(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월19일
(11) 등록번호 10-1409701
(24) 등록일자 2014년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/46 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7009568
(22) 출원일자(국제) 2007년10월09일
심사청구일자 2012년10월09일
(85) 번역문제출일자 2009년05월08일
(65) 공개번호 10-2009-0073220
(43) 공개일자 2009년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/008780
(87) 국제공개번호 WO 2008/043528
국제공개일자 2008년04월17일
(30) 우선권주장
06021174.5 2006년10월09일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP03061393 A
WO2005083156 A1
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
엔쏜 인코포레이티드
미국 코넥티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드 350
(72) 발명자
샤퍼, 스테판
독일 소링젠 42651 마르가레텡스트라쎄 37 지
리처드슨, 토마스
미국 코네티컷 06419 킬링워스 로스트 미트 힐 로드 99
(74) 대리인
차윤근

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **은 또는 은 합금층의 기재 위 침착용 시아나이드가 없는 전해질 조성물 및 방법**

(57) 요 약

본 발명은 은 또는 은 합금층을 기재 위에 침착하기 위한 시아나이드가 없는 전해질 조성물뿐 아니라 이러한 층을 상기 시아나이드가 없는 전해질 조성물로 침착하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전해질 조성물은 하나 이상의 은 이온 급원, 설폰산 및/또는 설폰산 유도체, 습윤제 및 하이단토인을 함유한다. 본 발명의 방법에 따라 이러한 전해질 조성물로 침착된 은 또는 은 합금층은 탁하고, 연성이다.

특허청구의 범위

청구항 1

은 메탄 설포네이트로서 Ag(Ag-MSA);

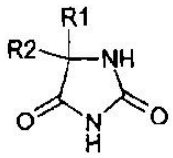
포타슘 메탄 설포네이트;

나프탈렌 설폰산 포름알데히드 중축합물을 함유하는 습윤제;

포타슘 브로마이드; 및

하기 화학식의 하이단토인:

[화학식 I]



(화학식 I 에서, R_1 및 R_2는 독립적으로 H, 1개 내지 5개의 탄소 원자수를 보유하는 알킬기 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기일 수 있다)

을 함유하고,

8 내지 14의 pH를 보유하며,

10 내지 50g/L의 Ag 농도,

50 내지 500mg/L의 포타슘 브로마이드 농도, 및

100Ah/L 이상의 수조의 안정성을 갖는,

은 또는 은 합금층의 기재 위 침착용 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, Ag-MSA로서 Ag, 포타슘 메탄 설포네이트, 습윤제, 포타슘 브로마이드, 및 하이단토인을 포함하는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 하이단토인은 5,5-디메틸하이단토인인 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 은 옥사이드, 은 니트레이트 및 은 설페이트로 구성된 그룹 중에서 선택된 무기 은 염을 함유하는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서 상기 하이단토인은 5,5-디메틸하이단토인인 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, pH가 9 내지 12.5인 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, pH가 9.5 내지 12인 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 포타슘 메탄 설포네이트는 50 내지 500g/L의 농도를 갖는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

Ag-MSA로서 Ag는 20 내지 40g/L의 농도;

포타슘 메탄 설포네이트는 100 내지 300g/L의 농도; 및

포타슘 브로마이드는 100 내지 200mg/L의 농도;

를 갖는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 11

기재가 0.1 내지 2.0 A/dm^2의 전류 밀도에서 제1항에 따른 전해질 조성물과 접촉되는, 은 또는 은 합금층의 기재 위 침착 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

30g/L의 은 메탄 설포네이트로서의 Ag (Ag-MSA);

150g/l의 포타슘 메탄 설포네이트;

120g/l의 5,5-디메틸하이단토인;

20g/l의 나프탈린 설폰산 포름알데히드 중축합물;

150mg/L의 포타슘 브로마이드를 포함하는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 소듐 티오설페이트를 추가로 포함하는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

35 g/l의 은 메탄 설포네이트로서의 Ag (Ag-MSA);

