



(11) **EP 1 918 426 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.05.2008 Patentblatt 2008/19

(51) Int Cl.:
C25D 3/46 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06021174.5**

(22) Anmeldetag: **09.10.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **Enthone, Inc.
West Haven, CT 06516 (US)**

(72) Erfinder:
• **Schäfer, Stefan
DE-42651 Solingen (DE)**
• **Richardson, Thomas
Killingworth, CT 06419 (US)**

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring
Intellectual Property
Am Seestern 8
40547 Düsseldorf (DE)**

(54) **Cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung und Verfahren zur Abscheidung von Silber- oder Silberlegierungsschichten auf Substraten**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten unter Verwendung der erfindungsgemäßen cyanidfreien Elektrolytzusammensetzung. Die erfindungsgemäße Elektroly-

tzusammensetzung weist wenigstens eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoin auf. Die aus einer solchen Elektrolytzusammensetzung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens abgeschiedenen Silber- oder Silberlegierungsschichten sind glänzend und duktil.

EP 1 918 426 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten unter Verwendung der erfindungsgemäßen cyanidfreien Elektrolytzusammensetzung.

[0002] Galvanische Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber- oder Silberlegierungsschichten sind sowohl für die Anwendung im Bereich dekorativer Oberflächen als auch im technischen Bereich bekannt. Hierbei ist es im Stand der Technik üblich, lösliche Silberverbindungen, meistens in Form von Cyanidverbindungen wie beispielsweise Kaliumsilbercyanid oder in Form von schwefelhaltigen Komplexen wie Sulfid-, Thiosulfat- oder Thiocyanat- sowie Ammoniumkomplexe einzusetzen.

[0003] Da solche aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolytzusammensetzungen in der Regel ohne Zusatz weiterer Komplexierungs- oder Stabilisierungsmittel instabil sind, ist es üblich, die Komplexbildnerkomponenten im Überschuß einzusetzen, so daß solche Elektrolytzusammensetzungen oftmals sehr hohe Cyanid-, schwefelhaltige Komplexbildner oder Ammoniumkonzentrationen aufweisen.

[0004] Die so hergestellten Elektrolytzusammensetzungen zeichnen sich durch einen großen Anwendungsbereich aus. Cyanidische Zusammensetzungen sind stabil aber toxisch und damit unter Umweltgesichtspunkten bedenklich. Die übrigen genannten weisen ein geringeres Gefährdungspotential auf, neigen aber zur Instabilität. Trotz des deutlich geringeren Gefährdungspotentials gegenüber Cyaniden zeigen die in solchen Elektrolytzusammensetzungen enthaltenen eine nicht zu vernachlässigende Umweltrelevanz und können aufgrund ihres allergenen Potentials eine Gefährdung der mit diesen Elektrolytzusammensetzungen arbeitenden Personen darstellen.

[0005] Der Einsatz solcher Elektrolytzusammensetzungen führt, bedingt durch das ökologische Gefährdungspotential der eingesetzten Verbindungen, zu sehr hohen Kosten bei der Aufarbeitung oder Entsorgung verbrauchter Elektrolytzusammensetzungen. Dies stellt einen deutlichen ökonomischen Nachteil dieser aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolytzusammensetzungen dar.

[0006] Dies berücksichtigend ist es seit längerem die Intention, Elektrolytzusammensetzungen bereitzustellen, welche über die guten Anwendungseigenschaften und Beschichtungsergebnisse cyanidhaltiger Elektrolytzusammensetzungen verfügen, jedoch gänzlich oder zumindest weitestgehend frei von umweltgefährdenden Verbindungen sind.

[0007] So offenbart beispielsweise DE 199 28 47 A1 eine schadstoffarme bis schadstofffreie wässrige Elektrolytzusammensetzung zur galvanischen Abscheidung

von Edelmetallen und Edelmetall-Legierungen, welche das abzuscheidende Edelmetall und die gegebenenfalls einzusetzenden Legierungsmetalle in Form wasserlöslicher Verbindungen von Eiweißaminosäuren oder deren Salze oder in Form von Sulfonsäureverbindungen aufweisen. Zur Stabilisierung und Komplexierung der Elektrolytzusammensetzungen gemäß der DE 199 28 47 A1 weisen diese wasserlösliche Nitroverbindungen auf. Diese können beispielsweise 3-Nitrophthalsäure, 4-Nitrophthalsäure oder m-Nitrobenzolsulfonsäure sein. Zur weiteren Stabilisierung der Elektrolytzusammensetzungen können diese organische Säuren wie Nikotinsäure oder Bernsteinsäure aufweisen.

