



EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
04.11.92 Patentblatt 92/45

Int. Cl.⁵ : **C25D 11/22**

Anmeldenummer : **89112555.1**

Anmeldetag : **10.07.89**

Verwendung von p-Toluolsulfonsäure zum elektrolytischen Färben anodisch erzeugter Oberflächen von Aluminium.

Priorität : **19.07.88 DE 3824402**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.01.90 Patentblatt 90/04

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
04.11.92 Patentblatt 92/45

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

Entgegenhaltungen :
US-A- 4 128 460
METAL FINISHING ABSTRACTS, Band 23, Nr.
1, Januar/Februar 1981, Seite 25F, Teddington,
Middlesex, GB; & JP-A-55 028 324(NIPPON
KAGAKU GIZAI K.K.) 18-08-1978

Entgegenhaltungen :
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 12,
September 1986, Seite 490, Zusammenfas-
sung Nr. 104751y, Columbus, Ohio, US; &JP-
A-61 99 697 (NIPPON ALUMINIUM Mfg CO.,
LTD) 17-05-1986

Patentinhaber : **Henkel**
Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 1 (DE)

Erfinder : **Brodalla, Dieter, Dr.**
Corellistrasse 105
W-4000 Düsseldorf (DE)
Erfinder : **de Riese-Meyer, Loert Dr.**
Kölner Landstrasse 278
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : **Lindener, Jürgen**
Zoppoterstrasse 35
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)

EP 0 351 680 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die elektrolytische Färbung anodisch erzeugter Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen in silbersalz-haltigen, wäßrigen Elektrolyten mittels Wechselstrom und unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure.

Aus S. Wernick, R. Pinner, P. Sheasby, "The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys", 5. Auflage (1987), S. 611, Finishing Publications Ltd., Paddington-Middlesex, Großbritannien, ist prinzipiell die elektrolytische Färbung in silbersalz-haltigen Elektrolyten bekannt. Jedoch werden hierbei üblicherweise nur grünlich-goldene Färbungen erzielt, die insbesondere bei der Verwendung im Architekturbereich wenig Akzeptanz finden.

Aus Chemical Abstracts 105 (10), Referat 87 431z, ist die elektrolytische Färbung von Aluminium unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend Silbernitrat und Schwefelsäure, bekannt. Das Färbverfahren wurde angewendet für die Oberflächenbehandlung von Lampen und Aluminiumwerkstücken. Es wird beschrieben, daß die Probleme, die üblicherweise durch Färbung mit organischen Farbstoffen entstehen, gelöst werden.

In Chemical Abstracts 93 (20), Referat 194 174y, wird die Färbung von anodisch erzeugtem Aluminium mit Molybdatlösungen beschrieben. Untersuchungen wurden durchgeführt, um blaue und grün gefärbte, anodisch erzeugte Aluminiumoberflächen in einem mehrstufigen Verfahren zu erhalten. Es wurden verschiedene Lösungen, enthaltend $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_4\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 , $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$ und H_2SO_4 , allein oder in Kombination mit Silbernitratlösungen verwendet. Hierbei handelt es sich um ein mehrstufiges Verfahren, wobei die Elektrolytlösungen Kombinationen der angeführten Salze enthalten.

Aus JP-A 55-131195 ist die elektrolytische Färbung von Aluminium mit einer Reihe von Metallsalzen beschrieben. Im elektrolytischen Färbebad wird nach der anodischen Oxidation durch Wechselstromelektrolyse in einem Bad, enthaltend eine Hydroxyalkansulfonsäure der allgemeinen Formel $\text{HO-R-SO}_3\text{H}$, die genannte elektrolytische Färbung durchgeführt.

