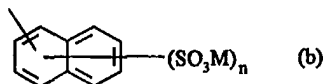
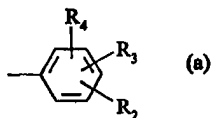
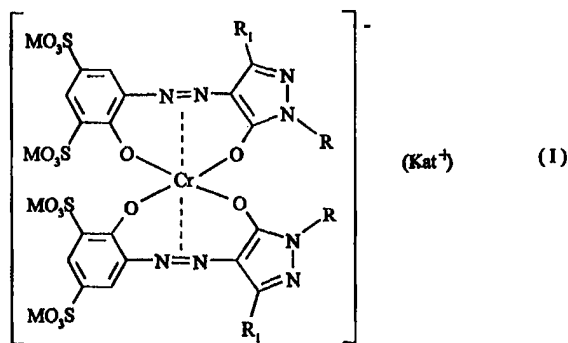


<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09B 45/16, C25D 11/24</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/58025</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1998 (23.12.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB98/00918</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juni 1998 (11.06.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 97109730.8 14. Juni 1997 (14.06.97) EP (34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: CH usw.</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser JP US): CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED [-/-]; Citco Building, Wickhams Cay, Road Town, P.O. Box 662, Tortola (VG).</p> <p>(71) Anmelder (nur für JP): CLARIANT INTERNATIONAL LTD. [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOERTE, Klaus [DE/CH]; Im Schaiengarten 6, CH-4107 Ettingen (CH).</p> <p>(74) Anwälte: D'HAEMER, Jan usw.; Clariant International Ltd., Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.</p>

(54) Title: METHOD FOR DYING ALUMINUM OXIDE LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBen VON ALUMINIUMOXIDSCHICHTEN



(57) Abstract

The invention relates to 1:2-chrome complex dyes of formula (I), wherein R = C<sub>1-9</sub>-alkyl or a radical of formula (a) or (b), R<sub>1</sub> = C<sub>1-4</sub>-alkyl, -COOM, -COOR<sub>5</sub> or -CONH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = hydrogen or SO<sub>3</sub>M, R<sub>3</sub> = hydrogen, methyl or methoxy, R<sub>4</sub> = hydrogen, methyl, methoxy or chlorine, R<sub>5</sub> = C<sub>1-4</sub>-alkyl, n = 0 to 3, M = hydrogen or a non-chromophoric cation and Kat<sup>+</sup> = hydrogen or a non-chromophoric cation. The inventive dyes are suitable for dyeing artificially produced oxide layers on aluminium or aluminium alloys to give high light-fast orange-shaded tints.

**(57) Zusammenfassung**

1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Formel (I), worin R C<sub>1-9</sub>-Alkyl oder einen Rest der Formel (a) oder (b), R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, -COOM, -COOR<sub>5</sub> oder -CONH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> Wasserstoff oder -SO<sub>3</sub>M, R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, R<sub>4</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor, R<sub>5</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, n 0 bis 3, M Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation und Kat<sup>+</sup> Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation bedeuten; eignen sich zum Färben von künstlich erzeugten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, worauf sie hochlichtechte Färbungen in orangen Nuancen ergeben.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MX	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## VERFAHREN ZUM FÄRBEN VON ALUMINIUMOXYDSCHICHTEN

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.

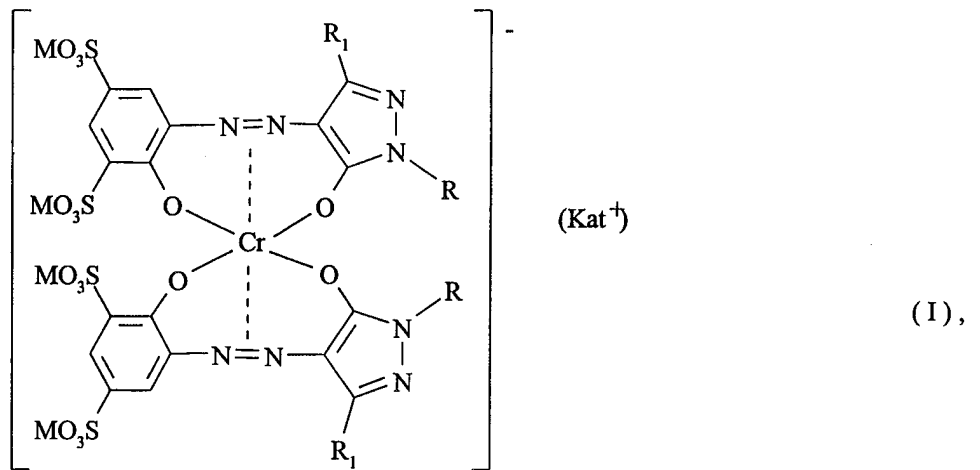
Aus der GB-A 703949 sind Kupfer- und Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen vom Typus 2-Aminophenol-4,6-disulfonsäure  $\longrightarrow$  1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bekannt, die u.a. zum Färben von anodischen Oxydschichten auf Aluminium verwendet werden.

Aus der CH-A 396256 sind Schwermetallkomplexe von phosphonsäuregruppenhaltigen Monoazofarbstoffen bekannt, die u.a. zum Färben von anodischen Oxydschichten auf Aluminium verwendet werden. Beispiel 10 der CH-A 396256 beschreibt einen gelben Chromkomplex des Monoazofarbstoffes aus 2-Aminophenol-4,6-disulfonsäure  $\longrightarrow$  3-Acetoacetylaminobenzolphosphonsäure.

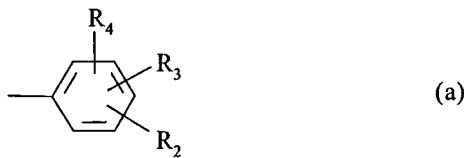
Es wurde nun gefunden, daß die unten definierten 1:2-Chromkomplexfarbstoffe sich hervorragend als orange Farbstoffe für solche Oxydschichten, insbesondere für anodisiertes Aluminium oder anodisierte Aluminiumlegierungen eignen und sich durch ihre überraschend hohe Lichtechtheit auszeichnen.

Die Erfindung betrifft das Färben von künstlich (vornehmlich galvanisch) erzeugten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit den unten definierten 1:2-Chromkomplexfarbstoffen, sowie dafür besonders geeignete Präparate dieser 1:2-Chromkomplexfarbstoffe.

