



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 854 T2 2004.08.26**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 230 444 B1**

(51) Int Cl.7: **C25D 11/24**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 854.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB00/01345**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 960 902.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/021860**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **29.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(30) Unionspriorität:  
**99810855 23.09.1999 EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:  
**Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG**

(72) Erfinder:  
**SCHÖFBERGER, Georg, CH-4052 Basel, CH;  
TSCHEULIN, Günther, CH-5262 Frick, CH**

(74) Vertreter:  
**Spott & Weinmiller, 80336 München**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERUNG DER LICHTECHTHEIT VON FÄRBUNGEN AUF ALUMINIUMOXIDSCHICHTEN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

[0001] Gebilde, Gegenstände oder Teile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die mit einer schützenden Oxydschicht versehen sind, insbesondere einer auf galvanischem Wege durch Anodisierung erzeugten Oxydschicht, werden heutzutage vermehrt im Ingenieur- und Bauwesen verwendet, z. B. als Bestandteil oder/und zur Verzierung von Gebäuden, Transport- oder Verkehrsmitteln, oder für Gebrauchs- oder Kunstgegenstände. Zur ästhetischen Gestaltung solcher Gebilde, Gegenstände oder Teile werden diese, bzw. ihre Oxydschichten, gerne gefärbt. Es ist daher erwünscht, dass die gefärbten Schichten ihre farbige Gestaltung möglichst lange beibehalten und folglich möglichst hohe Echtheiten gegen umgebungsbedingte Einflüsse, vor allem gegen die Einwirkung des Sonnenlichtes, aufweisen.

[0002] Üblicherweise setzt man dazu Farbstoffe mit ausgewählten Strukturen ein, die auf anodisiertem Aluminium äusserst hoch lichtechte Färbungen ergeben, wie sie beispielsweise in EP-A-986615 oder 988343 beschrieben sind.

[0003] Die Oberfläche des anodisierten Aluminiums lässt sich auf verschiedenste Art und Weise verdichten, beispielsweise mit heissem Wasser oder auch mit besonderen Verdichtungsmitteln bzw. Verdichtungssalzen. In WO-A-84 00982 wird ein Verfahren zum Verdichten der anodisch oxidierten und gegebenenfalls gefärbten Oberfläche beschrieben, bei dem man die noch nasse Oberfläche bei einer Temperatur unter 30°C mit einer Lösung in Berührung bringt, welche ein Nickelsalz und ein Fluorid enthält, um die Griffestigkeit und den Korrosionsschutz der Oberfläche zu verbessern.

[0004] In der DE-A-3641766 wird ein zweistufiges Verfahren zum Verdichten eines anodisierten und gefärbten Aluminiums beschrieben, bei dem man zunächst eine Behandlung mit einer wässrigen  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen enthaltenden Lösung und anschliessend eine Heisswasser- oder Dampfbehandlung durchführt, um die Wetter- und Lichtechnheiten der Färbungen zu verbessern, wobei es sich bei der erwähnten Färbung um eine Färbung mit einem färbenden Elektrolyt handelt, der ein Metallsalz und eine organische Farbstoffkomponente enthält.

[0005] Für das Färben von Oxydschichten auf Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen sind Farbstoffe verschiedener Nuancen bekannt, und die damit gefärbten Oxydschichten können auf an sich übliche Weise verdichtet werden, z. B. mit heissem Wasser. Die jeweils erhältlichen Färbungen können allerdings stark unterschiedliche Lichtechnheiten aufweisen, besonders nach längerer Sonnenbelichtung, sodass – besonders bei mehrfarbigen Gegenständen – die am wenigsten lichtechte Färbung den Gesamteindruck des bunten Gegenstandes beeinträchtigt. Es ist also erwünscht, Färbungen besserer Lichtechnheiten zu erzielen und auch die Lichtechntheit verschiedener Färbungen auf ein insgesamt höheres Niveau zu bringen, d. h. z. B. Färbungen mit Farbstoffen, die an sich schwächere Lichtechnheiten erbringen, bezüglich Lichtechntheit auf das Niveau von solchen Färbungen zu bringen, die mit Farbstoffen erhältlich sind, welche an sich sehr hohe Lichtechnheiten ergeben. Durch die Verdichtung mit bestimmten Verdichtungsmitteln, z. B. auf Nickelbasis bei Kochtemperatur, kann in einigen Fällen eine bestimmte Verbesserung der Lichtechntheit erzielt werden, welche aber in vielen Fällen noch ungenügend ist, besonders für Gegenstände, die für die Aussenarchitektur bestimmt sind, also für sehr lange Zeit der Sonnenbestrahlung ausgesetzt sind.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass die Lichtechntheit der mit gewissen Farbstoffen (A) auf Aluminiumoxydschichten erhältlichen adsorptiven Färbungen, die aufgrund ihrer zu niedrigen Lichtechntheit üblicherweise als für die Färbung von Aluminiumoxydschichten für die Herstellung von farbigen Gegenständen für die Aussenarchitektur, die sehr lange Zeit der Sonnenbestrahlung ausgesetzt sind, als wenig oder ungeeignet gelten, überraschend stark erhöht werden kann, wenn man mit einem  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen enthaltenden Verdichtungsmittel (B) wie unten beschrieben kalt verdichtet.

