
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104883**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Samenstelling en werkwijze voor het met hoge snelheid elektrolytisch afzetten van zilver.**
- ⑤1 Int.Cl³: C25D 3/46.
- ⑦1 Aanvrager: Hooker Chemicals & Plastics Corp. te Warren, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8104883.
- ②2 Ingediend 28 oktober 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 10 november 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 205803 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Samenstelling en werkwijze voor het met hoge snelheid elektrolytisch afzetten van zilver.

Hoewel de elektrolytische afzetting van zilver uit diverse galvaniseerbaden in de techniek is beschreven bestaat er nog steeds een behoefte aan baden waarmee men in staat is op effectieve wijze met hoge snelheid elektrolytisch een glanzende zilverlaag
5 aan te brengen.

De uitvinding heeft nu betrekking op nieuwe en verbeterde elektrolytische galvaniseerbaden, waarbij gebruik wordt gemaakt van een alkalimetaalzilvercyanide als de zilverleverancier voor het elektrolytisch met hoge snelheid neerslaan van zilver. Meer in
10 het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op bepaalde elektrolytische galvaniseerbaden waarin spiegelglanzende zilverbekledingen tot stand worden gebracht bij stroomdichtheden tot aan 500 ASD (A/dm^2).

Zoals bekend worden zilvercyanidegalvaniseerbaden reeds vele jaren toegepast. Men heeft getracht niet-cyanidebaden of
15 baden met een laag cyanidegehalte voor het elektrolytisch neerslaan van zilver te ontwikkelen. Zie bij voorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 4.155.817 en 4.024.031: het laatste octrooischrift is gericht op een elektrolytisch galvaniseerbad met een laag zilvergehalte, dat in wezen bij een neutrale pH en nagenoeg zonder vrije
20 cyaniden werkt.

Het eerstgenoemde Amerikaanse octrooischrift bevat eveneens een gedetailleerde beschrijving van de zilverplatering: en wanneer men dit tezamen beschouwt met de in dit octrooischrift alsmede in het tweede Amerikaanse octrooischrift aangehaalde stand van de
25 techniek, heeft men een uitstekende achtergrond wat betreft de historie van de zilverplateringstechniek alsmede de vele pogingen die zijn gedaan voor het ontwikkelen van verbeterde elektrolytische bekledingsbaden met het doel diverse commerciële voordelen te verkrijgen, zoals hoge bekledingssnelheid en een hoge kwaliteit van
30 glanzende zilverafzettingen.

Het eerste Amerikaanse octrooischrift beschrijft inter alia de toepassing van een divalent (-2) seleniumcomplex tezamen met een elektrolytbad met een vrij cyanidegehalte van minder dan 1,5 kg/l.

De toepassing van alkalimetaalseleniumverbindingen als glansmiddelen wordt tevens beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.163.179 en 4.121.982. In eerstgenoemd Amerikaanse octrooischrift wordt inter alia beschreven dat de toepassing van een seleniet van een
5 alkalimetaal tezamen met alkalimetaalcyaniden en nitraten leidt tot de vorming van een met hoge snelheid afgezette glanzende zilverlaag vanwege de aanwezigheid van nitraat (100-150 g/l) en kaliumseleniet (tot aan 1,0 g/l). In het eerstgenoemde Amerikaanse octrooischrift wordt verder vermeld dat de aanwezigheid van nitraten
10 de mogelijkheid biedt te plateren tot aan 10 ASD en dat zonder de nitraten deze stroomdichtheid niet kon worden bereikt.

Een ander voor de onderhavige doeleinden relevant octrooischrift is het Amerikaanse octrooischrift 2.735.808, dat leert dat de toepassing van een glycerolcomplex en kaliumcyanide nood-
15 zakelijk is om helderglanzende zilverafzettingen uit een elektrolytische bekledingsbad, dat tartraat-vrij is, te verkrijgen. In dit Amerikaanse octrooischrift wordt vermeld dat de bij toepassing van het glycerolcomplex van antimoon tartraat-vrij moeten zijn.

In het Amerikaanse octrooischrift 2.777.810 wordt verder
20 beschreven dat divalente (-2) seleniumverbindingen in aanwezigheid van antimoonverbindingen en vrij cyanide glanzende afzettingen geven tot aan 10 ASD.