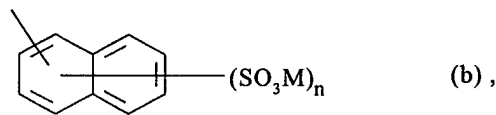
Ein erster Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zum Färben von künstlich erzeugten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Farbstoff mindestens einen 1:2-Chromkomplexfarbstoff der Formel



worin R C<sub>1-9</sub>-Alkyl oder einen Rest der Formel



oder



R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, -COOM, -COOR<sub>5</sub> oder -CONH<sub>2</sub>,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder -SO<sub>3</sub>M,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor,

R<sub>5</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

n 0 bis 3,

M Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation

und Kat<sup>+</sup> Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation  
bedeuten, einsetzt.

Die in der Formel (I) vorkommenden Alkylreste können linear oder, wenn sie drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, auch verzweigt sein, oder, wenn sie sechs oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, auch cyclisch sein.

In der Bedeutung von  $R_1$  und  $R_5$  sind die niedrigermolekularen Alkylreste bevorzugt, insbesondere Äthyl und vor allem Methyl.

Unter den Alkylresten in der Bedeutung von  $R$  sind die verzweigten und die cyclischen bevorzugt, insbesondere  $C_{4-8}$ -Isoalkyl, sekundäres  $C_{3-8}$ -Alkyl, unsubstituiertes Cyclohexyl und Cyclohexyl, das eine bis drei Methylgruppen als Substituenten trägt. Nach einer Ausführungsform der Erfindung, sind in der Bedeutung von  $R$  diejenigen Alkylreste bevorzugt, die mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten.

In den Resten der Formel (a) können sich die jeweiligen Substituenten in beliebigen Stellungen des Phenylrestes befinden; wenn  $R_2$  für eine Sulfogruppe  $-SO_3M$  steht, befindet sich diese Gruppe vorzugsweise in meta-Stellung oder para-Stellung; wenn  $R_3$  für Methyl oder Methoxy steht, oder/und wenn  $R_4$  für Methyl, Methoxy oder Chlor steht, können sich diese Substituenten in beliebigen der verfügbaren Stellungen befinden, wobei vorzugsweise mindestens eine der beiden ortho-Stellungen des Phenylrestes unsubstituiert ist. Besonders bevorzugt stehen sowohl  $R_3$  als auch  $R_4$  für Wasserstoff.

Die freie Bindung am Naphthalinrest der Formel (b) kann sich beliebig in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung befinden, wobei die  $\alpha$ -Stellung bevorzugt ist. Bei  $n = 1$  bis 3 können die  $n$  Sulfogruppen in der Formel (b) sich in  $n$  beliebigen verfügbaren Stellungen befinden, wobei vorzugsweise die vicinalen Stellungen zur Bindung zum Pyrazolring unsubstituiert sind. Es seien insbesondere  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl und die folgenden Naphthylsulfonsäurereste der Formel (b) genannt: 2-Naphthyl-4,6,8-trisulfonsäure, 1-Naphthyl-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthyl-3,7-disulfonsäure, 1-Naphthyl-4,6-disulfonsäure, 1-Naphthyl-4,7-disulfonsäure, 2-Naphthyl-4,8-disulfonsäure, 2-Naphthyl-5,7-disulfonsäure, 2-Naphthyl-6,8-disulfonsäure, 1-Naphthyl-3-, -4-, -5-, -6- oder -7-sulfonsäure, 2-Naphthyl-5- oder -6-sulfonsäure. Darunter sind diejenigen bevorzugt, worin  $n = 1$  ist, vor allem 1-Naphthyl-4- oder -5-sulfonsäure.

Besonders bevorzugt in der Bedeutung von  $R$  sind Sulfophenyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl.

Die Carbon- und Sulfonsäuregruppen können in Form der freien Säure oder, vorzugsweise, in Form von Salzen nicht-chromophorer Kationen vorliegen.

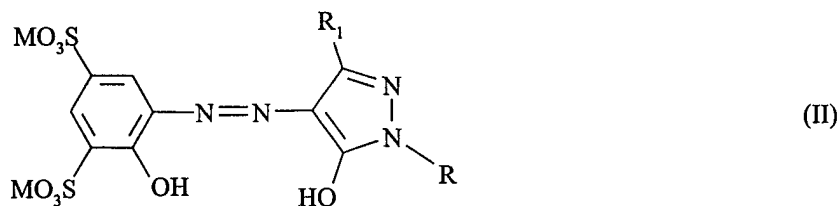
$M$  und  $Kat^+$  können jeweils für Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation stehen. Wasserstoff als Ion liegt als Hydroniumion vor. Als nicht-chromophore Kationen kommen beispielsweise Alkali-

metallkationen, 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, z.B. Mono-, Di- oder Tri-C<sub>1-2</sub>-alkyl- und/oder -β-hydroxy-C<sub>2-3</sub>-alkyl-ammonium, beispielsweise Mono-, Di- oder Tri-isopropanolammonium, Mono-, Di- oder Triäthanolammonium, N-Methyl-N-äthanol-ammonium. 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 und Kat<sup>+</sup> für Wasserstoff und der restliche Teil davon für Alkalimetall- und/oder Ammoniumkationen.

Die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Formel (I) können symmetrische oder auch asymmetrische Komplexe sein, d.h., abgesehen von den Bedeutungen von M und Kat<sup>+</sup>, können die beiden Reste R untereinander die gleiche Bedeutung oder unterschiedliche Bedeutungen haben, und/oder die beiden Reste R<sub>1</sub> können untereinander die gleiche Bedeutung oder unterschiedliche Bedeutungen haben. Bevorzugt sind symmetrische Chromkomplexe der Formel (I), d.h. solche worin die beiden Reste R die gleiche Bedeutung haben und worin die beiden Reste R<sub>1</sub> auch die gleiche Bedeutung haben.