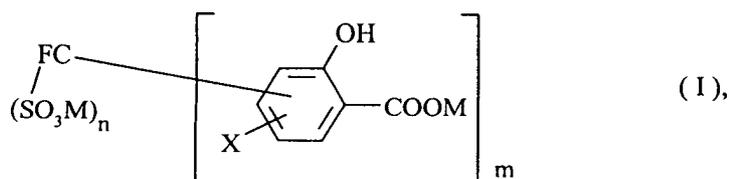
[0007] Die Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung der gefärbten Oxydschichten, die entsprechenden Lichtechntheitsverbesserungsmittel und die so gefärbten Substrate.

[0008] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Färben in einem wässrigen Färbebad, Spülen mit Wasser und Verdichten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zum Färben mindestens ein wasserlöslicher anionischer Farbstoff (A) mit mindestens einer Substituenten- und/oder Komponenten-Kombination mit Ligandencharakter eingesetzt wird, die an sich fähig ist, mit Nickelionen einen Nickelkomplex zu bilden, und zum Verdichten mit mindestens einem Nickelionen  $\text{Ni}^{2+}$  und Fluoridionen  $\text{F}^-$  enthaltenden Verdichtungsmittel (B) kalt verdichtet wird.

[0009] Die erfindungsgemäss einsetzbaren Farbstoffe (A) gehören allgemein zur Reihe derjenigen, welche für das Färben von Aluminiumoxydschichten bekannt sind oder dafür verwendbar sind. Sie sind anionisch und weisen vorzugsweise mindestens eine Sulfogruppe im Molekül auf. Sie sind fähig, mit Nickel(II)-Ionen Komplexe zu bilden, insbesondere labile Nickelkomplexe. Entsprechend enthalten die Farbstoffe (A) vorteilhaft geeignete verfügbare Elektronenpaare in geeigneten Orbitalanordnungen und/oder Heteroatome, insbesondere wie sie in Substituenten- und/oder Komponenten-Kombinationen mit Ligandencharakter vorkommen. M. a. W. sind in (A) Substituenten- und/oder Komponenten-Kombinationen mit Ligandencharakter enthalten, die mit Nickelionen zur Bildung von labilen Ni-Komplexen fähig sind. Solche Konfigurationen sind z. B. durch Kombi-

nation entsprechender metallisierbarer Substituenten gegeben, welche das Nickelion labil binden können, wie z. B. eine Hydroxygruppe und eine dazu vicinale Carboxygruppe, wie in der Salicylsäure, oder in 1 : 1-Metallkomplexen, insbesondere Kupferkomplexen, heteroatomische Molekülteile, insbesondere Stickstoffatome als Ringglieder eines Heterocyclus, welche an der Kupferkomplexbildung nicht oder nur teilweise beteiligt sind, wie z. B. in Kupferphthalocyaninkomplexen (besonders Kupferkomplexen), und/oder in Kupferkomplexen von Monoazofarbstoffen, die eine Kupplungskomponente der Oxychinolin- oder Pyrazolonreihe als Azokomponente enthalten. Die Salicylsäuregruppen sind insbesondere solche, die in Metastellung und/oder Parastellung zur Carboxygruppe, vorzugsweise über mindestens ein heteroatomisches Brückenglied, an den restlichen Teil des Farbstoffmoleküls gebunden sind. Als Beispiele von geeigneten Farbstoffen (A) seien genannt: Sulfogruppenhaltige Phthalocyanin-Kupferkomplexe, Salicylsäuregruppen enthaltende sulfogruppenhaltige Mono- und Disazofarbstoffe, Salicylsäuregruppen enthaltende sulfogruppenhaltige an der Azogruppe komplexierte Metallkomplexe von Monoazofarbstoffen (z. B. 1 : 1-Cu-, 1 : 1- oder 1 : 2-Cr-, 1 : 2-Co-Komplexe), und sulfogruppenhaltige 1 : 1-Metallkomplexe, besonders Kupferkomplexe, von Monoazofarbstoffen, die eine Kupplungskomponente der Oxychinolin- oder Pyrazolonreihe als Azokomponente enthalten.