Er dient verder te worden vermeld dat wanneer divalente of tetravalente seleniumverbindingen worden toegepast, hetzij onafhanke-
25 lijk of in combinatie met antimoon, zij niet over het gehele stroomgebied, d.w.z. van 20-500 ASD glanzende afzettingen geven.

De uitvinding heeft nu betrekking op een bepaald elektrolytisch bekledingsbad voor het vormen van spiegelheldere zilverlagen. Meer in het bijzonder worden selenium, of combinaties van selenium
30 en antimoon, als toevoegsels toegevoegd. De seleniumcomponent kan elke bad-oplosbare seleniumverbinding zijn waarin het selenium trivalent is, d.w.z. een valentie van 3 heeft, en waarin de met het trivalente selenium geassocieerde anionen en/of kationen geen nadelig effect hebben op hetzij het bad of de gevormde elektrolytisch zilver-
35 laag. In het algemeen wordt deze toegevoegd als hetzij seleenzuur, of als een alkalimetaal- of ammoniumseleniet. Analoog kan de antimoonverbinding elke bad-oplosbare verbinding of complex van antimoon

zijn waarin de met antimoon geassocieerd anionen en/of kationen geen nadelig effect hebben op hetzij het bad of de gevormde elektrolytische zilverlaag. Het is gewenst dat de antimooncomponent wordt toegepast in de vorm van zijn complex met een alkalimetaalzout
5 van carbonzuur. Wanneer selenium of zowel antimoon als selenium aanwezig zijn ontstaat een spiegelheldere zilverbekleding.

De zilverleverancier is een alkalimetaal- of ammonium- of aminezilvercyanide. Andere essentiële componenten zijn boorzuur en/of citroenzuur, of de alkalimetaal- of ammoniumzouten van dergelijke zuren. Bij voorkeur worden bij behandelingen bij stroomdichtheden boven ongeveer 50 ASD zowel boorzuur als citroenzuur toegepast: met de meeste voorkeur worden de zuren toegepast in de vorm van hun alkalimetaalzouten.

In het algemeen is het elektrolytische bekledingsbad
15 nagenoeg vrij van vrij cyanide. Het wordt zodanig samengesteld dat het een pH heeft van ongeveer 7,0 tot ongeveer 9,0: terwijl de uitvoering plaats vindt binnen een temperatuurgebied van ongeveer 20 tot ongeveer 80°C en bij een hoge stroomdichtheid van tot aan ongeveer 500 ASD.

20 Het zilver is in het bad aanwezig in een hoeveelheid die ten minste voldoende is om een gladde elektrolytische zilverbekleding op het substraat te leveren. Het citraat en boraat zijn aanwezig in hoeveelheden die tenminste voldoende zijn, hetzij afzonderlijk of in combinatie, om het bad te bufferen en dit binnen
25 het gewenste pH-gebied te houden. Het selenium of selenium en antimoon zijn aanwezig in hoeveelheden die tenminste voldoende zijn om een glanzende elektrolytische zilverbekleding te leveren.

Als eerder vermeld is het een hoofddoel van de uitvinding te voorzien in een elektrolytisch bekledingsbad, dat bruikbaar is
30 tot aan 500 ASD waarbij met hoge snelheid spiegelende zilverlagen op diverse substraten of werkstukken, zoals koperlegeringen, nikkellegeringen en dergelijke, worden gevormd.

De zilverleverancier in het bad is een alkalimetaal- of ammoniumzilvercyanide. Hoewel ammonium-, kalium-, natrium- en lithium-
35 zilvercyaniden kunnen worden toegepast heeft kaliumzilvercyanide de voorkeur. Voor de meeste doeleinden van de uitvinding, wanneer de toepassing van een alkalimetaal wordt voorgeschreven, heeft

kalium bijzondere voorkeur, heeft tenzij anders aangegeven.

De hoeveelheid uit het kaliumzilvercyanide afgeleid zilver zal variëren van ongeveer 20 tot 120 g/l, en is bij voorkeur ongeveer 30-100 g/l.

- 5 Het citroenzuur of het alkalimetaal- of ammoniumzout daarvan, bij voorkeur kaliumcitraat, wordt toegepast in hoeveelheden die variëren van ongeveer 50 tot 200 g/l, en deze hoeveelheid is bij voorkeur 75-140 g/l.

