelnen Wirkstoffe zur verdünnten Schwefelsäure erhalten wurden, verglichen; Bewertung: 1 = sehr gut, 6 = ungenügend. Bei den Beispielen 1 bis 5 ergaben sich keinerlei Unterschiede. Bei den Beispielen 6 und 7 resultierten zwar gute Granulate, die jedoch - aufgrund der mangelnden Additive - nicht die erwünschten Werte bezüglich Badstabilität und Färbeergebnis erbrachten. In diesen Fällen können die entsprechenden Additive, d.h. Antioxidans und Streuverbesserer, - falls erwünscht - dem Färbabad separat zudosiert werden.

Patentansprüche

1. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von anodisierten Aluminiumoberflächen, wobei die Granulatteilchen eine Längenausdehnung von 0,1 bis 10 mm aufweisen.
2. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach Anspruch 1 enthaltend 0,01 bis 8 Gew. %, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew. % Wasser, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Granulats.
3. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach Ansprüchen 1 oder 2 in Form von Zylindern oder Quadern mit einer Höhe oder Kantenlänge von 0,1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 8 mm, und einem Durchmesser oder einer Breite von 0,8 bis 2 mm, insbesondere 0,9 bis 1,5 mm.

4. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend zusätzlich Antioxidantien, Streuverbesserer und/oder weitere Schwermetallsalze.

5. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend

29,99 bis 99,99 Gew. % Zinn(II)sulfat,
0 bis 10 Gew. % Antioxidantien,
0 bis 50 Gew. % Streuverbesserer,
0 bis 30 Gew. % Schwermetallsalze und
0,01 bis 8 Gew. % Wasser,

wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Granulats jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

6. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend

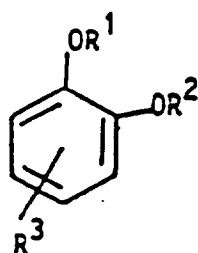
80,5 bis 95, insbesondere 85 bis 89 Gew. % Zinn(II)sulfat,
0,5 bis 2, insbesondere 1 Gew. % Antioxidation,
2 bis 14, insbesondere 9 bis 11 Gew. % Streuverbesserer und
0,5 bis 3,5, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew. % Wasser,

wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Granulats jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

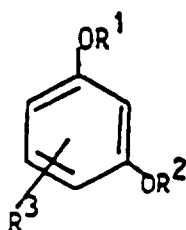
7. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, enthaltend

a) Antioxidantien ausgewählt aus mindestens einer Verbindung einer der allgemeinen Formeln I bis IV,

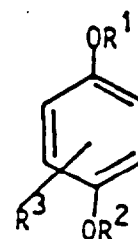
(I)



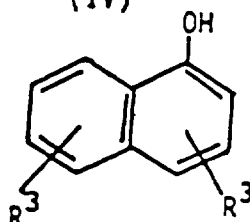
(II)



(III)



(IV)

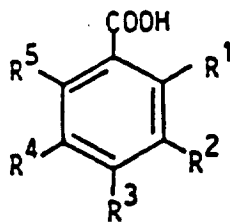


in denen R¹ und R² für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkylarylsulfonsäure, Alkylsulfonsäure mit jeweils 1 bis 22 C-Atomen sowie deren Alkalimetallsalze, und

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

b) Streuverbesserer ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V,

(V)



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

8. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, enthaltend als Antioxidantien mindestens eine der Verbindungen, ausgewählt aus 2-tert.-Butyl-1,4-dihydroxybenzol (tert.-Butylhydrochinon), Methylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure und/oder p-Hydroxyanisol und/oder als Streuverbesserer mindestens eine der Verbindungen, ausgewählt aus 5-Sulfosalicylsäure, 4-Sulfophthalensäure, 2-Sulfobenzoessäure, Benzoessäure und/oder Benzolhexacarbonsäure.

9. Konfektioniertes Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, enthaltend weitere färbende Schwermetallsalze ausgewählt aus in Schwefelsäure löslichen Salzen und/oder Oxiden von Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber, Gold und/oder Mangan.