[0010] Beispielsweise solche der allgemeinen Formeln



worin

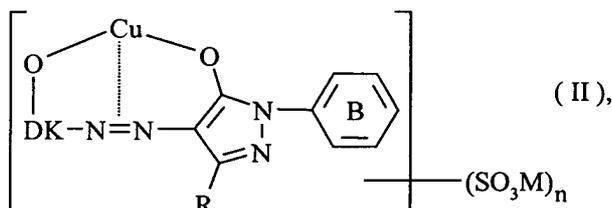
X Wasserstoff oder eine Bindung zu FC,

m 1 oder 2,

n eine Zahl von 1 bis zu zweimal die Gesamtzahl aromatischer Ringe im Molekül,

M Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation, und

FC den  $(m + n)$ -wertigen restlichen chromophoren Teil des Farbstoffes bedeuten,



worin

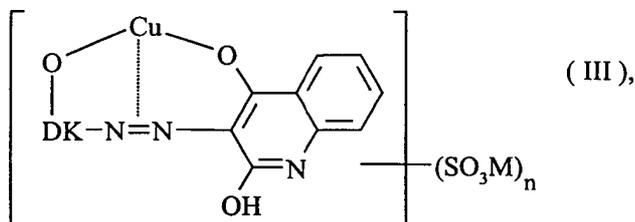
R C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

M Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation,

n eine Zahl von 1 bis zu zweimal die Gesamtzahl aromatischer Ringe im Molekül, und

DK den Rest einer Diazokomponente bedeuten, und

der Ring B gegebenenfalls weitersubstituiert sein kann, z. B. mit C<sub>1-4</sub>-Alkyl, und



worin

M Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation,

n eine Zahl von 1 bis zu zweimal die Gesamtzahl aromatischer Ringe im Molekül, und

DK den Rest einer Diazokomponente bedeuten.

[0011] Sonstige sulfogruppenhaltige Farbstoffe (A) der 1 : 1-Kupferkomplexreihe können im erfindungsgemässen Verfahren auch eingesetzt werden. Dagegen sind weniger geeignet oder nicht geeignet solche Farbstoffe, die konjugierte Carbonylgruppen enthalten und keine Salicylsäuregruppen enthalten (z. B. Anthrachinonfarbstoffe), oder 1 : 2-Metallkomplexe, die keine Salicylsäuregruppen enthalten. Als (A) kommen besonders solche Farbstoffe in Frage, welche, auf anodisiertem Aluminium gefärbt und mit kochendem Wasser verdichtet, Färbungen ergeben, welche eine nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten

mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit < 7 aufweisen, besonders solche, deren Färbungen mit kochendem Wasser verdichtet eine so bestimmte Lichtechtheit  $\leq 6$  aufweisen. Insbesondere kommen solche Farbstoffe in Betracht, deren Färbungen, auf anodisiertem Aluminium mit einer Nickelverbindung heiss, insbesondere bei Temperaturen > 80°C, verdichtet, eine Lichtechtheit nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA)  $\leq 7$  oder auch  $\leq 8$  aufweisen.

[0012] Die anionischen Farbstoffe (A) können in Form der freien Säuren oder vorzugsweise in Form von wasserlöslichen Salzen vorliegen, z. B. als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumsalze, besonders wie unten für M beschrieben.

[0013] M kann für Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation stehen. Wenn im Molekül mehrere anionische Gruppen vorhanden sind, können die jeweiligen M gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen. Wasserstoff als Ion liegt als Hydroniumion vor. Als nicht-chromophore Kationen kommen beispielsweise Alkalimetallkationen, Ammoniumkationen und Erdalkalimetallkationen in Betracht. Als Erdalkalimetallkationen seien beispielsweise Calcium und Magnesium genannt. Als Ammoniumkationen können unsubstituiertes Ammonium oder auch Ammoniumionen niedrigmolekularer Amine genannt werden, vornehmlich Mono-, Di- oder Tri-C<sub>1,2</sub>-alkyl- und/oder - $\beta$ -hydroxy-C<sub>2,3</sub>-alkyl-ammonium, beispielsweise Mono-, Di- oder Triisopropanolammonium, Mono-, Di- oder Triäthanolammonium, N-Methyl-N-äthanolammonium. Als Alkalimetallkationen kommen übliche solche Kationen in Betracht, z. B. Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumionen. Unter den genannten Kationen sind die Alkalimetallkationen und Ammoniumkationen bevorzugt. Nach einer Ausführung der Erfindung steht ein Teil der Symbole M für Wasserstoff und der restliche Teil davon für Alkalimetall- und/oder Ammoniumkationen.

[0014] Die zu färbenden Oxydschichten sind insbesondere künstlich erzeugte Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

[0015] Als Aluminiumlegierungen kommen vornehmlich solche in Betracht, in welchen der Aluminiumanteil überwiegt, vor allem Legierungen mit Magnesium, Silicium, Zink und/oder Kupfer, z. B. Al/Mg, Al/Si, Al/Mg/Si, Al/Zn/Mg, Al/Cu/Mg und Al/Zn/Mg/Cu, vorzugsweise solche, in welchen der Aluminiumgehalt mindestens 90 Gewichtsprozent ausmacht; der Magnesiumgehalt beträgt vorzugsweise  $\leq 6$  Gewichtsprozent; der Siliciumgehalt beträgt vorzugsweise  $\leq 6$  Gewichtsprozent; der Zinkgehalt beträgt vorzugsweise  $\leq 10$  Gewichtsprozent; der Kupfergehalt beträgt vorteilhaft  $\leq 2$  Gewichtsprozent, vorzugsweise  $\leq 0,2$  Gewichtsprozent.