- Het boorzuur of het alkalimetaal- of ammoniumzout daarvan,
10 dat voor behandelingen bij stroomdichtheden boven ongeveer 50 ASD wordt toegepast, zal niet in plaats van het citroenzuur of het alkalimetaalzout maar in samenhang met het citroenzuur, worden toegepast in hoeveelheden die variëren van ongeveer 10 tot 50 g/l, bij voorkeur een hoeveelheid van 20-40 g/l. De voorkeursboorzuur-
15 component zal eveneens het kaliummetaalzout zijn, nl. kaliumboraat.

- Het is gewenst dat de seleniumcomponent seleenzuur (H_2SeO_3) of een alkalimetaal- of ammoniumseleniumzout daarvan is, waarin de valentie 3 is (d.w.z. trivalent) in plaats van divalent als in de stand van de techniek als boven vermeld voorgeschreven.
20 De seleniumcomponent wordt in het bad toegepast in een hoeveelheid die ongeveer 2,0-5 g/l bedraagt; bij voorkeur is de hoeveelheid ongeveer 2,5-5 g/l.

- Voor de vorming van het alkalimetaalzout behoeft het seleenzuur alleen te worden geneutraliseerd met een alkalimetaalmateriaal,
25 zoals het hydroxyde. Aldus kan bij voorbeeld kaliumhydroxyde gemakkelijk worden toegepast ter neutralisering van het seleenzuur. Gebaseerd op alleen het seleniummetaal zal het bad 1-3 g/l en bij voorkeur 1,5-3 g/l bevatten.

- Voor bepaalde doeleinden van de uitvinding wordt tevens een
30 antimooncomponent in het bad toegepast om de afzetting van spiegelende zilverlagen te garanderen. Bij voorkeur wordt het antimoon toegepast in de vorm van een alkalimetaalcarbonzuurcomplex en met de meeste voorkeur als kaliumantimoon-tartraat. Andere complexen die in de uitvinding kunnen worden toegepast omvatten het antimoonkalium-
35 glyceraat, antimoonoxyde opgelost in andere carbonzuren en dergelijke. De hoeveelheid in het bad toegepast antimoonmetaal zal variëren van ongeveer 0,5 tot 2,5 g/l, en is bij voorkeur 1,0-1,5 g/l.

Het is een belangrijk facet van de uitvinding dat het verkregen bekledingsbad nagenoeg vrij is van vrij cyanide, hetgeen een ander onderscheid is van de uitvinding met de bekende baden. Onder nagenoeg vrij van cyanide wordt bedoeld een cyanide-ionengehalte van minder dan ongeveer 1,5 g/l, en bij voorkeur minder dan ongeveer 0,25 g/l. Verder is het bad tevens vrij van nitraat-ionen.

Een van de voorkeursbadsamenstellingen van de uitvinding wordt hierna aangegeven:

<u>10 Component</u>	<u>Concentratie g/l</u>
Zilver als kaliumzilvercyanide	30-100
Kaliumcitraat	75-140
Kaliumboraat	20-40
H ₂ SeO ₃ (geneutraliseerd met KOH)	2-5
15 Antimoon (als kaliumantimoonantarsaat)	1-1,5

De pH van het bad kan variëren van ongeveer 7,0 tot 9,0 en is bij voorkeur 7,5-8,5; daarbij wordt de temperatuur binnen het gebied van 20-80°C gehouden en is deze bij voorkeur ongeveer 40-70°C. Als boven beschreven kan de stroomdichtheid betrekkelijk hoog zijn, d.w.z. tot aan 500 ASD. Hoewel de toegepaste stroomdichtheid bij de vorming van spiegelheldere zilverafzettingen een lage waarde van 10 ASD kan bereiken zullen de dichtheden bij voorkeur variëren van ongeveer 20-500 ASD (d.w.z. ca. 200-5000 ASF).

De uitvinding wordt nu verder toegelicht aan de hand van de volgende illustratieve uitvoeringsvormen.

Voorbeeld I

Een elektrolytisch bad werd bereid met de volgende samenstelling:

zilver als kaliumzilvercyanide	- 60 g/l
30 kaliumcitraat	- 100 g/l
boorzuur	- 30 g/l
selenium als seleenzuur	- 2,0 g/l

Deze elektrolyt gaf bij 70°C spiegelheldere bekledingen bij selectieve platering bij stroomdichtheden tussen 100 en 400 ASD op koperlegeringen. De pH van het bad was 8.