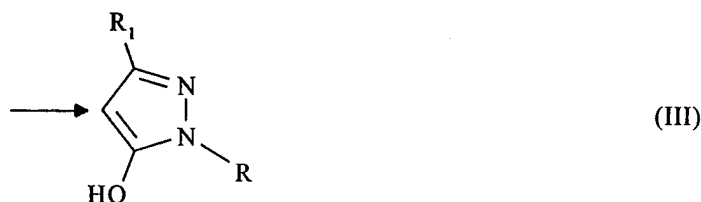
Der 1:2-Chromkomplex der Formel (I), worin R<sub>1</sub> Methyl und R unsubstituiertes Phenyl bedeuten, ist in "Chemical Abstracts" als Tetra- und Pentanatriumsalz unter den Registry Numbers 68541-69-5 und 68239-48-5 bekannt.

Die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Formel (I) können analog zu an sich bekannten Chromierungsreaktionen hergestellt werden. Insbesondere ist das Verfahren zur Herstellung der 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine metallisierbare Verbindung, die in einer ihrer tautomeren Formen der Formel



entspricht, mit einer chromabgebenden Verbindung umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (II) können durch Kupplung der Diazoverbindung aus 2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure auf eine Kupplungskomponente, die in einer ihrer tautomeren Formen der Formel



entspricht, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (III) sind bekannt oder können auf analoge Weise zu bekannten Methoden durch Acylierung eines gegebenenfalls acetylierten Hydrazins der Formel R-NH-NH<sub>2</sub> mit entsprechenden 1,3-Dicarbonylverbindungen, insbesondere mit entsprechenden Acylessigsäureestern niedrigmolekularer Alkohole (z.B. Methyl- oder Äthylestern) oder mit Acylessigsäureamid, und Ringschluß zum entsprechenden Pyrazolinon, hergestellt werden, z.B. in wäßriger, wäßrig/organischer oder organischer Lösung, bei milden Temperaturen, z.B. im Bereich von 0 bis 70°C, insbesondere 20 bis 60°C, für die Acylierung, und bei höheren Temperaturen, z.B. 50°C bis Rückfluß, für den Ringschluß.

Die Diazotierung von 2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, insbesondere mit Natriumnitrit in saurem Medium (z.B. pH 1 bis 3) und bei niedriger Temperatur, z.B. im Bereich von -5 bis +15°C. Die Kupplung der Diazoniumverbindung auf eine Kupplungskomponente der Formel (III) kann auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden, vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von -5 bis +30°C, vorzugsweise unterhalb 25°C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 10°C, und unter deutlich alkalischen Bedingungen, vorteilhaft im pH-Bereich von 8 bis 12, vorzugsweise 9 bis 11. Die Umsetzungen können in wäßrigem Medium oder auch in wäßrig/organischem Medium durchgeführt werden, wobei das organische Medium vorzugsweise ein wassermischbares inertes Lösungsmittel ist (z.B. ein Alkohol oder Dioxan).

Für die Chromierung der Verbindungen der Formel (II) zu entsprechenden 1:2-Chromkomplexfarbstoffen der Formel (I) können an sich übliche geeignete Chromverbindungen verwendet werden, wie sie zur Herstellung von Chromkomplexen eingesetzt werden, z.B. Chromhydroxyd oder wasserlösliche Salze von niedrigmolekularen Carbonsäuren oder Mineralsäuren, insbesondere Chromtrichlorid, Chromtrifluorid, Chromisulfat, Chromiformiat, Chromiacetat, Kaliumchromisulfat,

Ammoniumchromisulfat (z.B. Chromalaune) und gegebenenfalls, mit Zugabe eines Reduktionsmittels, z.B. Glukose, auch Natrium- oder Kaliumchromat oder -bichromat.

Die Chromierung kann direkt bis zur 1:2-Chromkomplexstufe oder stufenweise über die 1:1-Chromkomplexstufe mit nachfolgender Komplexierung bis zur 1:2-Chromkomplexstufe durchgeführt werden.

Die Chromierung kann in wäßrigem Medium durchgeführt werden, vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von 2 bis 10 und bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 130°C, erforderlichenfalls unter Druck. Gegebenenfalls kann die Umsetzung mit Zugabe von organischen Lösungsmitteln oder auch nur in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind vorzugsweise solche, die mit Wasser mischbar sind, einen Siedepunkt oberhalb 100°C haben und worin die Azofarbstoffe und ihre Metallsalze löslich sind, z.B. Glykole, Ätheralkohole oder Amide (z.B. Äthylenglykol, Polyäthylenglykole,  $\beta$ -Äthoxyäthanol,  $\beta$ -Methoxyäthanol, Formamid oder Dimethylformamid). Zur Herstellung von asymmetrischen 1:2-Chromkomplexverbindungen kann die Chromierung stufenweise durchgeführt werden, indem erst der 1:1-Chromkomplex der einen der komplexbildenden Verbindungen hergestellt wird, und daraus mit einem zweiten Komplexbildner dann der 1:2-Chromkomplex hergestellt wird. Die 1:1-Chromkomplexe können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, z.B. unter analogen Bedingungen wie für die 1:2-Chromkomplexe, aber vorzugsweise unter stärker sauren pH-Werten, vorteilhaft bei  $\text{pH} < 3$ . Die Herstellung der 1:2-Chromkomplexe erfolgt dann vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 9.

Nach Durchführung der erforderlichen Kupplung und Metallisierung und erforderlichenfalls Salzbildung oder Ionenaustausch zur Einführung von Kationen M bzw.  $\text{Kat}^+$ , können die erhaltenen Farbstoffe oder Farbstoffgemische auf an sich bekannte Weise von der Mutterlauge isoliert werden, z.B. durch Ausfällen oder Auskristallisieren durch Zugabe von Salz, vornehmlich NaCl oder KCl, (= Aussalzen) oder einer starken mineralischen Säure, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure (= Aussäuern), und Filtrieren, oder z.B. durch Membranfiltration der Farbstofflösung (entweder der Farbstofflösung, so wie sie hergestellt worden ist, oder auch der Lösung des filtrierten Farbstoffes), und gewünschtenfalls Trocknen (z.B. durch Zerstäuben) der gegebenenfalls durch Membranfiltration entsalzten Farbstofflösung. Gewünschtenfalls kann der Farbstoff mit einem an sich bekannten üblichen Coupagemittel verschnitten werden, z.B. mit nicht-elektrolytartigen Coupagemitteln; der durch Membranfiltration entsalzte Farbstoff kann gewünschtenfalls mit nicht-elektrolytartigen Coupagemitteln (vornehmlich Harnstoff oder/und Oligosacchariden, z.B. Dextrinen), vor oder nach der Trocknung (z.B. Zerstäubung), verschnitten werden. Gewünschtenfalls können den Farbstoffen, besonders für Trocken-