[0016] Die auf dem metallischen Aluminium oder auf den Aluminiumlegierungen gebildeten Oxydschichten können durch chemische Oxydation oder vorzugsweise auf galvanischem Wege durch anodische Oxydation erzeugt worden sein. Die anodische Oxydation des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierung zur Passivierung und Bildung einer porösen Schicht kann nach bekannten Methoden erfolgen, unter Verwendung von Gleichstrom und/oder Wechselstrom, und unter Verwendung jeweils geeigneter Elektrolytbäder, z. B. unter Zusatz von Schwefelsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Zitronensäure oder Kombinationen von Oxalsäure und Chromsäure oder Schwefelsäure und Oxalsäure. Solche Anodisierverfahren sind in der Technik bekannt, z. B. das GS-Verfahren (Gleichstrom; Schwefelsäure), das GSX-Verfahren (Gleichstrom; Schwefelsäure mit Zusatz von Oxalsäure), das GX-Verfahren (Gleichstrom; Oxalsäure), das GX-Verfahren unter Zusatz von Chromsäure, das WX-Verfahren (Wechselstrom; Oxalsäure), das WX-GX-Verfahren (Oxalsäure; erst Wechselstrom dann Gleichstrom), das WS-Verfahren (Wechselstrom; Schwefelsäure) und das Chromsäureverfahren (Gleichstrom; Chromsäure). Die Stromspannungen liegen z. B. im Bereich von 5 bis 80 Volt, vorzugsweise 8 bis 50 Volt; die Temperaturen liegen z. B. im Bereich von 5 bis 50°C; die Stromdichte an der Anode liegt z. B. im Bereich von 0,3 bis 5 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,5 bis 4 A/dm<sup>2</sup>, wobei im allgemeinen Stromdichten  $\leq 2$  A/dm<sup>2</sup> bereits geeignet sind, um eine poröse Oxydschicht zu erzeugen; bei höheren Spannungen und Stromdichten, z. B. im Bereich von 100 bis 150 Volt und  $\geq 2$  A/dm<sup>2</sup>, besonders 2 bis 3 A/dm<sup>2</sup>, und bei Temperaturen bis 80°C können besonders harte und feinporige Oxydschichten erzeugt werden, z. B. nach dem "Ematal"-Verfahren mit Oxalsäure in Gegenwart von Titanium- und Zirkoniumsalzen. Bei der Herstellung von Oxydschichten, die anschliessend elektrolytisch oder direkt mit einem Farbstoff der Formel (I) adsorptiv eingefärbt werden, liegt nach einer bevorzugten und in der Praxis an sich üblichen Verfahrensweise die Spannung im Bereich von 12 bis 20 Volt; die Stromdichte beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 2 A/dm<sup>2</sup>. Diese Anodisierverfahren sind in der Technik allgemein bekannt und in der Fachliteratur auch ausführlich beschrieben, z. B. in Ullmanns "Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Band 12, Seiten 196 bis 198, oder in den Sandoz-Broschüren "Sanodal<sup>®</sup>" (Sandoz AG, Basel, Schweiz, Publikations-Nr. 9083.00.89) oder "Ratgeber für das Adsorptive Färben von Anodisiertem Aluminium" (Sandoz, Publikations-Nr. 9122.00.80). Die Schichtdicke der porösen Oxydschicht liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 35  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 bis 30  $\mu\text{m}$ , besonders 20 bis 25  $\mu\text{m}$ . Im Falle der Farbanodisation beträgt die Dicke der Oxydschicht z. B. Werte im Bereich von 5 bis 60  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 40  $\mu\text{m}$ . Wenn das anodisierte Aluminium oder die anodisierte Aluminiumlegierung vor dem Färben für eine kurze Zeit (z. B. 1 Woche oder weniger) gelagert worden ist, ist es von Vorteil, das Substrat vor dem Färben zu benetzen und/oder zu aktivieren, z. B. durch eine Behandlung mit einer nicht-reduzierenden, wässrigen Mineralsäure, z. B. mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. Gewünschtenfalls kann die Oxydschicht – analog dem bekannten "Sandolor<sup>®</sup>"-Verfahren zuerst elektrolytisch vorgefärbt werden, z. B. in einem Bronzefarbtönen, und an-

schliessend mit einem Farbstoff der Formel (A) überfärbt werden; auf diese Weise sind besonders gedeckte Farbtöne erhältlich, die z. B. in der Aussenarchitektur eine besonders geeignete Verwendung finden. Auch ist es möglich, durch Farbanodisation (nach dem als Integralfärbung bekannten Verfahren) vorgefärbte Oxydschichten mit einem Farbstoff (A) zu überfärben; auch auf diese Weise sind gedeckte Farbtöne erhältlich, die z. B. besonders für die Aussenarchitektur geeignet sind.

