



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 25 F

5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑪

624 150

⑫① Gesuchsnummer: 15653/76

⑫② Anmeldungsdatum: 13.12.1976

⑫③ Priorität(en): 27.12.1975 DE 2558873

⑫④ Patent erteilt: 15.07.1981

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.07.1981

⑦③ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑦② Erfinder:
Michael Ahlgrim, Erfstadt (DE)
Dr. Gerhard Mietens, Hürth-Efferen (DE)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Bad zum elektrolytischen Ablösen von Silberschichten.

⑤⑦ Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bad zur elektrolytischen Ablösung von Silberschichten zu schaffen, das neben einer schnellen und vollständigen Entsilberung, insbesondere bei hochglanzvernickelten Werkstücken aus Messing und Edelstahl, keine Veränderung der Oberfläche des Werkstückes bewirkt. Die nach dem Ablösen der Silberschicht freigelegte Werkstückoberfläche, insbesondere die Glanznickelschicht, soll nach einem Spülvorgang mit Wasser ohne weitere Zwischenbearbeitung für das Auftragen einer neuen Silberschicht vorbereitet sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch einen Elektrolyten erreicht, der Cyanide, langkettige Glykole, wie Polyäthylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 200 und 4000, kurzkettige Alkohole, wie n-Butaneol und Ammoniak und/oder Amine wie Äthylamin, enthält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Bad zum elektrolytischen Ablösen von Silberschichten von metallischen Werkstücken, das in wässriger Lösung Cyanide enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad langkettige Glykole, kurzkettige Alkohole und Ammoniak und/oder Amine enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Polyäthylenglykol, n-Butanol und Ammoniak enthält.

3. Bad nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 bis 100 g/l Polyäthylenglykol enthält.

4. Bad nach Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 40 bis 60 g/l Polyäthylenglykol enthält.

5. Bad nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyäthylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 200 und 4000 eingesetzt wird.

6. Bad nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 bis 64 g/l n-Butanol enthält.

7. Bad nach Ansprüchen 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 40 bis 50 g/l n-Butanol enthält.

8. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 20 g/l Ammoniak enthält.

9. Bad nach Ansprüchen 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 2 bis 5 g/l Ammoniak enthält.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Bad zum elektrolytischen Ablösen von chemisch aufgetragenen, galvanisch aufgetragenen oder aufgedampften Silberschichten.

Das Ablösen einer Silberschicht ist immer dann erforderlich, wenn die Silberschicht fehlerhaft aufgebracht oder bei einer anschließenden Bearbeitung des Werkstückes verletzt wurde. Die defekte Silberschicht des Werkstückes muss vor einer neuerlichen Silberbeschichtung vollständig entfernt werden.

Das früher übliche Ablösen der Silberschicht nach chemischen Verfahren, z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure bei der Entsilberung von Stahl oder mit 7,5 gewichtsprozentiger Salpetersäure bei der Entsilberung von Nichteisenmetallen, wird in steigendem Masse durch elektrolytische Verfahren ersetzt. Die elektrolytischen Verfahren zum Ablösen von Silberschichten benötigen kürzere Ablösezeiten und können daher in vollautomatischen Galvanisierungsprozessen eingesetzt werden.

In der DT-AS 1 908 625 wird ein elektrolytisches Ablösen von Metallüberzügen von Werkstücken beschrieben, bei dem ein Elektrolyt eingesetzt wird, der Salze von organischen Säuren und Hypochlorit enthält. In diesem Bad werden Überzüge aus Nickel, Kupfer, Silber etc. elektrolytisch abgelöst. Das Basismetall muss allerdings rostfreier Stahl sein.

In dem «Handbuch der Galvanotechnik», Carl Hauser Verlag, 1969, ist auf den Seiten 345 und 346 der Zusatz von Natriumcyanid zum Ablösen von Silberschichten für Werkstücke aus Nickel, Bleilegierungen und Stahl beschrieben. Zum anodischen Entsilbern von Kupfer und seinen Legierungen ist dieser Elektrolyt ungeeignet (Seite 345, Abschnitt 31. 122).

Allen bisher bekanntgewordenen Elektrolyten haftet der Mangel an, dass das Werkstück und besonders die Glanznickelschicht, auf der die Silberschicht galvanisch abgeschieden wird, bei der Entsilberung beschädigt wird. Auf der Glanznickelschicht entstehen braune Schleier, die nur schwer mechanisch zu entfernen sind. Bei dieser Reinigung kommt es leicht zu Schäden der Glanznickelschicht, so dass eine Neuvernickelung nötig wird.