[0008] Aus der US 4,126,524 A1 sind cyanidfreie Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber oder Silberlegierungen bekannt, welche Silber in Form von Imiden organischer Dicarbonsäuren aufweisen. So können beispielsweise die Reaktionsprodukte von wasserlöslichen Silbersalzen mit Pyrrolidindionen als Silberquellen in entsprechenden Elektrolytzusammensetzungen dienen. Darüber hinaus kann Silber in Form von Succinimiden oder Maleimiden eingesetzt werden.

[0009] Auch US-Patent Nr. 4,246,077 offenbart die Verwendung von Silber in Form von Pyrrolidindionen als Silberquelle in entsprechenden Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber- oder Silberlegierungsschichten.

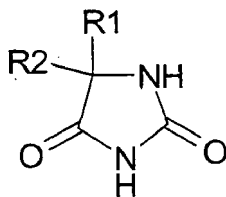
[0010] Das US-Patent 5,601,696 offenbart den Einsatz von Hydantoin als Komplexbildungsreagenz in Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber oder Silberlegierungsschichten auf Substraten. Hierbei können beispielsweise 1-Methylhydantoin, 1,3-Dimethylhydantoin, 5,5-Dimethylhydantoin, 1-Methanol-5,5-dimethylhydantoin oder auch 5,5-Diphenylhydantoin als Komplexbildungsreagenzien eingesetzt werden. Eine Abscheidung spiegelglänzender Silber- oder Silberlegierungsschichten aus solchen Elektrolytzusammensetzungen ist jedoch nicht möglich. Dies jedoch ist insbesondere im Bereich der dekorativen Oberflächenbeschichtungen gewünscht.

[0011] WO 2005/083156 offenbart eine hydantoinhaltige Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung auch spiegelglänzender Silber- oder Silberlegierungsschichten. Jedoch weisen diese Elektrolytzusammensetzungen andere umweltbedenkliche Verbindungen wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin. 2,2'-Bipyridin kann zu einer Hemmung der Carboxypeptidasen führen, welche beispielsweise bei der Verdauung von Eiweißen im Dünndarm eine entscheidende Rolle spielen, was die Toxizität dieser Verbindungsklasse begründet und einen äußerst sorgfältigen Umgang mit diesen Verbindungen verlangt.

[0012] Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung bereitzustellen, mit welcher es möglich ist, rißfreie und duktile Silber- oder Silberlegierungsschichten abzuscheiden und welche darüber hinaus frei von gesundheitsgefährdenden Verbindungen ist. Des Weiteren ist es die **Auf-**

gabe der vorliegenden Erfindung, ein entsprechendes Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung bereitzustellen.

[0013] **Gelöst** wird diese Aufgabe hinsichtlich der Elektrolytzusammensetzung durch eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat, welche wenigstens eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoin der allgemeinen Formel



aufweist, wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander ein H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe sein können.

[0014] Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weist die Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure in einer Konzentration zwischen 50 g/l und 500 g/l, bevorzugt zwischen 100 g/l und 300 g/l, noch bevorzugter zwischen 130 g/l und 200 g/l auf. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung Kaliummethansulfonat auf.

[0015] Neben Kaliummethansulfonat eignen sich andere Methansulfonate wie beispielsweise Natriummethansulfonat, aber auch Sulfate und andere als Leitsalz geeignete Verbindungen zum Einsatz in der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung.

[0016] Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung kann eine Silberkonzentration zwischen 10 bis 50 g/l, bevorzugt zwischen 20 und 40 g/l, noch bevorzugter zwischen 25 und 35 g/l aufweisen.

[0017] Als Silberionenquelle weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung wenigstens ein Silbersalz einer Sulfonsäure auf.

[0018] Darüber hinaus können als weitere Silberionenquellen anorganische Silbersalze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silberoxid, Silbernitrat und Silbersulfat in der Elektrolytzusammensetzung enthalten sein.

[0019] Zur Abscheidung von Silberlegierungsschichten kann die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung entsprechende Quellen für Legierungsmetallionen aufweisen. Vorzugsweise werden entsprechende Legierungsmetalle in Form ihrer Sulfonsäuresalze, Oxide, Nitrate oder Sulfate eingesetzt.

[0020] Als Netzmittel kann die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung beispielsweise ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat und/

oder ein sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol aufweisen. Darüber hinaus kann die Elektrolytzusammensetzung weitere Netzmittel oder Oberflächenaktive Substanzen aufweisen.

[0021] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen pH 8 und pH 14, bevorzugt zwischen pH 9,0 und pH 12,5, noch bevorzugter zwischen pH 9,5 und pH 12,0.