[0017] Zur Färbung der Oxydschicht mit den anionischen Farbstoffen (A) können an sich übliche Färbemethoden verwendet werden, insbesondere Adsorptionsmethoden (im wesentlichen ohne Spannung), wobei die Farbstofflösung z. B. auf die Oxydfläche aufgetragen werden kann, beispielsweise durch Aufsprühen oder durch Auftrag mit einer Walze (je nach Form des Substrates), oder vorzugsweise durch Eintauchen des zu färbenden Gegenstandes in ein Färbebad. Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemässen Färbeverfahrens können die anodisierten Metallgegenstände nach der anodischen Behandlung und dem Spülen im selben Gefäss, in welchem die Anodisierung stattgefunden hat, mit dem Färbebad behandelt werden, oder, nach einer weiteren Ausführungsform, können die zu färbenden Gegenstände nach der anodischen Behandlung und dem Spülen aus dem Gefäss herausgenommen werden und entweder direkt oder nach dem Trocknen und einer eventuellen Zwischenlagerung in einer zweiten Anlage gefärbt werden, wobei, wenn die Gegenstände zwischengelagert wurden, empfohlen wird, vor dem Färben eine Aktivierung (z. B. durch eine kurze Behandlung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure) durchzuführen. Hierzu wird bemerkt, dass eine Zwischenlagerung – wenn sie überhaupt erfolgt – vorzugsweise für eine beschränkte, kurze Zeit erfolgt, z. B. weniger als 1 Woche, besonders  $\leq 2$  Tage. Nach allgemein üblichen bevorzugten Verfahren wird unmittelbar nach Anodisation und anschliessendem Spülen gefärbt.

[0018] Das Färben erfolgt zweckmässig bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Flotte, vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 70°C, besonders bevorzugt 20 bis 60°C. Der pH der Färbeflotte liegt beispielsweise im deutlich sauren bis schwach basischen Bereich, beispielsweise im pH-Bereich von 3 bis 8, wobei schwach saure bis nahezu neutrale Bedingungen bevorzugt sind, insbesondere im pH-Bereich von 4 bis 6. Die Farbstoffkonzentration und die Färbedauer können je nach Substrat und gewünschtem färberischen Effekt sehr stark variieren. Es eignen sich beispielsweise Farbstoffkonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 20 g/l, vorteilhaft 0,1 bis 10 g/l, insbesondere 0,2 bis 2 g/l. Die Färbedauer kann beispielsweise im Bereich von 30 Sekunden bis 1 Stunde, vorteilhaft 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 40 Minuten liegen.

[0019] Die so erhaltenen Färbungen können nun verdichtet werden. Vor dem Verdichten werden die Färbungen vorteilhaft mit Wasser gespült.

[0020] Die erfindungsgemäss einzusetzenden Verdichtungsmittel (B) enthalten die Nickelionen und die Fluoridionen vorteilhaft in Form von Nickelfluorid. Gewünschtenfalls kann das Nickelfluorid durch Umsetzung von Nickelacetat und einem Alkalimetallfluorid (vorteilhaft Natriumfluorid) hergestellt werden, bzw. (B) kann aus Nickelfluorid oder aus einem Gemisch von Nickelacetat und Natriumfluorid bestehen oder, nach einer bevorzugten Variante, besteht (B) aus Nickelfluorid im Gemisch mit Nickelacetat und Natriumfluorid, wobei Nickelfluorid vorteilhaft mindestens 50 Gew.-% des Gemisches ausmacht, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, z. B. 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%; im Gemisch aus den  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen beträgt der Anteil an  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen vorteilhaft mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-%, wobei der Anteil an  $\text{Na}^+$ -Ionen z. B. 3 bis 15 Mol-% beträgt; im Gemisch aus den Acetationen und Fluoridionen beträgt der Anteil an Fluoridionen vorteilhaft mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-%, wobei der Anteil an Acetationen z. B. 3 bis 15 Mol-% beträgt. Gewünschtenfalls können in (B) substrat- und/oder färbebedingte Verdichtungshilfsstoffe, z. B. Kobaltverbindungen, in kleinen Anteilen enthalten sein, z. B. bis zu 10 Gew.-% von (B), beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-% von (B). Die Verdichtungsmittel (B) werden vorteilhaft in Form von (B)-haltigen Präparaten ( $B_p$ ) eingesetzt, welche z. B. wässrige Lösungen von (B) sein können oder Gemische von (B) mit weiteren Hilfsstoffen, insbesondere mit anionischen Tensiden (T), oder auch wässrige Lösungen solcher Gemische. Als anionische Tenside (T) eignen sich bekannte Substanzen, insbesondere sulfogruppenhaltige Tenside, vorzugsweise Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen Aromaten mit Formaldehyd, z. B. Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin oder/und sulfonierten Phenolen (die gegebenenfalls weitersubstituiert sein können, z. B. mit Methyl) mit Formaldehyd zu oligomeren Kondensationsprodukten mit tensidem Charakter. Das Gewichtsverhältnis von (T) zu (B) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%. Wenn als ( $B_p$ ) wässrige Lösungen von (B) oder von Gemischen aus (B) und (T) eingesetzt werden, liegt der (B)-Gehalt vorteilhaft im Bereich von 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.-% des wässrigen konzentrierten Präparates. Wenn (B) oder ( $B_p$ ) als trockenes Produkt verwendet wird (z. B. mit  $\leq 10$  Gew.-% Wassergehalt), ist es von Vorteil, dieses für die einfachere Dosierung und Zugabe bzw. Zudosierung, mit Wasser zu einem wässrigen konzentrierten Präparat der oben angegebenen Konzentrationen zu formulieren.