formulierungen, anionische Tenside, insbesondere Kohlenwasserstoffsulfonate oder sonstige organische Sulfonate, z.B. sulfoniertes Rizinusöl, Sulfosuccinate oder Ligninsulfonate, und/oder Entstaubungsmittel zugegeben werden. Wenn ein Tensid oder Entstaubungsmittel verwendet wird, beträgt das Gewichtsverhältnis davon zum reinen Farbstoff vorteilhaft Werte im Bereich von 1:99 bis 5:95. Für Flüssigformulierungen werden die Farbstoffe, vorteilhaft in entsalzter Form und ohne Coupagezusätze, als konzentrierte Lösungen hergestellt, worin der Farbstoffgehalt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 35 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Präparates, liegt. Gegebenenfalls kann auch ein Zusatz zur Bekämpfung der schädigenden Wirkung von Mikroorganismen zugegeben werden (z.B. ein Mittel das die Mikroorganismen abtötet, d.h. ein Mikrobizid, oder das deren Wachstum hemmt, d.h. vornehmlich ein bakterien-, pilz- oder/und hefenwachstumshemmender Zusatz), z.B. in Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Flüssigformulierung.

Die Farbstoffe der Formel (I), insbesondere in Form ihrer Salze, vor allem Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze, sind sehr gut wasserlöslich und in Trockenform oder auch in der Form ihrer auch konzentrierten Lösungen sehr gut lager- und transportbeständig. Sie dienen als anionische Farbstoffe, zum Färben von künstlich erzeugten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

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.

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 Stromspannung 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 Ullmann's "Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Band 12, Seiten 196 bis 198, oder in den Sandoz-Broschüren "Sanodal®" (Sandoz AG, Basel, Schweiz, Publikations-No. 9083.00.89) oder "Ratgeber für das Adsorptive Färben von Anodisiertem Aluminium" (Sandoz, Publikations-No. 9122.00.80). Die Schichtdicke der porösen Oxydschicht liegt vorteilhaft im Bereich von 2 bis 35 µm, vorzugsweise 2 bis 25 µm. Im Falle der Farbanodisation beträgt die Dicke der Oxydschicht vorteilhaft Werte im Bereich von 5 bis 60 µm, vorzugsweise 10 bis 40 µm. Die Farbstoffe der Formel (I) sind auch für dünne Oxydschichten, z.B. solche  $\leq 10$  µm geeignet, sowie für solche, die anodisch gefärbt worden sind. 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®“ Verfahren zuerst elektrolytisch vorgefärbt werden, z.B. in einem Bronzefarbtönen, und anschließend mit einem Farbstoff der Formel (I) 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 der Formel (I) zu überfärben; auch auf diese Weise sind gedeckte Farbtöne erhältlich, die z.B. besonders für die Außenarchitektur geeignet sind.

Zur Färbung der Oxydschicht mit den Farbstoffen der Formel (I) können an sich übliche Färbemethoden verwendet werden, insbesondere Adsorptionsmethoden, 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.

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 20 bis 75°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 20 Sekunden bis 1 Stunde, vorteilhaft 5 bis 40 Minuten liegen, wobei bei Farbstoffkonzentrationen, pH-Werten und Temperaturen in den bevorzugten Bereichen, auf Oxydschichten einer Stärke im Bereich von 5 bis 25  $\mu\text{m}$ , bei einer Färbedauer von 5 bis 30 Minuten bereits sehr schöne, intensive Färbungen erhältlich sind. Da die erfindungsgemäß einzusetzenden Farbstoffe sehr gut wasserlöslich sind, können damit auch beliebig konzentrierte Stammlösungen oder Verstärkerflotten hergestellt werden, um die Farbstoffkonzentration im Färbebad beliebig, je nach Bedarf, einzustellen bzw. zu korrigieren.

Vor dem Verdichten wird das gefärbte Substrat vorteilhaft mit Wasser gespült. Zum Verdichten können beliebige, an sich übliche, bekannte Methoden verwendet werden, gegebenenfalls unter

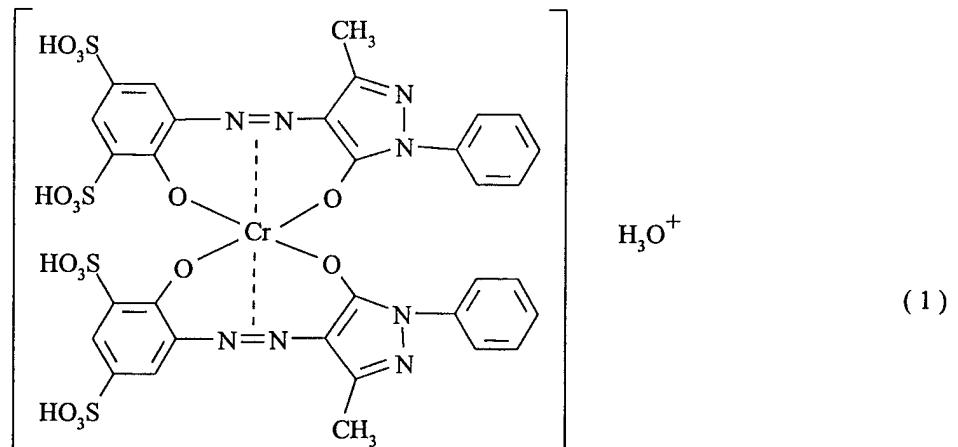
Zuhilfenahme geeigneter Zusätze. Die Verdichtung kann z.B. ein- oder zweistufig durchgeführt werden, wobei, wenn zweistufig verfahren wird, die erste Stufe vorteilhaft aus einer Heißwasserbehandlung besteht (beispielsweise im Temperaturbereich von 70 bis 90°C). Für die zweite Stufe (Nachverdichten bzw. Hauptverdichten) oder für das einstufige Verfahren kann beispielsweise mit entionisiertem Wasser verkocht werden (beispielsweise bei Temperaturen  $\geq 95^\circ\text{C}$ , pH-Werten im Bereich von 5,5 bis 6, und einer Behandlungsdauer von 30 bis 60 Minuten), oder es kann eine Dampfbehandlung, z.B. bei 4 bis 6 bar Überdruck erfolgen. Nach einer weiteren Verfahrensweise kann, z.B. bei pH-Werten im Bereich von 4,5 bis 8, unter Zuhilfenahme von Metallsalzen oder -oxyden (z.B. Nickelacetat oder Kobaltacetat) oder noch mit Chromaten, ein- oder zweistufig verdichtet werden. Durch ein solches Verdichten mit Metallverbindungen (z.B. mit Nickelacetat) kann ein Ausbluten des Farbstoffes besonders gut unterdrückt werden. Nach einer weiteren Verfahrensweise wird unter Zuhilfenahme organischer Verdichtungsmittel, z.B. organischer Phosphonate und Diphosphonate oder noch wasserlöslicher (cyclo)aliphatischer Polycarbonsäuren oder aromatischer ortho-Hydroxycarbonsäuren (z.B. wie in der DE-A-3327191 beschrieben) z.B. bei pH-Werten im Bereich von 4,5 bis 8, verfahren. Die Verdichtungsmittel können in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden, beispielsweise in Konzentrationen von 0,001 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,002 bis 0,1 g/l. Die Verdichtungstemperatur kann je nach verwendetem Hilfsmittel und gewähltem Verfahren variieren, beispielsweise im Bereich von 20 bis 100°C, für Heißverdichtungen z.B. im Bereich von 60 bis 100°C, vorteilhaft 80 bis 100°C, für Kaltverdichtungen z.B. bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 30°C, wobei Nickelsalze oder Kobaltsalze in Kombination mit Alkalimetallfluoriden, z.B. NaF, besonders auch für eine Kaltverdichtung verwendet werden können, beispielsweise bei 20 - 30°C. Gewünschtenfalls können die gefärbten und verdichteten Aluminiumoxydschichten bzw. Aluminiumlegierungsoxydschichten nachträglich beschichtet werden, z.B. mit Wachsen, Harzen, Ölen, Paraffinen oder Kunststoffen, vorausgesetzt, daß diese Beschichtung durchsichtig ist.