In Metal Finishing Abstracts, Vol 23 (1981), Nr. 1, Seite 25 F (Referat der JP-A-55 028 324) wird ferner ein Verfahren zum elektrolytischen Färben von anodisiertem Aluminium beschrieben, bei welchem ein Elektrolysebad, das Salze von Nickel, Kobalt, Zinn oder Kupfer in Form von Sulfat, Sulphamat, Oxalat, Tartrat oder Phosphat enthält, Verwendung findet. Das Bad enthält außerdem 5 bis 100 g/l p-Toluolsulfonat-Natriumsalz oder ähnliche Verbindungen sowie ungesättigte Verbindungen, beispielsweise Formaldehyd, Benzylidenaceton, Pyridin, Chinolin, Butindiol, Ethylencyanhydrin, Thioharnstoff oder Azofarbstoffe.

Auch in Chemical Abstracts, Vol 105 (1986), Nr.

12, Seite 490, Abstract Nr. 105: 104 751y (Referat der JP-A-61 99 697) wird ein Verfahren zum elektrolytischen Färben von anodisiertem Aluminium beschrieben, wobei das Färbebad ein Silbersalz enthält, beispielsweise 0,5 g/l Silbersulfat sowie 1 g/l Zinnsulfat, 20 g/l Sulfosalicylsäure, 20 g/l Magnesiumsulfat und 10 g/l Schwefelsäure. Anschließend wird das so behandelte Aluminium in ein saures Bad, enthaltend beispielsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder in ein neutrales Bad, enthaltend beispielsweise Thiosulfat oder Thiogluconat, getaucht. Es resultieren dauerhafte und hell gefärbte Schichten, beispielsweise hell-orange gefärbte Schichten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit einem Zusatz von p-Toluolsulfonsäure zu silbersalz-haltigen Elektrolytbädern ein warmer brillanter und vor allem lichtbeständiger Goldton ohne sichtbaren Grünstich bei der Färbung von anodisch erzeugten Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen mittels Wechselstrom erzielt werden kann. Bei längerer Färbung entsteht ein rötlich-brauner, sehr dekorativer Farbton.

Die Erfindung betrifft somit die Verwendung von p-Toluolsulfonsäure und/oder deren wasserlöslichen Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalzen zur elektrolytischen Färbung anodisch erzeugter Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß man wäßrige Elektrolytlösungen einsetzt, die 0,1 bis 10 g/l Silber in Form von wasserlöslichen Salzen enthalten, und Wechselstrom oder gleichstromüberlagerten Wechselstrom anwendet.

Gegenüber der adsorptiven Goldfärbung mittels Eisen(III)-oxalat und auch der elektrolytischen Färbung mit Kaliumpermanganat hat die erfindungsgemäße elektrolytische Färbung neben dem dekorativen Effekt den Vorteil, daß sie mit organischen Farbstoffen leicht und dauerhaft überfärbbar ist und so beispielsweise mit Farbstoffen wie Sanodalblau[®] der Firma Sandoz AG, Basel, Schweiz, auch ein lichtechtes Grün als Kombinationsfärbung erzielt werden kann.

Andere Sulfonsäuren zeigen bei Goldtönungen nicht den gewünschten Effekt der rötlich-gelben Färbung. Diese ergeben vielmehr im dekorativen Bereich weniger bevorzugte grünliche Goldtöne, wie die nachstehenden Vergleichsbeispiele 4 bis 7 zeigen.

Die nachfolgende Verwendung des Begriffs "p-Toluolsulfonsäure" beinhaltet gleichermaßen auch deren wasserlösliche Alkalimetallsalze und/oder deren wasserlösliche Erdalkalimetallsalze. Üblicherweise wird wegen der besseren Wasserlöslichkeit p-Toluolsulfonsäure in Form des Monohydrats eingesetzt.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird p-Toluolsulfonsäure in einer Menge von 3 bis 100 g/l Elektrolytlösung eingesetzt, während eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden

Erfindung in der Verwendung von 5 bis 25 g/l p-Toluolsulfonsäure besteht.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Elektrolytlösung das Silber in Form von Nitrat, Acetat und/oder Sulfat. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner, daß die Elektrolytlösung 0,3 bis 1,2 g/l Silber in Form wasserlöslicher Salze, vorzugsweise in Form von Nitrat, Acetat und/oder Sulfat, enthält. Bevorzugt ist die Verwendung von Silbersulfat.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Elektrolytlösung gewünschtenfalls 2,5 bis 100 g/l Schwefelsäure und/oder deren Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze enthält. Eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß eine Elektrolytlösung eingesetzt wird, die 2,5 bis 25 g/l Schwefelsäure enthält. Die anstelle der Schwefelsäure oder zusammen mit dieser verwendbaren Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze sind die des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Magnesiums oder deren Gemische, vorzugsweise in Form der Sulfate und/oder der Acetate.

Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von Magnesiumsulfat zusammen mit oder anstelle der Schwefelsäure.

Zur Erzielung der bestmöglichen Färbung wird erfindungsgemäß eine Klemmenspannung von 4 bis 20 V eingestellt. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Klemmenspannung im Bereich von 8 bis 16 V einzustellen. Es wird Wechselstrom oder ein mit Gleichstrom überlagerter Wechselstrom eingesetzt. Hierbei ist der "mit Gleichstrom überlagerte Wechselstrom" einem "mit Wechselstrom überlagertem Gleichstrom" gleichzusetzen. Als Klemmenspannung ist die am Bad anliegende Spannung definiert.

Bevorzugt im Rahmen der Erfindung ist die Erzeugung von Goldtönen. Diese resultieren vorzugsweise in einem Spannungsbereich von 8 bis 16 V, wobei die Behandlungszeiten um so kürzer sein sollen, je höher die Spannung gewählt wird. In diesem Sinne liegen die Behandlungszeiten in der Regel im Bereich von 0,5 bis 3 min.

Generell resultieren intensivere Färbungen, je länger die Behandlungsdauer (Färbezeit), je höher die Spannung und je höher die Silberkonzentrationen im Elektrolyten gewählt werden.

In diesem Sinne resultieren Brauntöne bei Färbezeiten von mehr als 3 min und höheren Spannungswerten, d.h. insbesondere von mehr als 10 V.

Bei höheren Silberkonzentrationen, d.h. von 2 bis 10 g/l, resultieren tiefschwarze Färbungen.

Zu vermeiden sind generell Spannungswerte von mehr als 16 V bei Färbezeiten von mehr als 3 min, da sonst Abplatzungen der Oxidschicht auftreten können.

Im Rahmen der Erfindung können auch

Elektrolytlösungen Verwendung finden, die noch weitere Kationen enthalten. Als solche sind bevorzugt: Cu (II), Ni (II) und Co (II). Auf diese Weise resultiert eine breite Palette weiterer warmer Farbtöne.

Die nach der Verdichtung erreichten Lichtechtheiten der Oberflächen sind außerordentlich gut. Nach Wernick, Pinner, Zurbrügg, Weiner "Die Oberflächenbehandlung von Aluminium", 2. Auflage, Leuze Verlag, Saulgau/Württ. (1977) S. 364 f, werden in genormten Verfahren Lichtechtheiten im Bereich um den Wert 8 gefunden.

Beispiele

Vorbehandlung:

Für die nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden Probebleche (Dimension 50 mm x 40 mm x 1 mm) aus dem Werkstoff Almg₁ (DIN-Werkstoff-Nr. 3.3315) verwendet.

Vor dem Anodisieren wurden die Bleche nach herkömmlichen Verfahren entfettet, gebeizt und dekapiert. Die Entfettung erfolgte mit einem alkalischen Reiniger, enthaltend Borate, Carbonate, Phosphate und nichtionische Tenside (P3-almeco^R18, Henkel KGaA, Düsseldorf), Badkonzentration 5 Gew.-% bei 70 °C im Verlauf von 15 min.