[0021] Die Kaltverdichtung mit (B) bzw. ( $B_p$ ) kann z. B. bei Temperaturen unterhalb 40°C erfolgen, z. B. im Bereich von 18 bis 35°C, vorzugsweise 20 bis 30°C. Die  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration im Verdichtungsbad liegt vorteilhaft im Bereich von 0,05 bis 10 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, wobei bereits bei Konzentrationen

unter 2 g/l, insbesondere im Bereich von 0,4 bis 1,9 g/l, herausragende Ergebnisse erhältlich sind. Die F<sup>-</sup>-Konzentration im Verdichtungsbad liegt gewichtsmässig vorzugsweise unter der der Ni<sup>2+</sup>-Konzentration, beispielsweise entspricht sie dem Verhältnis in Nickelfluorid  $\pm 20\%$  oder auch  $\pm 10\%$ . Die F<sup>-</sup>-Konzentration im Verdichtungsbad liegt vorteilhaft im Bereich von 0,03 bis 7 g/l, und vorzugsweise im Bereich von 0,06 bis 3,5 g/l, wobei schon mit F<sup>-</sup>-Konzentration unter 1,5 g/l, beispielsweise im Bereich von 0,2 bis 1,3 g/l, oder auch unter 1 g/l herausragende Ergebnisse erhältlich sind. Der pH des Verdichtungsbad es liegt beispielsweise im sauren bis schwach basischen Bereich, vorteilhaft im pH-Bereich von 4,5 bis 8. Die Dauer der Verdichtung kann sich vorteilhaft nach der Schichtdicke richten und beträgt beispielsweise 0,4 bis 2, vorzugsweise 0,6 bis 1,2 Minuten pro  $\mu\text{m}$  Dicke der Oxydschicht des Substrates, wobei vorteilhaft 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten lang verdichtet wird. Für die bevorzugten, für Aussenarchitekturbauteile besonders geeigneten Oxydschichten von mindestens 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 bis 30  $\mu\text{m}$  Dicke, meistens 20 bis 25  $\mu\text{m}$ , sind z. B. Verdichtungsdauern von 10 bis 30 Minuten, z. B. 20 Minuten bereits geeignet.

[0022] Nach der Kaltverdichtung mit (B) wird vorteilhaft mit Wasser heiss nachverdichtet. Das heisst, es ist von Vorteil, eine zweistufige Verdichtung durchzuführen, worin in der ersten Stufe mit mindestens einem Verdichtungsmittel (B) wie beschrieben kalt verdichtet wird, und in der zweiten Stufe mit Wasser heiss nachverdichtet wird. Die zweite Stufe der zweistufigen Verdichtung, d. h. die Heissbehandlung mit Wasser, erfolgt vorteilhaft im Temperaturbereich von 80°C bis Siedetemperatur, vorzugsweise bei 90 bis 100°C, oder auch mit Wasserdampf bei Temperaturen von 95 bis 150°C gegebenenfalls unter Druck, z. B. bei einem Überdruck im Bereich von 1 bis 4 bar. Die Dauer der Nachverdichtung mit Wasser liegt beispielsweise im Bereich von 15 bis 60 Minuten.

[0023] Nach dem erfindungsgemässen Verfahren sind überraschend hohe Lichtechtheiten der Färbungen erreichbar, und es können insbesondere, sogar für Aussenarchitekturzwecke, auch solche Farbstoffe eingesetzt werden, die sonst dafür wegen ihrer nicht genügenden Lichtechtheit nicht geeignet wären. So ist das erfindungsgemässe Verfahren insbesondere ein solches, in welchem Farbstoffe einsetzbar sind, mit welchen Färbungen erhältlich sind, deren Lichtechtheiten sonst, wenn sie nur mit Wasser heiss verdichtet werden, niedriger sind als diejenigen der Färbungen, die erfindungsgemäss verdichtet sind, wobei besonders auch solche Farbstoffe einsetzbar sind, deren Färbungen, wenn sie nur mit Wasser heiss verdichtet sind, um 2 oder auch mehr Lichtechtheitsnoten tiefer sind.