Zur Einstellung der pH-Werte in den Färbebädern und Verdichtungslösungen können an sich übliche, bekannte Zusätze verwendet werden, z.B. Schwefelsäure, Essigsäure, Ammoniak, Natriumhydroxyd oder -carbonat, und/oder Natriumacetat. Gegebenenfalls, bzw. erforderlichenfalls, können belagverhindernde („antismut“ oder auch „Anti-Schmut“) Zusätze verwendet werden und/oder Tenside (z.B. Netzmittel), insbesondere anionische Tenside wie C<sub>9-14</sub>-Alkylsulfonate, Mono- oder Di-alkylbenzolsulfonate, worin die Alkylreste insgesamt 4 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, und oligomere Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren.

Die mit den Farbstoffen der Formel (I) erhältlichen Färbungen weisen sehr schöne, leuchtende orange Nuancen auf, und zeichnen sich durch ihre hohen Echtheiten, vor allem Lichtechtheiten, aus (auch Naßlichtechtheit und Witterungsechtheit), besonders diejenigen, worin R einen Rest der Formel (a) bedeutet, vor allem worin die Formel (a) unsubstituiertes Phenyl bedeutet.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

### Beispiel 1

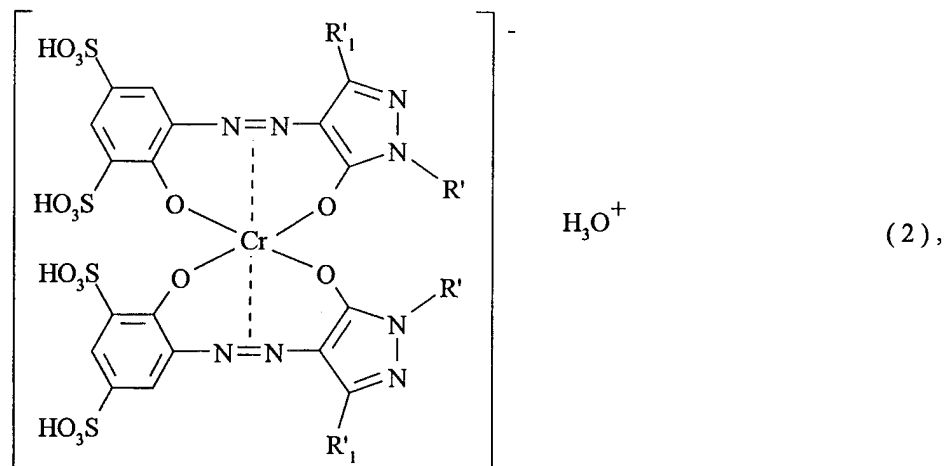


13,45 g (0,05 Mol) 2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure gibt man in 40 ml Wasser und stellt mit 3 ml Salzsäure auf einen sauren pH-Bereich ein. Unter Eiskühlung gibt man 3,5 g (0,0507 Mol) Natriumnitrit gelöst in 5 ml Wasser zu und rührt 2 Stunden zwischen 0° und 10°C nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit wenig Aminosulfonsäure zerstört. Mit verdünnter Sodalösung wird der pH-Wert auf 5 bis 6 eingestellt. Diese Diazoniumsalzlösung wird zwischen 0° und 10°C zu einer zuvor alkalisch gestellten und auf 50°C aufgewärmten und dann auf 0° bis 10°C abgekühlten Lösung aus 8,7 g (0,05 Mol) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in 20 ml Wasser, dem 30 g Eis zugefügt sind, zugetropft. Man rührt während 4 Stunden nach. In diese Reaktionslösung gibt man 5 ml Ameisensäure und 0,025 Mol Chromsulfat. Man stellt mit 30 %-iger Natronlauge den pH-Wert auf 5 bis 6,5 und kocht während 6 Stunden. Man fällt mit Kaliumchlorid aus und filtriert. Man erhält in 90 %-iger Ausbeute den Chromkomplexfarbstoff obiger Struktur in Form des Natrium/Kaliumsalzes.

Der hergestellte Farbstoff kann gewünschtenfalls durch Membranfiltration, z.B. zu einer 15 %-igen, von sonstigen Elektrolyten freien Farbstofflösung entsalzt werden.