Zum Beizen wurde ein Gemisch (3 : 1) aus Natriumhydroxid und einem Beizmittel, enthaltend Alkali, Alkohole und Salze anorganischer Säuren (P3-almeco^R46, Henkel KGaA, Düsseldorf), verwendet. Badkonzentration: 8 Gew.%, Temperatur: 65 °C, Tauchzeit: 12 min.

Das Dekapieren erfolgte mit einem sauren Dekapiermittel, enthaltend Salze anorganischer Säuren sowie anorganische Säuren (P3-almeco^R90, Henkel KGaA, Düsseldorf), in einer Konzentration von 15 Gew.-%, bei einer Temperatur von 20 °C im Verlauf von 3 min.

Nach jedem der vorgenannten Verfahrensschritte wurden die Bleche mit entionisiertem Wasser gründlich gespült.

Die anschließende Anodisierung wurde nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren vorgenommen; Badzusammensetzung: 180 g/l Schwefelsäure, 10 g/l Aluminium, Lufteinblasung: 8 m³/m²h, Temperatur: 20 °C, Gleichspannung 15 V, Stromdichte 1,4 A/dm², Anodisierungsdauer: 2700 bis 3600 sec, je nach den Erfordernissen zur Herstellung einer konstanten Oxidschicht von 20 µm.

Nach erneutem gründlichen Spülen mit entionisiertem Wasser erfolgte nun die erfindungsgemäße Färbebehandlung wie in den Beispielen und Vergleichsbeispielen ausgeführt.

Anschließend wurden die Bleche wiederum gespült und einem Verdichtungsverfahren unterworfen. Bei einer Temperatur von etwa 98 °C wurde im Verlauf von 60 min. (entsprechend 3 min./µm) die Verdich-

tung vorgenommen. Als Additiv wurde ein Sealingbelagverhinderer auf Basis von Polycarbon-säuren und Ammoniumacetat als Puffersubstanz (P3-almeco^R seal SL, Henkel KGaA, Düsseldorf) verwendet.

Beispiel 1

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 20 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min bei einer Klemmenspannung von 16 V unter Zusatz von 20 g/l p-Toluolsulfonsäure eine rötlich-goldgelbe Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Vergleichsbeispiel 1

Unter Verwendung des gleichen Elektrolyten wie in Beispiel 1, jedoch ohne Verwendung von p-Toluolsulfonsäure wurde unter gleichen Elektrolysebedingungen ein Olivgrünlich-Gelbton des Aluminiumbleches erreicht.

Beispiel 2

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 20 g/l Schwefelsäure wurde bei einer Klemmenspannung von 14 V im Verlauf von 8 min unter Verwendung von 20 g/l p-Toluolsulfonsäure eine rötlich-braune Oberflächenfärbung erreicht.

Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung eines Elektrolyten gemäß Beispiel 2, jedoch ohne Verwendung von p-Toluolsulfonsäure wurde bei gleichen Elektrolysebedingungen eine olivbraune Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erreicht.

Beispiel 3

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbernitrat und 20 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 4 min bei einer Klemmenspannung von 12 V unter Verwendung von 15 g/l p-Toluolsulfonsäure eine bronzebraune Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erreicht.

Vergleichsbeispiel 3

Unter Verwendung eines Elektrolyten gemäß Beispiel 3 wurde bei gleichen Elektrolysebedingungen ohne Verwendung von p-Toluolsulfonsäure eine hellolivbraune Färbung erreicht.

Beispiel 4

Eine nachträgliche Überfärbung vor der

Sealingbehandlung der oben erhaltenen goldfarbenen Bleche mit Sanodalblau^R der Firma Sandoz AG, Basel, Schweiz, in einer Konzentration von 5 g/l, pH 5,5, ergab im Verlauf von 20 min bei 60 °C eine Grünfärbung, die außerordentlich lichtbeständig war.