150g/l의 포타슘 메탄 설포네이트;

120g/l의 5,5-디메틸하이단토인;

20g/l의 나프탈린 설폰산 포름알데히드 중축합물;

75mg/L의 소듐 티오설페이트;

75mg/L의 포타슘 브로마이드를 포함하는 시아나이드가 없는 전해질 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기재 위에 은 또는 은 합금층을 침착하기 위한 시아나이드가 없는 전해질 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 시아나이드가 없는 조성물을 사용해서 이러한 층을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 은 또는 은 합금층 침착용 갈바닉(galvanic) 전해질 조성물은 장식성 표면 분야 및 이의 기술 분야에서의 용도를 위한 것으로 공지된다. 대부분은 포타슘 은 시아나이드와 같은 시아나이드 화합물 형태, 또는 설파이트, 티오설페이트 또는 티오시아네이트와 같은 황 함유 복합물뿐만 아니라 암모늄 복합체 형태인 가용성 은 화합물을 사용하는 것이 종래 기술에서 통상적인 방법이다.

[0003] 종래 기술에서 공지되는 이러한 전해질 조성물은 추가적인 복합화제(complexing agents) 또는 안정화제의 첨가 없이는 보통 불안정하기 때문에, 과량의 복합화제를 사용해서, 이러한 전해질 조성물이 고 농도의 시아나이드, 황 함유 복합화제 또는 암모늄을 함유하는 것이 통상적인 방법이다.

[0004] 이렇게 생성된 전해질 조성물은 폭넓은 응용 범위에서 사용될 수 있다. 시아나이드계 조성물은 안정하지만, 독성이 있어서 환경적으로 유해하다. 나머지 것들은 잠재적인 위험은 낮지만, 불안정한 것은 동일한 경향이 있다. 이들의 잠재적인 위험이 시아나이드계 조성물과 비교해서 확연히 낮지만, 전해질 조성물에 함유되는 이러한 물질은 이러한 전해질 조성물을 취급하는 사람들에게 위험할 수 있는 알레르기를 일으키는 잠재성을 보유한다는 측면에서 무시할 수 없는 환경적 관련성을 가진다.

[0005] 잠재적인 생태학적 위험에 따라, 이러한 전해질 조성물의 사용은 사용 후 전해질 조성물의 리컨디셔닝(reconditioning) 또는 제거에 매우 높은 비용이 들도록 한다. 이것은 당해 기술에서 공지되는 전해질 조성물의 상당한 단점이 된다.

[0006] 상기와 같은 관점에서, 우수한 응용 특성을 나타내고, 시아나이드 함유 전해질 조성물이되, 완전히 또는 적어도 환경적으로 유해한 화합물이 거의 없는 조성물을 제공하는데 긴 시간이 걸렸다.

[0007] 예컨대, 문서 DE 199 28 47 A1은 귀금속 및 단백질 아미노산의 수용성 화합물의 형태 또는 이의 염, 또는 설폰산 화합물의 형태로 사용하는 합금이 가능한 금속을 함유하고, 환경적으로 친화적이거나 유해한 물질이 없는, 귀금속 및 귀금속 합금의 갈바닉 침착용 수성 전해질 조성물을 기술한다. DE 199 28 47 A1에 따라 전해질 조성물을 안정화시키고, 복합체를 형성하기 위해 이 조성물은 수용성 니트로 화합물을 포함한다. 예컨대, 이 화합물은 3-니트로프탈산, 4-니트로프탈산 또는 m-니트로벤젠 설폰산일 수 있다. 전해질 조성물의 추가적인 안정화를 위해 이 조성물은 니코틴산 또는 숙신산과 같은 유기산을 포함할 수 있다.