Voorbeeld II

Dezelfde samenstelling als in voorbeeld I werd bij 50°C toegepast voor het selectief afzetten van spiegelheldere bekledingen tussen 40 en 150 ASD.

5 Voorbeeld III

Dezelfde samenstelling als in voorbeeld I werd bij 30°C toegepast, waarbij selectief spiegelheldere bekledingen tussen 20 en 40 ASD werden afgezet.

Voorbeeld IV

- 10 De procedure van voorbeeld III werd herhaald met uitzondering dat het kaliumcitraat uit het bad werd weggelaten; analoge resultaten werden verkregen.

Voorbeeld V

- 15 De procedure van voorbeeld III werd herhaald met uitzondering dat het boorzuur uit het bad werd weggelaten; analoge resultaten werden verkregen.

Voorbeeld VI

Er werd een elektrolytisch bad bereid met de volgende samenstelling:

20	zilver als kaliumzilvercyanide	- 80 g/l
	kaliumcitraat	- 75 g/l
	boorzuur	- 20 g/l
	selenium als seleenzuur	- 2,0 g/l
	antimoon als kaliumantimoontartraat	- 1,5 g/l

- 25 Deze elektrolyt gaf bij toepassing bij 60°C een selectieve afzetting van heldere spiegelende zilverlagen bij 100-500 ASD.

De voornoemde gegevens demonstreren dat de elektrolytische baden van de uitvinding uitstekende zilverbekledingen geven.

- Bij vergelijking werd gevonden dat wanneer het seleenzuur of het
30 zout volgens de illustratieve uitvoeringsvorm werd vervangen door een selenide (waarin het selenium divalent is) of een selenaat (waarin het selenium tetravalent is) de aldus gevormde elektrolyten geen spiegelheldere of glanzende zilverafzettingen gaven bij selectieve platering bij een stroomdichtheid van meer dan 50 ASD.

CONCLUSIES

1. Waterig, stabiel elektrolytisch bekledingsbad geschikt voor het met hoge snelheid vormen van spiegelende zilverbekledingen bij hoge stroomdichtheden tot aan ongeveer 500 ASD, met het kenmerk, dat het genoemde bad nagenoeg vrij is van vrij cyanide en de
5 volgende componenten omvat:
 - a. een alkalimetaal; ammonium- of aminezilvercyanide;
 - b. een component gekozen uit citroenzuur, boorzuur, alkalimetaalzouten van citroenzuur of boorzuur, ammoniumzouten van citroenzuur of boorzuur en mengsels daarvan;
- 10 en
 - c. een badoplosbare seleniumverbinding waarin het selenium een valentie van 3 heeft.
2. Bad volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de selenium-component wordt gekozen uit seleenzuur en de alkalimetaal- en
15 ammoniumzouten van seleenzuur.
3. Bad volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het bad tevens een bad-oplosbare verbinding of een complex van antimoon bevat.
4. Bad volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het bad
20 tevens antimoon in de vorm van een alkalimetaalcarbonzuurcomplex daarvan bevat.
5. Bad volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het bad kaliumzilvercyanide bevat.
6. Bad volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het bad
25 zowel alkalimetaalcitraat als -boraat bevat.
7. Bad volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het bad kaliumcitraat en kaliumboraat bevat.
8. Bad volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de selenium-component seleenzuur is.
- 30 9. Bad volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de selenium-component een alkalimetaalseleniet is.
10. Bad volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het antimoon aanwezig is in de vorm van een kaliumcarbonzuurzoutcomplex.
11. Bad volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het antimoon-
35 complex kaliumantimoontartraat is.

12. Bad volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze een pH van ongeveer 7,0-9,0 heeft.

13. Werkwijze voor het elektrolytisch bekleden van glanzend zilver op een substraat, met het kenmerk, dat tussen een kathode
5 en een anode via een galvaniseerbad een elektrische stroom wordt gevoerd als gedefinieerd in één van de conclusies 1-12, bij een stroomdichtheid van ongeveer 20-500 ASD gedurende een voldoende tijdsperiode om de gewenste dikte van het zilver neer te slaan.