Beispiel 5

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 5 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min bei einer Klemmenspannung von 16 V unter Zusatz von 20 g p-Toluolsulfonsäure eine rötlich-goldene Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Vergleichsbeispiel 4

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 5 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min bei einer Klemmenspannung von 16 V unter Zusatz von 20 g/l Methansulfonsäure eine grünlich-gelb-goldene Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Vergleichsbeispiel 5

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 5 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min bei einer Klemmenspannung von 16 V unter Zusatz von 20 g/l Naphthalin-2-sulfonsäure eine grünlich-gelb-goldene Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Vergleichsbeispiel 6

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 5 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min bei einer Klemmenspannung von 16 V unter Zusatz von 20 g/l Benzolsulfonsäure eine grünlich-gelb-goldene Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Vergleichsbeispiel 7

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 1 g/l Silbersulfat und 5 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min bei einer Klemmenspannung von 16 V unter Zusatz von 20 g/l Butansulfonsäure eine grünlich-gelb-goldene Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Beispiel 6

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 0,5 g/l Silbersulfat und 20 g/l Schwefelsäure wurde im Verlauf von 1 min unter Zusatz von 20 g/l p-Toluolsulfonsäure bei einer Klemmenspannung von 16 V eine rötlich-gelb-goldene Oberflächenfärbung der oben-

genannten Aluminiumbleche erzielt.

Beispiel 7

Unter Verwendung eines Elektrolyten, enthaltend 0,5 g/l Silbersulfat und 15 g/l Magnesiumsulfat (in Form von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) wurde im Verlauf von 2 min bei einer Klemmenspannung von 14 V unter Zusatz von 20 g/l p-Toluolsulfonsäure eine rötlich-gelb-goldene Oberflächenfärbung der obengenannten Aluminiumbleche erzielt.

Patentansprüche

1. Verwendung von p-Toluolsulfonsäure und/oder deren wasserlöslichen Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalzen zum elektrolytischen Färben anodisch erzeugter Oberflächen von Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Elektrolytlösungen einsetzt, die 0,1 bis 10 g/l Silber in Form wasserlöslicher Salze enthalten, und Wechselstrom oder gleichstromüberlagerten Wechselstrom anwendet.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Toluolsulfonsäure und/oder deren wasserlösliche Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze in einer Menge von 3 bis 100 g/l Elektrolytlösung einsetzt.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Toluolsulfonsäure und/oder deren wasserlösliche Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze in einer Menge von 5 bis 25 g/l Elektrolytlösung einsetzt.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Elektrolytlösungen einsetzt, die Silber in Form von Nitrat, Acetat und/oder Sulfat enthalten.
5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Elektrolytlösungen einsetzt, die 0,3 bis 1,2 g/l Silber in Form wasserlöslicher Salze, vorzugsweise in Form von Nitrat, Acetat und/oder Sulfat, enthalten.
6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Elektrolytlösungen einsetzt, die 2,5 bis 100 g/l Schwefelsäure und/oder deren Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze enthalten.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Elektrolytlösungen einsetzt, die 2,5 bis 25 g/l Schwefelsäure und/oder deren

Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze enthalten.

8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalimetall-, Ammonium- und/oder Erdalkalimetallsalze die Sulfate von Natrium, Kalium, Magnesium, Ammonium und/oder deren Acetate sowie deren Gemische einsetzt.
9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytlösungen weitere Übergangsmetallkationen, vorzugsweise Cu(II), Ni(II) und Co(II) enthalten.
10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Klemmenspannung von 4 bis 20 V einstellt.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Klemmenspannung von 8 bis 16 V einstellt.