Die maximale Lichtabsorption  $\lambda_{\max}$  des Farbstoffes gemessen als Lösung einer Konzentration von 26,57 mg/l in 1 %-iger Natriumcarbonatlösung, liegt bei 495,4 nm. Die spezifische Extinktion beträgt dabei  $22580 \text{ cm}^2/\text{g}$  ( $= 22,58 \text{ l/g}\cdot\text{cm}$ ).

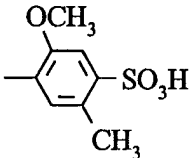
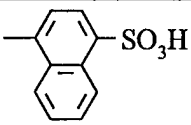
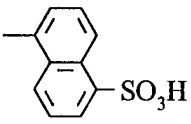
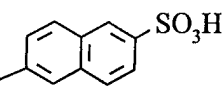
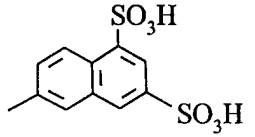
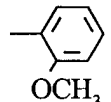
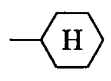
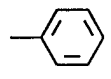
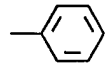
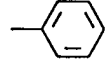
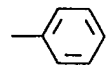
Analog wie im Beispiel 1 beschrieben, werden die in der folgenden Tabelle aufgezählten Farbstoffe hergestellt, die in Form der freien Säure der folgenden Formel (2) entsprechen

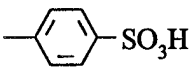
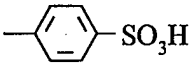
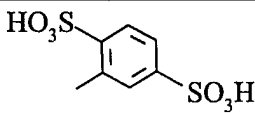
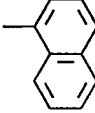


worin die Symbole  $R'$  und  $R'_1$  die in der Tabelle 1 aufgeführten Bedeutungen aufweisen und welche analog Beispiel 1 in Form ihrer Natrium/Kaliumsalze erhalten werden, und auf anodisiertem Aluminium orange Färbungen ergeben.

Tabelle 1 (Beispiele 2 bis 20)

Beispiel	$R'$	$R'_1$
2		-CH <sub>3</sub>
3		-CH <sub>3</sub>

Beispiel	R'	R' <sub>1</sub>
4		-CH <sub>3</sub>
5		-CH <sub>3</sub>
6		-CH <sub>3</sub>
7		-CH <sub>3</sub>
8		-CH <sub>3</sub>
9	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-CH <sub>3</sub>
10		-CH <sub>3</sub>
11		-CH <sub>3</sub>
12	$-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-CH <sub>3</sub>
13		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
14		-COOH
15		-CONH <sub>2</sub>
16		-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Beispiel	R'	R' <sub>1</sub>
17		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
18		-CONH <sub>2</sub>
19		-CH <sub>3</sub>
20		-CH <sub>3</sub>

Durch Verwendung entsprechender Basen zur Neutralisation und Salze zur Ausfällung können die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 20 auch in Form ihrer Ammonium- und/oder Lithiumsalze erhalten werden. Durch Aussäuern, z.B. mit Schwefelsäure, Filtrieren und Neutralisieren des durch Säurezugabe ausgefällten Farbstoffes mit Triäthanolamin können die Farbstoffe in entsprechender Aminsalzform erhalten werden.

#### Farbstoffpräparat 1

99,7 Teile der gemäß Beispiel 1 hergestellten, entsalzten, 15 %-igen Farbstofflösung werden mit 0,3 Teilen Mikrobizid gemischt.

#### Farbstoffpräparate 2 bis 20

Analog wie für das Farbstoffpräparat 1 beschrieben, werden entsalzte, 15 %-ige Lösungen der Farbstoffe der Beispiele 2 - 20 mit Mikrobizid gemischt.

#### Farbstoffpräparat 21

20 Teile des gemäß Beispiel 1 hergestellten, filtrierten und getrockneten Farbstoffes werden zusammen mit 80 Teilen Weißdextrin gemahlen. Es wird ein gleichmäßiges Farbstoffpulver erhalten, das sich in Wasser gut und vollständig löst.



Farbstoffpräparate 22 bis 40

Analog wie für das Farbstoffpräparat 21 beschrieben, werden die getrockneten Filterkuchen der Farbstoffe der Beispiele 2 - 20 mit Weißdextrin im Gewichtsverhältnis 20/80 zusammen gemahlen. Es werden jeweils gleichmäßige Farbstoffpulver erhalten, die sich in Wasser gut und vollständig lösen.

Farbstoffpräparat 41

100 Teile der gemäß Beispiel 1 hergestellten, entsalzten, 15 %-igen Farbstofflösung werden mit 60 Teilen Weißdextrin gemischt und die erhaltene Lösung wird im Zerstäubungstrockner getrocknet. Es wird ein gleichmäßiges Farbstoffpulver erhalten, das sich in Wasser gut und vollständig löst.

Farbstoffpräparate 42 bis 60

Analog wie für das Farbstoffpräparat 41 beschrieben, werden entsalzte, 15 %-ige Lösungen der Farbstoffe der Beispiele 2 - 20 mit Weißdextrin gemischt und durch Zerstäubung getrocknet. Es werden jeweils gleichmäßige Farbstoffpulver erhalten, die sich in Wasser gut und vollständig lösen.

Farbstoffpräparat 61

20 Teile des gemäß Beispiel 1 hergestellten, durch Membranfiltration entsalzten und getrockneten Farbstoffes werden zusammen mit 80 Teilen Weißdextrin gemahlen. Es wird ein gleichmäßiges Farbstoffpulver erhalten, das sich in Wasser gut und vollständig löst.

Farbstoffpräparate 62 bis 80

Analog wie für das Farbstoffpräparat 61 beschrieben, werden die durch Membranfiltration entsalzten und getrockneten Farbstoffe der Beispiele 2 - 20 mit Weißdextrin im Gewichtsverhältnis 20/80 zusammen gemahlen. Es werden jeweils gleichmäßige Farbstoffpulver erhalten, die sich in Wasser gut und vollständig lösen.