[0008] 문서 US 4,126,524에서, 은 또는 은 합금 침착용 시아나이드가 없는 전해질 조성물은 유기 디카본산의 이미드 형태인 은을 함유하는 것으로 공지된다. 예컨대, 수용성 은 염의 피롤이드 이온과의 반응 생성물은 이에 해당하는 전해질 조성물에 은 급원으로 작용할 수 있다. 더욱이, 은은 숙신이미드 또는 말레이미드의 형태로 사용될 수 있다. 또한, 미국 특허번호 4,246,077은 은 및 은 합금층 침착을 위한 전해질 조성물의 은 급원으로 피롤이딘디온의 형태인 은의 사용을 기술한다.

[0009] 미국 특허 5,601,696은 은 또는 은 합금층의 기재 위 침착용 전해질 조성물의 복합화제로 하이단토인의 사용을

기술한다. 여기서, 1-메틸하이단토인, 1,3-디메틸하이단토인, 5,5-디메틸하이단토인, 1-메탄올-5,5-디메틸하이단토인 또는 5,5-디페닐하이단토인이 예컨대 복합화제로 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 전해질 조성물로 거울처럼 빛나는(mirror-shining) 은 및 은 합금층을 침착하는 것은 불가능하다. 그러나, 이러한 특성은 특히 장식성 표면 코팅 분야에서 요구된다.

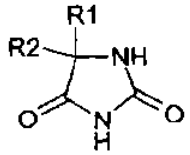
[0010] WO 2005/083156은 거울처럼 빛나는 은 또는 은 합금층 침착용 하이단토인 함유 전해질 조성물을 기술한다. 그러나, 이 전해질 조성물은 예컨대, 2,2'-비피리딘과 같은 환경적으로 유해한 다른 화합물을 함유한다. 2,2'-비피리딘은 소장내 단백질의 소화시 중요한 역할을 하는 카르복시펩티다아제의 억제를 초래할 수 있고, 독성 화합물군으로 분류되며, 이 화합물의 취급시에는 최대한의 주의가 요구된다.

발명의 상세한 설명

[0011] 종래 기술의 관점에서, 본 발명의 목적은 크랙(crack)이 없고, 연성인 은 또는 은 합금층을 침착하는 것이 가능하고, 유해하지 않은 화합물인, 시아나이드가 없는 개선된 전해질 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 추가로 본 발명에 따른 전해질 조성물을 이용해서 이러한 층을 침착하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 전해질 조성물과 관련한 목적은 하나 이상의 은 이온 급원, 설폰산 및/또는 설폰산 유도체, 습윤제뿐 아니라 하기 화학식을 보유하는 하이단토인을 함유하는, 은 또는 은 합금층을 기재 위에 침착하기 위한 시아나이드가 없는 전해질 조성물로 해결된다.

화학식 I

[0013] 

[0014] (화학식 I에서, R_1 및 R_2는 독립적으로 H, 1개 내지 5개의 탄소 원자수를 보유하는 알킬기 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기일 수 있다)

[0015] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 설폰산 및/또는 설폰산 유도체를 50 g/l 내지 500 g/l, 바람직하게는 100 g/l 내지 300 g/l, 보다 바람직하게는 130 g/l 내지 200 g/l의 농도로 함유한다. 바람직하게, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 포타슘 메탄 설포네이트를 함유한다.

[0016] 포타슘 메탄 설포네이트에 추가로 예컨대, 소듐 메탄 설포네이트와 같은 다른 메탄 설포네이트가 적합하되, 설페이트 및 다른 화합물도 본 발명에 따른 전해질 조성물용 전도성 염으로 적합한다.

[0017] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 10 내지 50 g/l, 바람직하게는 20 내지 40 g/l, 보다 바람직하게는 25 내지 35 g/l의 은 농도를 보유할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 은 이온 급원으로 하나 이상의 설폰산 은 염을 함유한다.

[0019] 상기에 추가로, 추가적인 은 이온 급원으로, 은 옥사이드, 은 니트레이트 및 은 설페이트로 구성된 그룹 중에서 선택된 무기 은 염이 전해질 조성물에 함유될 수 있다.