Claims

1. The use of p-toluenesulfonic acid and/or water-soluble alkali metal, ammonium and/or alkaline earth metal salts thereof for the electrolytic colouring of anodically produced surfaces of aluminium and/or aluminium alloys, characterized in that aqueous electrolyte solutions containing 0.1 to 10 g/l silver in the form of water-soluble salts are used and alternating current or alternating current superimposed on direct current is applied.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that p-toluene sulfonic acid and/or water-soluble alkali metal, ammonium and/or alkaline earth metal salts thereof are used in a quantity of 3 to 100 g/l electrolyte solution.
3. The use claimed in claim 2, characterized in that p-toluenesulfonic acid and/or water-soluble alkali metal, ammonium and/or alkaline earth metal salts thereof are used in a quantity of 5 to 25 g/l electrolyte solution.
4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that electrolyte solutions containing silver in the form of nitrate, acetate and/or sulfate are used.
5. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that electrolyte solutions containing 0.3 to 1.2 g/l silver in the form of water-soluble salts, preferably in the form of nitrate, acetate and/or sulfate, are used.

6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that electrolyte solutions containing 2.5 to 100 g/l sulfuric acid and/or alkali metal, ammonium and/or alkaline earth metal salts thereof are used.
7. The use claimed in claim 6, characterized in that electrolyte solutions containing 2.5 to 25 g/l sulfuric acid and/or alkali metal, ammonium and/or alkaline earth metal salts thereof are used.
8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that the sulfates of sodium, potassium, magnesium, ammonium and/or their acetates and mixtures thereof are used as the alkali metal, ammonium and/or alkaline earth metal salts.
9. The use claimed in claims 1 to 8, characterized in that the electrolyte solutions contain other transition metal cations, preferably Cu(II), Ni(II) and Co(II).
10. The use claimed in claims 1 to 9, characterized in that a voltage of 4 to 20 V is adjusted at the terminals.
11. The use claimed in claim 10, characterized in that a voltage of 8 to 16 V is adjusted at the terminals.

Revendications

1) Utilisation d'acide p-toluène-sulfonique et/ou de ses sels solubles dans l'eau de métal alcalin, ammonium et/ou métal alcalino-terreux pour colorer électrolytiquement des surfaces obtenues anodiquement d'aluminium et/ou d'alliages d'aluminium, caractérisée en ce qu'on met en oeuvre des solutions aqueuses d'électrolyte, qui contiennent 0,1 à 10 g/l d'argent, sous forme de sels solubles dans l'eau, et qu'on utilise du courant alternatif en du courant alternatif superposé à du courant continu.

2) Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise de l'acide p-toluène-sulfonique et/ou ses sels solubles dans l'eau de métal alcalin, ammonium et/ou métal alcalino-terreux, à raison de 3 à 100 g/l de solution d'électrolyte.

3) Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'on utilise de l'acide p-toluène-sulfonique et/ou ses sels solubles dans l'eau de métal alcalin, ammonium et/ou métal alcalino-terreux, à raison de 5 à 25 g/l de solution d'électrolyte.

4) Utilisation selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'on utilise des solutions d'électrolyte qui contiennent de l'argent sous forme de nitrate, acétate et/ou sulfate.

5) Utilisation selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'on utilise des solutions d'électrolyte, qui contiennent de 0,3 à 1,2 g/l d'argent sous for-

me de sels solubles dans l'eau, de préférence sous forme de nitrate, acétate et/ou sulfate.

6) Utilisation selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'on utilise des solutions d'électrolyte qui contiennent 2,5 à 100 g/l d'acide sulfurique et/ou ses sels de métal alcalin, ammonium et/ou de métal alcalino-terreux.

7) Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'on utilise des solution d'électrolyte qui contiennent 2,5 à 25 g/l d'acide sulfurique et/ou ses sels de métal alcalin, ammonium et/ou de métal alcalino-terreux.

8) Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'on utilise comme sels de métal alcalin, ammonium et/ou de métal alcalino-terreux les sulfates de sodium, potassium, magnésium, ammonium et/ou leurs acétates ainsi que leurs mélanges.

9) Utilisation selon les revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les solutions d'électrolyte contiennent d'autres cations de métal de transition de préférence Cu (II), Ni (II) et Co (II).

10) Utilisation selon les revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'on établit une tension aux bornes de 4 à 20 V.

11) Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'on établit une tension aux bornes comprise entre 8 et 16 V.