Da die Silberschichten meist auf Glanznickelschichten aufgebracht sind, werden an das Bad zum elektrolytischen Ablösen von Silberschichten folgende Anforderungen gestellt:

1. Die Silberschicht soll vollständig abgelöst werden, ohne dass das Werkstück, insbesondere die auf das Werkstück aufgetragene Nickelschicht, angegriffen wird.
2. Bei dem Ablöseverfahren darf es zu keiner Glanzminderung oder Wolkenbildung auf der Nickelschicht kommen.
3. Im Elektrolyten dürfen keine Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu einer Verschlechterung der Wirkungsweise des Bades führen.
4. Die Standzeit des Elektrolyten soll unbegrenzt sein, wobei nur Ausschlepp- und Fällungsverluste ergänzt werden müssen.
5. Spitzen, Kanten und Vertiefungen des versilberten Werkstückes sollen gleichmässig und vollständig entsilbert werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bad zur elektrolytischen Ablösung von Silberschichten zu schaffen, das neben einer schnellen und vollständigen Entsilberung, insbesondere bei hochglanzvernickelten Werkstücken aus Messing und Edelstahl, keine Veränderung der Oberfläche des Werkstückes bewirkt. Die nach dem Ablösen der Silberschicht freigelegte Werkstückoberfläche, insbesondere die Glanznickelschicht, soll nach einem Spülvorgang mit Wasser ohne weitere Zwischenbearbeitung für das Auftragen einer neuen Silberschicht vorbereitet sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch einen Elektrolyten erreicht, der Cyanide, langkettige Glykole, wie Polyäthylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 200 und 4000, kurzkettige Alkohole, wie n-Butanol und Ammoniak und/oder Amine wie Äthylamin, enthält.

Der Elektrolyt enthält 10–100 g/l Cyanid, vorzugsweise 50 g/l Cyanid.

Sehr gute Ablöse-Ergebnisse erzielt man mit Elektrolyten, die 10 bis 100 g/l, vorzugsweise 40 bis 60 g/l, Polyäthylenglykol enthalten und dessen Molgewicht zwischen 200 und 4000 liegt. Gehalte an Polyäthylenglykol mit höherem Molgewicht sind in grösserer Dosierung anzuwenden.

Für eine Arbeitstemperatur von 20°C kann der Elektrolyt bis zu 64 g/l n-Butanol enthalten. Bevorzugt werden Gehalte von 40–50 g/l n-Butanol eingesetzt.

Der Elektrolyt wird zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit Ammoniak und/oder Aminen versetzt. Als Amine können primäre, sekundäre, tertiäre Verbindungen oder auch quartäre Ammoniumbasen Verwendung finden. Der fertige Elektrolyt enthält 1 bis 20 g/l, bevorzugt 2 bis 5 g/l Ammoniak.

Die Erfindung wird durch folgendes Beispiel näher erläutert:

Beispiel 1

Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

- 50 g/l NaCN
- 50 g/l Polyäthylenglykol
- 45 g/l n-Butanol
- 2,5 g/l NH₃

Ein glanzvernickeltes und danach glanzversilbertes Messingblech von 3 dm² wurde als Anode in den Elektrolyten getaucht. Als Kathode wurde ein Edelstahlblech mit 2 dm² benutzt. Der Abstand zwischen Anode und Kathode betrug 15 cm. Bei einer Badtemperatur von 23°C wurde eine Spannung von 6 V angelegt. Die Stromdichte, bezogen auf die Anode, erreichte 2 A/dm². Nach 3 Minuten wurde das Anodenblech aus dem Bad genommen. Auf der Blechoberfläche war ein hellbrauner Schleier, der mit wenig Wasser einfach abgespült werden konnte, das Messingblech zeigte keinerlei Glanzminderung oder Wolkenbildung auf der Nickelloberfläche. Nach der optischen Beurteilung war die Silber-

schicht vollständig abgelöst. Das entsilberte Messingblech wurde anschliessend nach üblichem Verfahren galvanisch fehlerfrei versilbert.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die elektrolitische Nickelablösung von glanzvernickelten Stahlblechen (3×15 cm) wurde 10 Minuten lang unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel 1 angegeben in zwei verschiedenen Elektrolyten durchgeführt.

Elektrolyt A war identisch mit der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung.

Elektrolyt B war eine 5 gewichtsprozentige wässrige Natriumcyanid-Lösung, entsprechend 50 g NaCN/l Elektrolyt.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst:

	Elektrolyt	Abtrag	Bemerkungen
5	A	4,9 mg	hellbrauner, leicht abwaschbarer Film Glanz ist nach Wäsche erhalten
	B	66,1 mg	brauner, schwer abwaschbarer Film

- Das Vergleichsbeispiel zeigt deutlich, dass durch die Anwendung des erfindungsgemässen Elektrolyten eine nur geringe Einwirkung auf die Nickelglanzschicht erfolgt. Nach einer Spülung in fliessendem Wasser enthält man eine Glanznickeloberfläche, bei der keine Glanzeinbusse erfolgte.
- 10