[0024] Die Lichtechtheit kann nach ISO-Vorschriften bestimmt werden, z. B. nach der ISO-Vorschrift Nr. 2135–1984 durch Trockenbelichten einer Probe in Belichtungszyklen von je 200 Stunden Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter 65 WRC, der mit einer Xenonbogenlampe versehen ist, oder nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) durch Trockenbelichten einer Probe in Belichtungszyklen von je 100 Stunden Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A, der mit einer Xenonbogenlampe versehen ist, und Vergleich der belichteten Proben mit einem Benotungsmuster, z. B. der Lichtechtheitsnote = 6 des Blau-massstabes (entsprechend ca. der Note 3 nach Graumassstab), oder direkt mit der Blau-massstabvorlage der Note 6. Wenn ein Lichtechtheitswert entsprechend der Note 6 gemäss Blau-massstab erst nach 2 Belichtungszyklen erreicht wird, wird das Muster als mit einer Lichtechtheitsnote = 7 bewertet; wenn dieser Punkt erst nach 4 Zyklen erreicht wird, wird dem Muster eine Echtheitsnote von 8 zugeteilt, und so weiter, wie in der folgenden Tabelle dargelegt.

TABELLE

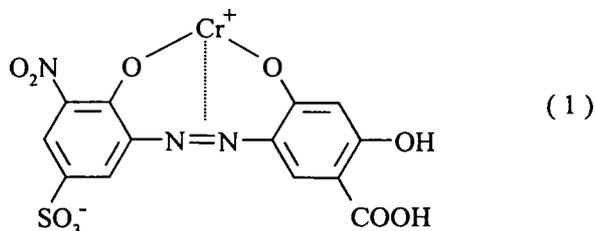
Belichtungs- zyklus	Belichtungszeit		Lichtechtheits- note
	65 WRC	Ci 35 A	
1	200 Stunden	100 Stunden	6
2	400 Stunden	200 Stunden	7
4	800 Stunden	400 Stunden	8
8	1600 Stunden	800 Stunden	9
16	3200 Stunden	1600 Stunden	10

[0025] Umgekehrt kann nach einer bestimmten Belichtungszeit die Probe mit der Blau-massstabskala verglichen werden und entsprechend benotet werden.

[0026] In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; die Farbstoffe sind in handelsüblicher Form eingesetzt.

## BEISPIEL 1

[0027] Ein entfettetes und desoxydiertes Blech aus Reinaluminium wird in einer wässrigen Lösung, die in 100 Teilen 18–22 Teile Schwefelsäure und 1,2–7,5 Teile Aluminiumsulfat enthält, bei einer Temperatur von 18 bis 20°C, bei einer Spannung von 15 bis 16 Volt mit Gleichstrom einer Dichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup>, während 40–50 Minuten anodisch oxydiert. Dabei wird eine Oxydschicht von ca. 20–24 µm Dicke gebildet. Nach dem Spülen mit Wasser, färbt man das anodisierte Aluminiumblech für 40 Minuten bei 60°C in einer Lösung bestehend aus 0,5 Teilen des Farbstoffes der Formel



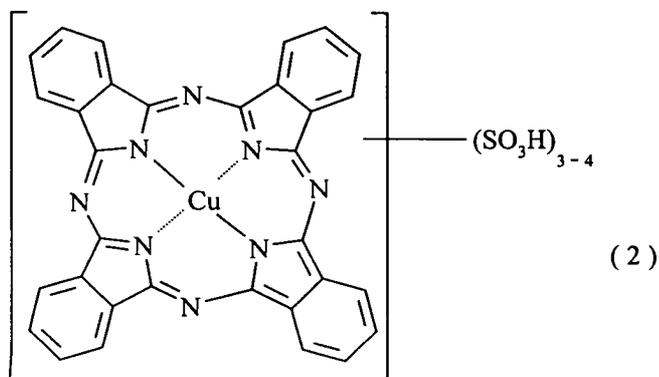
als Natriumsalz, in 1000 Teilen entionisiertem Wasser, dessen pH mit Essigsäure und Natriumacetat auf 5,5 eingestellt ist. Das gefärbte Blech wird mit Wasser gespült und dann in zwei Teile geteilt.

[0028] Der eine Teil wird für 40–50 Minuten bei 98 bis 100°C in entionisiertem Wasser verdichtet. Die nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit nach Blaumassstab beträgt 3 (nach 100 Stunden).

[0029] Der andere Teil wird für 20 Minuten bei 28 bis 30°C in einer 2 g/l starken NiF<sub>2</sub>-Lösung in entionisiertem Wasser verdichtet und anschliessend 30 Minuten in kochendem entionisiertem Wasser nachverdichtet. Die nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit nach Blaumassstab beträgt 7 ("First Brake" nach 200 Stunden).