[0022] Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat **gelöst**, wobei das zu beschichtende Substrat bei einer eingestellten Stromdichte zwischen 0,1 und 1 A/dm², bevorzugt 0,3 bis 0,8 A/dm² mit der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung kontaktiert wird.

[0023] Mit der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung und dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Abscheidung von glänzenden, duktilen Silber- oder Silberlegierungsschichten in einem breiten Einsatzbereich möglich. So lassen sich beispielsweise Schichten für Anwendungen im Bereich der Schmuck-, Elektronik- oder Automobilindustrie mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung abscheiden.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung sind insbesondere anwendbar für geeignete Substrate wie vergoldete, vernickelte und weitere, nicht zur Sudabscheidung neigende Bleche.

Beispiel

[0025] Ein vergoldetes Messingblech wurde bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 A/dm² für 15 Minuten mit einer Elektrolytzusammensetzung kontaktiert, welche die nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

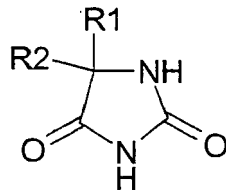
- 30 g/L Ag als Silbermethansulfonat (Ag-MSA)
- 150 g/L Kaliummethansulfonat
- 80 g/L 5,5-Dimethylhydantoin
- 15 g/L Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
- 2,5 g/L sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol, als Kaliumsalz

[0026] Es wurde eine gleichmäßige, glänzende Silberschicht von 5 µm abgeschieden.

Patentansprüche

- 1.** Cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat, wenigstens aufweisend eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein De-

ivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoin der allgemeinen Formel



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander ein H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe sein können.

2. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 1, aufweisend eine Silberionenkonzentration zwischen 10 bis 50 g/l, bevorzugt zwischen 20 und 40 g/l, noch bevorzugter zwischen 25 und 35 g/l. 20
3. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure in einer Konzentration zwischen 50 g/l und 500 g/l, bevorzugt zwischen 100 g/l und 300g/l, noch bevorzugter zwischen 130g/l und 200 g/l aufweist. 25
4. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend einen pH-Wert zwischen pH 8 und pH 14, bevorzugt zwischen pH 9,0 und pH 12,5, noch bevorzugter zwischen pH 9,5 und pH 12,0. 30
5. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend als Silberionenquelle wenigstens ein Silbersalz einer Sulfonsäure. 35
6. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 5, aufweisend als weitere Silberionenquelle ein Silbersalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silberoxid, Silbernitrat und Silbersulfat. 40
7. Verfahren zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat, wobei das zu beschichtende Substrat bei einer eingestellten Stromdichte zwischen 0,1 und 1 A /dm², bevorzugt 0,3 bis 0,8 A/dm² mit einer Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 kontaktiert wird. 45

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 02 1174

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,X	WO 2005/083156 A (TECHNIC [US]; MORRISSEY RONALD J [US]) 9. September 2005 (2005-09-09)	1-4,7	INV. C25D3/46
Y	* Ansprüche 1-4,6-12 * * Beispiele 3,4,9 * * Seite 3, Absätze 1,2 * * Seite 5, Absätze 2,3 *	5,6	
X	JP 11 021693 A (DAIWA KASEI KENKYUSHO; ISHIHARA CHEMICAL CO LTD) 26. Januar 1999 (1999-01-26) Computer Übersetzung: http://dossier1.ipdl.ncipi.go.jp/AIPN/aipn_call_transl.ipdl?N0000=7413&N0120=01&N200I=2&N3001=H11-021693 * Absätze [0021] - [0026], [0029] - [0036], [0050] - [0070]; Anspruch 1; Beispiele b,c *	1-7	
Y	JP 11 302893 A (OKUNO CHEM IND CO) 2. November 1999 (1999-11-02) Computer Übersetzung: http://dossier1.ipdl.ncipi.go.jp/AIPN/aipn_call_transl.ipdl?N0000=7413&N0120=01&N200I=2&N3001=H11-302893 * Absätze [0019], [0025], [0036]; Ansprüche 1,2,9; Tabellen 1,2 *	5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
A	JP 06 330372 A (ELECTROPLATING ENG) 29. November 1994 (1994-11-29) * Zusammenfassung *	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 9. März 2007	Prüfer Gault, Nathalie
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 02 1174

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-03-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005083156 A	09-09-2005	US 2005183961 A1	25-08-2005
JP 11021693 A	26-01-1999	JP 3782869 B2	07-06-2006
JP 11302893 A	02-11-1999	KEINE	
JP 6330372 A	29-11-1994	JP 3224454 B2	29-10-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 1992847 A1 [0007] [0007]
- US 4126524 A1 [0008]
- US 4246077 A [0009]
- US 5601696 A [0010]
- WO 2005083156 A [0011]