[0020] 은 합금층의 침착을 위한 본 발명의 전해질 조성물은 금속 이온 합금용으로 이에 상응하는 급원을 함유할 수 있다. 바람직하게, 이에 상응하는 합금 금속은 이의 설폰산 염, 옥사이드, 니트레이트 또는 설페이트의 형태로 사용된다.

[0021] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 습윤제로 예컨대, 나프탈린 설폰산, 중축합물(polycondensate) 및/또는 설포프로필화된 폴리알콕시화 나프톨을 함유할 수 있다. 또한, 전해질 조성물은 추가적인 습윤제 또는 계면활성제를 함유할 수 있다.

[0022] 상기에 추가로, 알칼리 브로마이드가 침착 결과를 개선하기 위해 전해질 조성물에 첨가될 수 있다. 포타슘 브로마이드의 첨가가 특히 적합한 것으로 판명되었다. 특히, 알칼리 브로마이드, 포타슘 브로마이드의 첨가는 기재 표면 위에 은 층이 균일하게 침착되게 한다. 탁층(dull layer)의 침착시 특히, 포타슘 브로마이드의 첨가로 침착된 층이 균일하고 탁화 효과(dull effect)를 수득한다. 더욱이, 색과 관련해서 보다 균일한 침착 결과는 예컨대, 포타슘 브로마이드와 같은 알칼리 브로마이드의 첨가로 수득된다. 본 발명에 따른, 50 내지 500 mg/l, 바람

직하게는 100 내지 200 mg/l의 알칼리 브로마이드가 상기 기술된 개선된 침착 결과를 수득하기 위해 제공될 수 있다. 그러므로, 침착층은 내부 응력이 거의 없고, 매우 우수한 납땜 특성을 나타낸다.

[0023] 일 양태에서, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 티오설페이트를 함유한다. 바람직하게, 이러한 양태에서 전해질 조성물은 알칼리 티오설페이트, 보다 바람직하게는 소듐 티오설페이트를 함유한다. 티오설페이트는 전해질 조성물에 50 mg/l 내지 500 mg/l, 바람직하게는 100 mg/l 내지 200 mg/l의 농도로 함유된다. 티오설페이트는 침착되는 은의 복합체 생성제로 작용하지 않고, 메팅제(metting agent)로 작용한다. 이러한 전해질 조성물로부터 침착된 은 층은 균일하게 탁하고, 거의 내부 응력이 없다. 이 은 층은 추가적으로 탁월한 납땜 특성을 나타낸다.

[0024] 추가적인 양태에서, 전해질 조성물은 알칼리 브로마이드 및 티오설페이트를 함유한다. 전해질 조성물내 알칼리 브로마이드 및 티오설페이트의 총 농도는 50 mg/l 내지 500 mg/l이고, 바람직하게는 100 mg/l 내지 200 mg/l이다. 또한, 이러한 전해질 조성물로 침착된 층은 탁하고, 응력이 거의 없으며, 매우 우수한 납땜 특성을 나타낸다.

[0025] 본 발명에 따른 전해질 조성물의 pH 값은 pH 8 내지 pH 14, 바람직하게는 pH 9.0 내지 pH 12.5이고, 보다 바람직하게는 pH 9.5 내지 pH 12.0이다.

[0026] 방법과 관련된 문제는 코팅되는 기재를 0.1 내지 2 A/dm^2, 바람직하게는 0.3 내지 1.5 A/dm^2의 전류 밀도에서 본 발명에 따른 전해질 조성물과 접촉해서 은 또는 은 합금층을 기재 위에 침착하는 방법으로 해결된다.

[0027] 본 발명에 따른 시아나이드가 없는 전해질 조성물은 현재까지 시아나이드가 없은 은 침착 전해물에 대해 공지되지 않는 한, 안정성을 나타내고, 이는 시아나이드계 수조의 안정성과 비슷하다.