#### Applikationsbeispiel A

Ein entfettetes und desoxydiertes Werkstück aus Reinaluminiumblech wird in einer wäßrigen, Schwefelsäure und Aluminiumsulfat enthaltenden Lösung einer Konzentration von 17 bis 22 % Schwefelsäure und 0,5 bis 1,5 % Aluminiumionen, bei einer Temperatur von 18 bis 20°C, bei einer Spannung von 15 bis 17 Volt mit Gleichstrom einer Dichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup>, während 50 Minuten anodisch oxydiert. Dabei wird eine Oxydschicht von ca. 20 µm Dicke gebildet. Nach dem Spülen mit Wasser, wird das Aluminiumblechwerkstück für 20 Minuten bei 60°C in ein Färbebad, enthaltend in 1000 Teilen entionisiertem Wasser 0,5 Teile des gemäß Beispiel 1 hergestellten Chromkomplexfarbstoffes, bei einem pH von 5,5 bis 5,7 (eingestellt mit Essigsäure und Natriumacetat) gefärbt. Das gefärbte Werkstück wird mit Wasser gespült und dann für 60 Minuten bei 98 bis 100°C in entionisiertem Wasser verdichtet. Um die Bildung eines eventuell störenden Belags während der Verdichtung zu vermeiden, kann dem zum Verdichten eingesetzten entionisierten Wasser ein belagverhindernder Zusatz (Antischmantmittel) zugegeben werden. Man erhält ein orange gefärbtes Werkstück, das sich durch seine hervorragende Licht- und Wetterechtheit auszeichnet.

#### Applikationsbeispiel B

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel A beschrieben, mit dem Unterschied, daß die Verdichtung mit einer Lösung durchgeführt wird, die 3 Teile Nickelacetat in Kombination mit 0,5 Teilen oligomeres Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd in 1000 Teilen Wasser enthält. Es wird eine orange Färbung hervorragender Licht- und Wetterechtheit erhalten.

#### Applikationsbeispiel C

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B beschrieben, mit dem Unterschied, daß statt 20 Minuten bei 60°C, 40 Minuten bei 40°C gefärbt wird. Es wird eine orange Färbung hervorragender Licht- und Wetterechtheit erhalten.

#### Applikationsbeispiel D

Ein entfettetes Werkstück aus Peraluman 101 (Aluminiumlegierung mit 1 % Mg und 0,5 % Si) Blech wird in einer wäßrigen, Schwefelsäure und Aluminiumsulfat enthaltenden Lösung einer Konzentration von 18 bis 20 % Schwefelsäure und 0,5 bis 1,5 % Aluminiumionen, bei einer Temperatur von 18 bis

20°C, bei einer Spannung von 15 bis 17 Volt mit Gleichstrom einer Dichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup>, während 50-60 Minuten anodisch oxydiert. Dabei wird eine Oxydschicht von ca. 22-24 µm Dicke gebildet. Nach kurzem Spülen wird das anodisierte Aluminium in einer wäßrigen Lösung der folgenden Komponenten

	15-20 g/l	Zinn-(II)-sulfat
	15-20 g/l	Schwefelsäure
und	25 g/l	eines handelsüblichen Zinnbadstabilisators

elektrolytisch gefärbt. Dabei wird das Werkstück während 2 Minuten bei 20-25°C in der Lösung ohne Strombelastung belassen und danach bei einer Spannung von 16 Volt elektrolytisch gefärbt. Man erhält eine mittelbronzefarbene Einfärbung. Nach gründlichem Spülen in fließendem Wasser, wird das Werkstück für 20 Minuten bei 60°C in ein Färbebad, enthaltend in 1000 Teilen entionisiertem Wasser 1 Teil des gemäß Beispiel 1 hergestellten Chromkomplexfarbstoffes, bei einem pH von 5,5 (eingestellt mit Essigsäure und Natriumacetat) gefärbt. Das gefärbte Werkstück wird mit Wasser gespült und dann für 60 Minuten bei 98 bis 100°C in einer wäßrigen 0,3 %-igen Nickelacetatlösung, deren pH mit Essigsäure auf 5,5-6 gestellt ist, verdichtet. Man erhält ein bordeaux rot gefärbtes Werkstück, das sich durch seine hervorragende Licht- und Wetterechtheit auszeichnet.

In den Applikationsbeispielen A, B,C und D kann der Farbstoff gemäß Beispiel 1 auch in Form des Farbstoffpräparates 1, 21, 41 oder 61 eingesetzt werden.

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 der Lichtechtheitsnote = 6 des Blaumaßstabes (entsprechend ca. der Note 3 nach Graumaßstab), oder direkt mit der Blaumaßstabvorlage der Note 6. Wenn ein Lichtechtheitswert entsprechend der Note 6 gemäß Blaumaßstab 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 2 dargelegt.

Tabelle 2

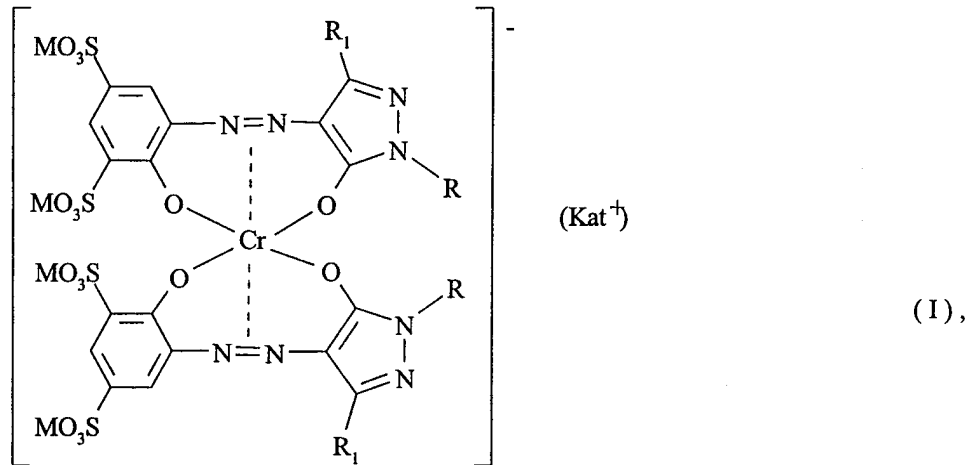
Belichtungszyklus	Belichtungszeit		Lichtechtheitsnote
	65 WRC	Ci 35 A	
1	200 Stunden	100 Stunden	6
2	400 Stunden	200 Stunden	7
4	800 Stunden	400 Stunden	8
8	1600 Stunden	800 Stunden	9
16	3200 Stunden	1600 Stunden	10