10. Verfahren zur Herstellung von konfektioniertem Zinn(II)sulfat-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch inniges Vermischen der Bestandteile und anschließendes Granulieren, gegebenenfalls unter Abführung der bei der Granulierung entstehenden Wärmetönung.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur während der Granulierung auf Werte im Bereich von 10 bis 70°, insbesondere 40 bis 60° C, einstellt.

12. Verwendung des konfektionierten Zinn(II)sulfat-Granulats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zur elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminiumoberflächen.

13. Verwendung nach Anspruch 12 in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolysebad mit einer Konzentration an Zinn(II)ionen von 3 bis 20 g/l, insbesondere 7 bis 16 g/l.

14. Verwendung nach Ansprüchen 12 oder 13 mit den Elektrolysebadparametern:

pH-Wert im Bereich von 0,1 bis 2, insbesondere 0,35 bis 0,5, entsprechend 16 bis 22 g/l Schwefelsäure, eine Temperatur im Bereich von 14 bis 30° C unter Einwirkung einer Wechselfeldspannung oder gleichstromüberlagerten Wechselfeldspannung (50 bis 60 Hz) bei einer Klemmspannung von 10 bis 25 V, insbesondere 15 bis 18 V, und der daraus resultierenden Stromdichte.

Claims

1. Manufactured tin(II) sulfate granules for the electrolytic coloring of anodized aluminium surfaces with metal salts, characterized in that they have a length of 0.1 to 10 mm.

2. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in claim 1, characterized in that they contain 0.01 to 8% by weight and, more particularly, 1.0 to 2.5% by weight water, based on the overall composition of the granules.

3. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in claim 1 or 2, characterized in that they are in the form of cylinders or squares with a height or edge length of 0.1 to 10 mm and, more particularly, 2 to 8 mm and a diameter or width of 0.8 to 2 mm and, more particularly, 0.9 to 1.5 mm.

4. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that they additionally contain antioxidants, throw improvers and/or other heavy metal salts.

5. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that they contain

29.99 to 99.99% by weight tin(II) sulfate,
 0 to 10 % by weight antioxidants,
 0 to 50 % by weight throw improvers,
 0 to 30 % by weight heavy metal salts and
 0.01 to 8 % by weight water

the percentage contents of the above-mentioned constituents of the granules adding up to 100% by weight.

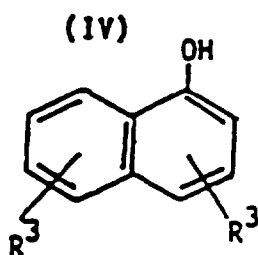
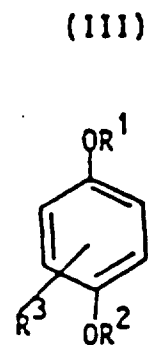
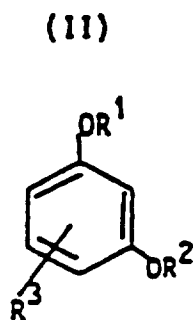
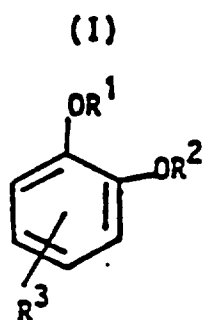
6. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that they contain

80,5 to 95 % by weight and preferably 85 to 89% by weight tin(II) sulfate,
 0.5 to 2 % by weight and preferably 1% by weight antioxidants,
 2 to 14 % by weight and preferably 9 to 11% by weight throw improvers and
 0.5 to 3.5% by weight and preferably 1.0 to 2.5% by weight water,

the percentage contents of the above-mentioned constituents of the granules adding up to 100% by weight.

7. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in one or more of claims 4 to 6, characterized in that they contain

a) antioxidants selected from at least one compound corresponding to one of general formulae I to IV:



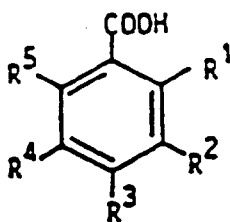
in which

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

b) throw improvers selected from at least one compound corresponding to general formula V:

(V)



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

8. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in one or more of claims 4 to 7, characterized in that they contain at least one compound selected from the group consisting of 2-tert.butyl-1,4-dihydroxybenzene (tert.butyl hydroquinone), methyl hydroquinone, trimethyl hydroquinone, 4-hydroxy-2,7-naphthalene disulfonic acid and/or p-hydroxyanisole as antioxidant and/or at least one compound selected from the group consisting of 5-sulfosalicylic acid, 4-sulfophthalic acid, 2-sulfobenzoic acid, benzoic acid and/or benzenhexacarboxylic acid as throw improver.
9. Manufactured tin(II) sulfate granules as claimed in one or more of claims 4 to 8, characterized in that they contain other coloring heavy metal salts selected from salts and/or oxides of nickel, cobalt, copper, silver, gold and/or manganese soluble in sulfuric acid.
10. A process for the production of the manufactured tin(II) sulfate granules claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized in that the constituents are thoroughly mixed and the resulting mixture is subsequently granulated, optionally with dissipation of the heat generated during granulation.
11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the granulation temperature is adjusted to a value of 10 to 70°C and, more particularly, to a value of 40 to 60°C.
12. The use of the manufactured tin(II) sulfate granules claimed in one or more of claims 1 to 9 for the electrolytic coloring of aluminium surfaces with metal salts.
13. The use claimed in claim 12 in an electrolysis bath containing sulfuric acid with a concentration of tin(II) ions of 3 to 20 g/l and, more particularly, 7 to 16 g/l.
14. The use claimed in claim 12 or 13 with the following electrolysis bath parameters:

pH value in the range from 0.1 to 2 and, more particularly, in the range from 0.35 to 0.5, corresponding to 16 to 22 g/l sulfuric acid,
 a temperature of 14 to 30°C under the effect of an a.c. voltage or an a.c. voltage superimposed on direct current (50 to 60 Hz), a terminal voltage of 10 to 25 V and, more particularly, 15 to 18 V and the resulting current density.

Revendications

1. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné pour la mise en coloration électrolytique par des sels métalliques, de surfaces d'aluminium anodisées dans lequel les particules de granulé possèdent une dimension longitudinale de 0,1 à 10 mm.
2. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon la revendication 1, qui contient de 0,01 à 8 % en poids, en particulier de 1,0 à 2,5 % en poids d'eau rapporté à la composition totale du granulé.
3. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon les revendications 1 ou 2, sous forme de cylindres ou de parallélépipèdes ayant une hauteur ou des longueurs d'arêtes de 0,1 à 10 mm, en particulier de 2 à 8 mm, et un diamètre ou une largeur de 0,8 à 2 mm, en particulier de 0,9 à 1,5 mm.
4. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, qui renferme en supplément des antioxydants, des améliorants de pénétration, et /ou d'autres sels de métaux lourds.

5. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4 qui contient :

29,99 à 99,99 % en poids de sulfate stanneux (II)
 0 à 10 % en poids d'antioxydants
 0 à 50 % en poids d'améliorant de la pénétration
 0 à 30 % en poids de sel de métaux lourds et,
 0,01 à 8 % en poids d'eau

dans lequel les quantités des constituants individuels mentionnés du granulé, se complètent à chaque fois à 100 % en poids.

6. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, qui renferme :

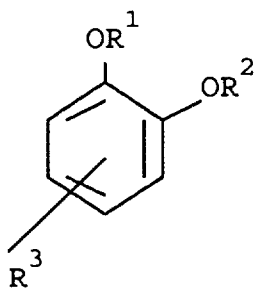
de 80,5 à 95 % en particulier de 85 à 89 % en poids de sulfate stanneux (II),
 de 0,5 à 2 % en particulier 1 % en poids d'antioxydants,
 de 2 à 14 % en particulier de 9 à 11 % en poids d'améliorant de la pénétration, et
 de 0,5 à 3,5 % en particulier de 1,0 à 2,5 % en poids d'eau

dans lequel les quantités des constituants individuels mentionnés du granulé se complètent à chaque fois à 100 % en poids.