[0028] 그래서, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 100 Ah/L 이상의 수조 안정성을 나타낸다. 결과적으로, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 일 년 이상의 수명을 보유하는 은 침착 수조에서 사용될 수 있고, 종래 기술에서 공지되는 시아나이드가 없는 전해질 조성물과 비교해서 비용 및 환경 오염과 관련해서 상당한 이점을 제공한다.

[0029] 본 발명에 따른 전해질 조성물 및 방법으로, 반짝이고 연성인 은 또는 은 합금 층의 침착이 넓은 응용 범위에서 가능하다. 이 층은 본 발명에 따른 전해질 조성물을 사용해서 예컨대, 보석, 전자 또는 자동차 산업의 용도로 침착될 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 방법 및 전해질 조성물은 특히 금 도금, 니켈 도금, 추가로 수조에서 금속 분해 경향성을 나타내지 않는 금속 시트와 같은 적합한 기재 위에 도포될 수 있다.

실 시 예

[0031] 금으로 도금된 황동 시트를 0.5 A/dm^2의 전류 밀도에서 15분동안 하기 조성물을 보유하는 전해질 조성물과 접촉시켰다:

[0032] - 은 메탄 설포네이트로서의 30 g/l의 Ag (Ag-MSA)

[0033] - 150 g/l의 포타슘 메탄 설포네이트

[0034] - 80 g/l의 5,5-디메틸하이단토인

[0035] - 15 g/l의 나프탈린 설폰산 포름알데히드 중축합물

[0036] - 포타슘 염으로 2.5 g/l의 설포프로필화 폴리알콕시화된 나프톨

[0037] 5 ㎛의 균일하고 반짝이는 은 층이 침전되었다.

[0038] 실시예 2:

[0039] 금으로 도금된 황동 시트를 0.5 A/dm^2의 전류 밀도에서 15분동안 하기 조성물을 보유하는 전해질 조성물과 접촉시켰다:

[0040] - 은 메탄 설포네이트로서의 35 g/l의 Ag (Ag-MSA)

[0041] - 150 g/l의 포타슘 메탄 설포네이트

[0042] - 120 g/l의 5,5-디메틸하이단토인

[0043] - 20 g/l의 나프탈린 설폰산 포름알데히드 중축합물

[0044] - 150 mg/l의 포타슘 브로마이드

[0045] 3 ㎛의 균일하고 반짝이는 은 층이 침전되었다. 이 층은 응력이 없고 우수한 납땜 특성을 나타냈다.

[0046] 실시예 3:

[0047] 금으로 도금된 황동 시트를 0.5 A/dm^2의 전류 밀도에서 15분동안 하기 조성물을 보유하는 전해질 조성물과 접촉시켰다:

[0048] - 은 메탄 설포네이트로서의 35 g/l의 Ag (Ag-MSA)

[0049] - 150 g/l의 포타슘 메탄 설포네이트

[0050] - 120 g/l의 5,5-디메틸하이단토인

[0051] - 20 g/l의 나프탈린 설폰산 포름알데히드 중축합물

[0052] - 150 mg/l의 소듐 티오설페이트

[0053] 3 ㎛의 균일하고 반짝이는 은 층이 침전되었다. 이 층은 응력이 없고 우수한 납땜 특성을 나타냈다.

[0054] 실시예 4:

[0055] 금으로 도금된 황동 시트를 0.5 A/dm^2의 전류 밀도에서 15분동안 하기 조성물을 보유하는 전해질 조성물과 접촉시켰다:

[0056] - 은 메탄 설포네이트로서의 35 g/l의 Ag(Ag-MSA)

[0057] - 150 g/l의 포타슘 메탄 설포네이트

[0058] - 120 g/l의 5,5-디메틸하이단토인

[0059] - 20 g/l의 나프탈린 설폰산 포름알데히드 중축합물

[0060] - 75 mg/l의 포타슘 브로마이드

[0061] - 75 mg/l의 소듐 티오설페이트

[0062] 3 ㎛의 균일하고 반짝이는 은 층이 침전되었다. 이 층은 응력이 없고 우수한 납땜 특성을 나타냈다.