Nach 8 Belichtungszyklen sind alle mit dem Farbstoff des Beispiels 1 nach den Applikationsbeispielen A, B, C und D erhaltenen Färbungen unverändert, während die vergleichsweise mit dem 1:2-Kobaltkomplexfarbstoff von Beispiel 2 (Nachsatz) der GB-A 703949 analog dem Applikationsbeispiel B erhaltene Färbung nach dem achten Belichtungszyklus deutlich verändert ist (entsprechend einer Lichtechtheitsnote = 9). Die vergleichsweise mit dem 1:1-Kupferkomplexfarbstoff von Beispiel 1 der GB-A 703949 analog dem Applikationsbeispiel B erhaltene Färbung ist nach dem ersten Belichtungszyklus deutlich verändert (entsprechend einer Lichtechtheitsnote = 6). Die vergleichsweise mit dem Farbstoff von Beispiel 10 der CH-A 396256 analog dem Applikationsbeispiel B erhaltene Färbung ist bereits nach dem ersten Belichtungszyklus ausgebleicht (entsprechend einer Lichtechtheitsnote = 1).

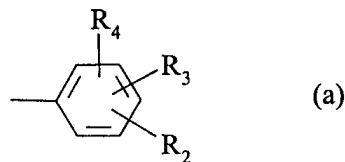
Analog wie der Farbstoff gemäß Beispiel 1 werden in den Applikationsbeispielen A, B, C und D die Farbstoffe eines jeden der Beispiele 2 bis 20, als solche oder in Form der jeweiligen Farbstoffpräparate 2 bis 20, 22 bis 40, 42 bis 60 oder 62 bis 80, eingesetzt. Es werden nach der Vorschrift der Applikationsbeispiele A, B und C orange Färbungen und nach der Vorschrift des Applikationsbeispiels D bordeaux rote Färbungen erhalten, die sich durch ihre Licht- und Wetterechtheiten auszeichnen.

PATENTANSPRÜCHE

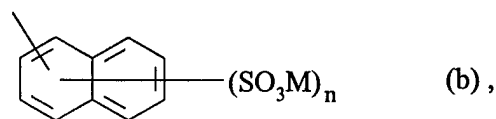
1. Verfahren zum Färben von künstlich erzeugten Oxydschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff mindestens einen 1:2-Chromkomplexfarbstoff der Formel



worin R C<sub>1-9</sub>-Alkyl oder einen Rest der Formel



oder



R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, -COOM, -COOR<sub>5</sub> oder -CONH<sub>2</sub>,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder -SO<sub>3</sub>M,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor,

R<sub>5</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

n 0 bis 3,

M Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation

und Kat<sup>+</sup> Wasserstoff oder ein nicht-chromophores Kation

bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den 1:2-Chromkomplexfarbstoffen der Formel (I)

R einen Rest der Formel (a),

R<sub>1</sub> Methyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder -SO<sub>3</sub>M,

R<sub>3</sub> Wasserstoff,

R<sub>4</sub> Wasserstoff,

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Alkalimetallkation

und Kat<sup>+</sup> Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Alkalimetallkation  
bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zum Färben von anodisiertem Aluminium und/oder anodisierten Aluminiumlegierungen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydschicht, vor dem Färben mit Farbstoffen der Formel (I), anodisch gefärbt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet daß, nach dem Färben mit Farbstoffen der Formel (I), die poröse, gefärbte Oxydschicht verdichtet wird.
6. Farbstoffpräparate, welche  
entweder entsalzte wäßrige Lösungen eines Farbstoffes der Formel (I) gemäß Anspruch 1 sind,  
die gegebenenfalls nicht-elektrolytartige Zusätze und gegebenenfalls einen Zusatz zur Bekämpfung der schädigenden Wirkung von Mikroorganismen enthalten,  
oder Trockenpräparate sind, die einen oder mehrere der genannten Zusätze und/oder mindestens ein Tensid und/oder Entstaubungsmittel enthalten.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffe in Form von Präparaten gemäß Anspruch 6 einsetzt.
8. Die die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 5 oder 7 gefärbten Oxydschichten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 98/00918

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C09B45/16 C25D11/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C09B C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH 396 256 A (DURAND & HUGUENIN AG) 14 January 1966 cited in the application see page 2, line 102 - line 115; claims; example 1 ---	1-8
A	GB 703 949 A (CIBA LTD.) 10 February 1954 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	CH 135 219 A (GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL) 16 November 1929 see the whole document ---	1-8
A	FR 1 220 724 A (CIBA S.A.) 27 May 1960 * Abstract * see page 1, right-hand column, line 16 - line 17 ---	1-8
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1998

Date of mailing of the international search report

04/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/IB 98/00918
---

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 18 689 A (CIBA AG) 19 November 1970 * Page 10, compound 2* -----	1-8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/IB 98/00918
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 396256      A		NONE	
GB 703949      A		NONE	
CH 135219      A		NONE	
FR 1220724     A	27-05-1960	NONE	
DE 2018689     A	19-11-1970	CH    524660 A	30-06-1972
		CS    154298 B	29-03-1974
		FR    2040360 A	22-01-1971
		GB    1256669 A	15-12-1971
		NL    7006207 A	02-11-1970
		US    3706698 A	19-12-1972

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In  itionales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00918

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C09B45/16 C25D11/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09B C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CH 396 256 A (DURAND & HUGUENIN AG) 14. Januar 1966 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 102 - Zeile 115; Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-8
A	GB 703 949 A (CIBA LTD.) 10. Februar 1954 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	CH 135 219 A (GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL) 16. November 1929 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	FR 1 220 724 A (CIBA S.A.) 27. Mai 1960 * Zusammenfassung * siehe Seite 1, rechte Spalte, Zeile 16 - Zeile 17 ---	1-8
-/--		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter  

Ginoux, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In itionales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00918

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 18 689 A (CIBA AG) 19. November 1970 * Seite 10, Verbindung 2 * -----	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/IB 98/00918

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 396256 A		KEINE	
GB 703949 A		KEINE	
CH 135219 A		KEINE	
FR 1220724 A	27-05-1960	KEINE	
DE 2018689 A	19-11-1970	CH 524660 A	30-06-1972
		CS 154298 B	29-03-1974
		FR 2040360 A	22-01-1971
		GB 1256669 A	15-12-1971
		NL 7006207 A	02-11-1970
		US 3706698 A	19-12-1972