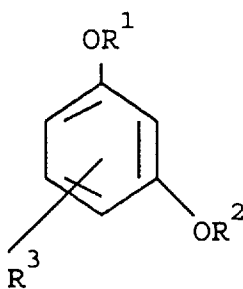
7. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, qui renferme :

a) des antioxydants choisis parmi au moins un composé d'une des formules générales I à IV :

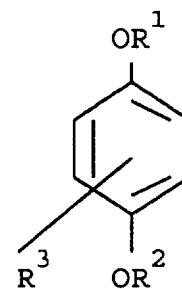
(I)



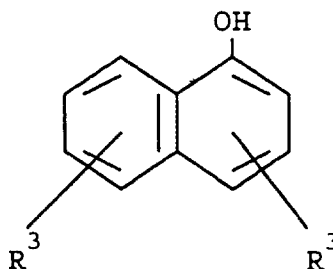
(II)



(III)



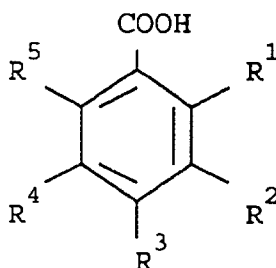
(IV)



dans lesquelles R¹ et R² représentent de l'hydrogène, un alcoyle, un aryle, un arylalcoyle, un acide arylalcoyl-sulfonique, un acide alcoyle sulfonique, ayant respectivement de 1 à 22 atomes de carbone, ainsi que leurs sels de métal alcalin,
 et dans lesquelles R³ représente un ou plusieurs hydrogène, et/ou des radicaux alcoyle, aryle, arylalcoyl ayant de 1 à 22 atomes de carbone,

dans lesquelles au moins un des radicaux R^1 , R^2 et R^3 est un radical différent de l'hydrogène et/ou,
b) un améliorant de la pénétration choisi parmi au moins un composé de formule générale V,

(V)



dans laquelle R^1 à R^5 représentent un hydrogène, un radical hydroxy, carboxyle et/ou des radicaux d'acide sulfonique.

8. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon l'une ou plusieurs des revendications 4 à 7 qui renferme comme antioxydant au moins un des composés choisis parmi le 2-ter-butyl-1,4-dihydroxybenzène, (ter-butylhydroquinone), la méthylhydroquinone, la triméthylhydroquinone l'acide 4-hydroxy-2,7-naphtalène-disulfonique et/ou le p-hydroxyanisole, et/ou comme améliorant de la pénétration, au moins un des composés choisis parmi l'acide 5-sulfosalicylique, l'acide 4-sulfophtalique, l'acide 2-sulfobenzoïque, l'acide benzoïque et/ou l'acide benzène-hexacarboxylique.
9. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné selon l'une ou plusieurs des revendications 4 à 8, qui renferme d'autres sels de métaux lourds colorants, choisis parmi les sels et/ou les oxydes solubles dans l'acide sulfurique de nickel, de cuivre, de cobalt, d'argent, d'or, et/ou de manganèse.
10. Granulé de sulfate stanneux (II) conditionné, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, par mélange intime des constituants et granulation corrélative, le cas échéant tout en évacuant la chaleur de réaction qui s'est formée au cours de la granulation.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on règle la température pendant la granulation à des valeurs dans la plage de 10 à 70°C, en particulier de 40 à 60°C.
12. Utilisation du granulé de sulfate stanneux (II) conditionné, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, en vue de la mise en couleur électrolytique par des sels métalliques, des surfaces d'aluminium.
13. Utilisation selon la revendication 12 dans un bain d'électrolyse contenant de l'acide sulfurique avec une concentration en ions étain (II) de 3 à 20 g/l, en particulier de 7 à 16 g/l.
14. Utilisation selon les revendications 12 ou 13, avec les paramètres de bain d'électrolyse :
 - valeur du pH dans la zone de 0,1 à 2, en particulier de 0,35 à 0,5 ce qui correspond à 16 jusqu'à 22 g/l d'acide sulfurique,
 - une température dans la zone de 14 à 30°C sous l'influence d'une tension alternative ou d'une tension alternative superposée de courant continu (50 à 60 Hz) pour une tension aux bornes de 10 à 25 V, en particulier de 15 à 18 V et de la densité de courant qui en résulte.