## BEISPIEL 2

[0030] Man verfährt wie im Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle des Farbstoffes der Formel (1), 1 Teil des Farbstoffes der Formel



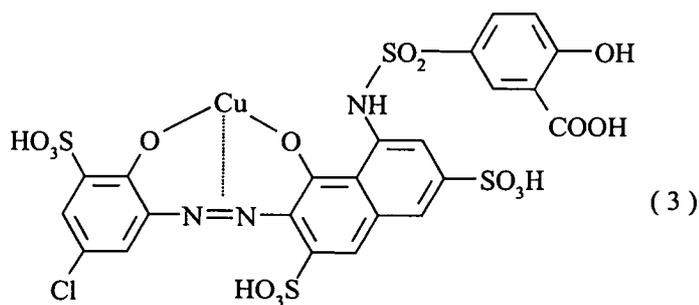
als Natriumsalz, verwendet wird. Das gefärbte Blech wird mit Wasser gespült und dann in zwei Teile geteilt.

[0031] Der eine Teil wird für 40–50 Minuten bei 98 bis 100°C in entionisiertem Wasser verdichtet. Die nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit nach Blaumassstab beträgt 5–6 (nach 100 Stunden).

[0032] Der andere Teil wird für 20 Minuten bei 28 bis 30°C in einer 2 g/l starken NiF<sub>2</sub>-Lösung in entionisiertem Wasser verdichtet und anschliessend 30 Minuten in kochendem entionisiertem Wasser nachverdichtet. Die nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit nach Blaumassstab beträgt 7 ("First Brake" nach 200 Stunden).

## BEISPIEL 3

[0033] Man verfährt wie im Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle des Farbstoffes der Formel (1), 0,3 Teile des Farbstoffes der Formel



als Natriumsalz eingesetzt werden. Das gefärbte Blech wird mit Wasser gespült und dann in zwei Teile geteilt. [0034] Der eine Teil wird für 40–50 Minuten bei 98 bis 100°C in entionisiertem Wasser verdichtet. Die nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit nach Blaumassstab beträgt 4–5 (nach 100 Stunden). [0035] Der andere Teil wird für 20 Minuten bei 28 bis 30°C in einer 2 g/l starken NiF<sub>2</sub>-Lösung in entionisiertem Wasser verdichtet und anschliessend 30 Minuten in kochendem entionisiertem Wasser nachverdichtet. Die nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) (durch Trockenbelichten mit Normlichtbelichtung in einem Atlas-Weather-O-meter Ci 35 A) bestimmte Lichtechtheit nach Blaumassstab beträgt 9 ("First Brake" nach 800 Stunden).

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Färben in einem wässrigen Färbebad, Spülen mit Wasser und Verdichten, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Färben mindestens ein wasserlöslicher anionischer Farbstoff (A) mit mindestens einer Substituenten- und/oder Komponenten-Kombination mit Ligandencharakter eingesetzt wird, die an sich fähig ist, mit Nickelionen einen Nickelkomplex zu bilden, und zum Verdichten mit mindestens einem Nickelionen Ni<sup>2+</sup> und Fluoridionen F<sup>-</sup> enthaltenden Verdichtungsmittel (B) kalt verdichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Verdichten eine zweistufige Verdichtung durchgeführt wird, worin in der ersten Stufe mit mindestens einem Verdichtungsmittel (B) kalt verdichtet wird und in der zweiten Stufe mit Wasser heiss nachverdichtet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffe (A) solche sind, mit welchen auf den Oxydschichten Färbungen erzeugt werden, deren Lichtechtheit nach einer Heissverdichtung mit Wasser oder mit einer Nickelverbindung, nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA) bestimmt, einer Lichtechtheitsnote unterhalb 7 entspricht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe (A) sulfogruppenhaltige Farbstoffe mit mindestens einer Substituenten- und/oder Komponenten-Kombination mit Ligandencharakter, die fähig ist, mit Nickelionen einen labilen Nickelkomplex zu bilden, einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe (A) sulfogruppenhaltige Farbstoffe mit mindestens einer gegebenenfalls in Salzform vorliegenden Salicylsäuregruppe oder Kupferkomplexe, die Stickstoffatome als Ringglieder eines heterocyclischen Rings enthalten, welche an der Kupferkomplexbildung nicht oder nur teilweise beteiligt sind, einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass (B) in Form von (B)-haltigem Verdichtungsmittelpräparat (B<sub>p</sub>) eingesetzt wird.

7. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 gefärbten Oxydschichten.

8. Gefärbte Oxydschichten gemäss Anspruch 7 mit einer Lichtechtheit entsprechend einer Lichtechtheitsnote nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA)  $\geq 7$ , vorzugsweise  $\geq 8$ .

9. Gefärbte Oxydschichten gemäss Anspruch 7 oder 8 mit einer Lichtechtheit entsprechend einer Lichtechtheitsnote nach der ISO-Vorschrift Nr. 105 B02 (USA), die um mindestens zwei Noten höher ist als eine sonst gleiche Färbung, die aber mit Wasser heiss verdichtet worden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen