



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication:

0 140 832
A2

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **84810428.7**

51 Int. Cl.: **C 25 D 3/62**

22 Date de dépôt: **30.08.84**

30 Priorité: **01.09.83 CH 4812/83**

71 Demandeur: **H. E. Finishing SA, Rue Numa-Droz 93,
CH-2300 La Chaux-de-Fonds Canton de Neuchâtel (CH)**

43 Date de publication de la demande: **08.05.85**
Bulletin 85/19

72 Inventeur: **Emmenegger, Heinz, Rue du Locle 3a,
CH-2300 La Chaux-de-Fonds (Neuchâtel) (CH)**

84 Etats contractants désignés: **CH DE FR GB LI**

74 Mandataire: **Dubois, Jean René et al, BOVARD SA
Ingénieurs-Conseils ACP Optingenstrasse 16,
CH-3000 Berne 25 (CH)**

54 **Bain pour le dépôt électrolytique d'alliage d'or et procédé galvanique utilisant ce bain.**

57 Bain galvanique permettant le dépôt électrolytique d'un alliage or-cuivre-cadmium-zinc, comprenant les complexes cyanurés de ces quatre métaux, un complexant organique capable de complexer les ions cadmium en l'absence de cyanure libre, et un surfactant.

EP 0 140 832 A2

- 1 -

Bain pour le dépôt électrolytique d'alliage d'or et
procédé galvanique utilisant ce bain

La présente invention est relative à un bain d'électrolyse permettant la déposition d'un alliage or-cuivre-cadmium-zinc et à son utilisation en galvanoplastie.

Des bains utilisés pour la déposition électrolytique d'alliages d'or ont déjà fait l'objet de nombreux brevets, en particulier ceux qui permettent le dépôt d'alliages or-cuivre-argent et surtout, or-cuivre-cadmium qui sont les plus utilisés et qui font l'objet des brevets suisses No 403 435, 418 085, 522 740, 540 344, 556 916, 558 836, 590 344, 621 367, 632 533 et 542 934, alors que le brevet US No 4 355 351 protège un bain de déposition d'alliage or-cuivre-zinc. La déposition électrolytique de l'alliage or-cuivre-cadmium-zinc n'a, jusqu'ici, fait l'objet que du brevet US No 3 475 292 qui mentionne l'utilisation d'un bain contenant l'or sous forme de complexe sulfitique et les métaux d'alliage sous forme de complexes polyamino-carboxyliques, en particulier d'EDTA. Ce bain ne contient donc pas de composés cyanurés auxquels il est très sensible. En effet, quelques ppm de ion cyanure suffisent à perturber complètement la déposition de l'alliage et à rendre le dépôt inacceptable. De plus, la durée de vie de ce bain est trop courte pour lui permettre une utilisation industrielle.

- 2 -

La présente invention a comme but de mettre à disposition un bain permettant la déposition d'un alliage or-cuivre-cadmium-zinc à partir des complexes cyanurés de ces quatre métaux et fournissant des dépôts brillants allant du rose au jaune.

L'objet de la présente invention est le bain galvanique défini dans la revendication 1 et le procédé galvanique, utilisant ce bain, selon la revendication 7.

Un tel bain doit contenir les métaux de l'alliage déposé, de préférence dans les limites des concentrations suivantes: de 1 à 20 g/l d'or, de 6 à 70 g/l de cuivre, de 0,1 à 5 g/l de cadmium et de 1 à 50 g/l de zinc. Ces divers métaux doivent être introduits dans le bain sous forme de sels solubles, plus précisément sous forme de complexes cyanurés, mais sans excès de cyanure de potassium ou de sodium, c'est-à-dire sans cyanure libre selon la définition donnée dans le brevet US 2.660.554. De plus, le bain doit contenir de préférence de 1 à 50 g/l de cyanure de cuivre CuCN ou de cyanure de zinc Zn(CN)_2 qui permettent d'éviter la formation de cyanure libre par hydrolyse ou lors de l'électrolyse.

Dans les bains de déposition d'alliage or-cuivre-cadmium qui sont actuellement les plus utilisés pour la déposition d'alliages d'or, les concentrations en cuivre et en cyanure libre jouent un rôle essentiel. En effet, l'expérience montre qu'il est nécessaire de maintenir un rapport assez étroit entre la concentration de ces deux constituants pour obtenir des dépôts corrects. Ainsi, dans les conditions habituelles, à une concentration de 60 g/l de cuivre doit correspondre une concentration de 25 g/l de cyanure de potassium libre, les fluctuations des teneurs en or et cadmium étant moins importantes.

En revanche, dans le bain de déposition de l'alliage or-cuivre-cadmium-zinc qui fait l'objet de la présente invention, ce n'est plus le cuivre, mais le zinc qui joue le rôle principal dans l'équilibre des différents ions en présence, permettant d'obtenir le dépôt souhaité. Beaucoup moins stable que celui de cuivre, le complexe cyanuré de zinc peut jouer le rôle tenu par le cyanure libre dans les bains d'alliage or-cuivre-cadmium. Cela est illustré par le fait connu depuis longtemps, qu'une solution 0,1 N de nitrate d'argent permet de doser le cyanure libre, en présence de complexes cyanurés d'or, d'argent ou de cuivre, alors que le même mode de titration, en présence de complexes cyanurés de zinc ou de cadmium, indique le cyanure total, c'est-à-dire la somme du cyanure lié au métal et du cyanure libre.

Cela signifie que les groupes cyanure liés au zinc ou au cadmium peuvent, dans certaines conditions, être libérés dans le bain selon l'équilibre qui régit les concentrations des différents ions. En ajoutant du cyanure de cuivre ou du cyanure de zinc non complexé en excès, lors de la confection du bain, une partie des groupes cyanure présents dans le complexe cyanuré de zinc quitte celui-ci pour complexer ces cyanures simples, diminuant ainsi la quantité de cyanure lié pouvant être libérée. De ce fait, dans le bain qui fait l'objet de la présente invention, la concentration en cyanure total (lié au zinc et au cadmium) doit être de l'ordre de une à quatre fois la valeur de la concentration en zinc, cette concentration en cyanure lié au zinc étant réglée par la quantité de cyanure de cuivre ou de cyanure de zinc mise en jeu lors de la préparation du bain.

La composition du bain d'alliage or-cuivre-cadmium-zinc, telle qu'elle est décrite ci-dessus, permet dans la pratique de l'électrolyse une beaucoup plus grande marge de concentrations des divers constituants que les formulations de bains d'alliage or-cuivre-cadmium connues jusqu'ici. Ainsi, un bain contenant 4 g/l d'or, 0,8 g/l de cadmium, 35 g/l de cuivre et 10 g/l de zinc présente une teneur en cyanure total de 30 à 40 g/l, ce qui donne un rapport de 1/1 des concentrations cuivre/cyanure total. Il fournit de bons dépôts. Un bain contenant les mêmes teneurs en or, cadmium et cuivre, mais avec 20 g/l de zinc, présente une teneur en cyanure total de 60 à 80 g/l. Il donne également de bons dépôts, bien que le rapport cuivre/cyanure total soit de 1/2. Une telle marge de manoeuvre n'est pas possible avec les bains usuels d'alliage or-cuivre-cadmium.

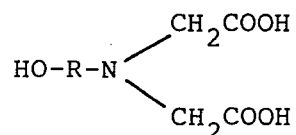
De plus, le bain d'alliage or-cuivre-cadmium-zinc qui fait l'objet de la présente invention permet la déposition d'un alliage correct du point de vue du titre et de la texture, à une vitesse plus grande que celle permise par les bains usuels, soit 1 micron par minute, alors qu'une vitesse de 0,5 micron par minute est considérée généralement comme relativement grande.

Comme complexants, on peut utiliser isolément ou en combinaison, des produits disponibles commercialement qui appartiennent à des classes différentes de composés chimiques, mais dont la molécule contient toujours un ou plusieurs atomes

d'azote liés à des groupements divers, tels que ceux des acides méthyl-phosphoniques ou encore alkyl, carboxy-alkyl, hydroxy-alkyl.

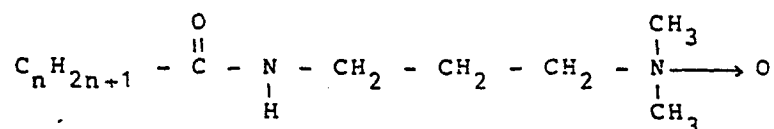
Les acides méthyl-phosphoniques dont la molécule contient un ou plusieurs atomes d'azote qui peuvent être utilisés sont par exemple les acides amino-tri-(méthylène-phosphonique), 1-hydroxy-éthylidène 1.1 diphosphonique, éthylène-diamine tetra-(méthylène-phosphinique), hexaméthylène-diamine-tetra-(méthylène-phosphonique) ou méthylène-triamine-penta-(méthylène-phosphonique).

Parmi les composés dont la molécule comporte, outre un ou plusieurs atomes d'azote, des groupements alkyl, carboxy-alkyl ou hydroxy-alkyl, figurent en particulier les corps chimiques de formule générale

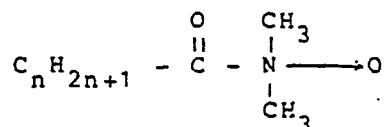


où R représente un groupe alkylene dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 1 et 4, ou encore les acides nitrilo-triacétique (NTA) ou oxycarbonyl-éthyl-amino-diacétique. Tous ces acides sont de préférence utilisés sous forme de sels solubles, c'est-à-dire sous forme de sels de potassium, sodium, ammonium ou d'amines. Pour être efficaces, tous ces composés doivent être capables de complexer les ions cadmium dans une solution exempte de cyanures de potassium ou de sodium libres.

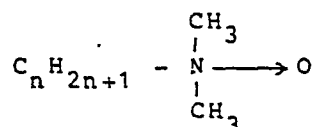
Comme surfactants, on peut utiliser isolément ou en combinaisons, des produits disponibles commercialement, connus sous les désignations de tensio-actifs non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotériques. En particulier, peuvent être utilisés avantageusement des amido-propyl-diméthyl-amino-oxydes d'acides gras saturés, de formule générale



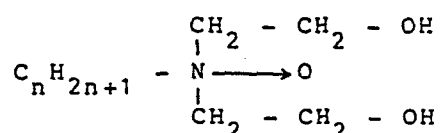
des diméthyl-amino-oxydes d'acides gras saturés, de formule générale



des diméthyl-alkyl-amino-oxydes, de formule générale



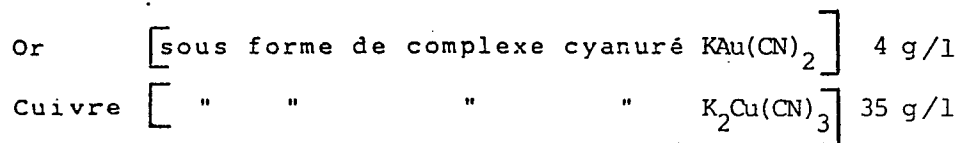
et des bis-(2 hydroxy-éthyl)-alkyl-amino-oxydes, de formule générale



où n représente toujours un nombre compris entre 11 et 20.

Les groupements acides gras ou alkyl peuvent également être éthoxylés.

Peuvent aussi être utilisés comme surfactants des esters phosphorés de chaînes d'oxydes d'éthylène liées à une chaîne aliphatique, de formule générale



- 8 -

Cadmium	[sous forme de complexe cyanuré $K_2Cd(CN)_4$]	0,8 g/l
Zinc	[sous forme de cyanure de zinc $Zn(CN)_2$ et de cyanure double de zinc et de potassium $K_2Zn(CN)_4$]	10 g/l
Hydroxy-éthyl-imino diacétate de sodium (86 %)		55 g/l
Mouillant (amid propyl-diméthyl-amino-oxyde d'acides gras de 11 à 17 carbones) solution à 9 %		2 ml/l
pH		10,5

Le mélange de cyanure de zinc et de cyanure double de zinc et de potassium a été composé pour que la teneur en cyanure total, dosée par une solution de nitrate d'argent 0,1 N, en présence de NaOH et de KI, donne une valeur de 30 g/l de KCN lié au zinc. En introduisant le zinc, dans cette composition de bain, uniquement sous forme de cyanure double de zinc et de potassium, on trouverait 40 g/l de KCN total, soit quatre fois la concentration du zinc.

Une plaquette d'acier de 5 cm de long et 2 cm de large a été soumise à l'électrolyse, dans ce bain, à une densité de courant de $0,75 \text{ A/dm}^2$ à la température de 60° C . Le dépôt obtenu est uniforme et brillant, de couleur jaune pâle et le titre de l'alliage déposé est de 18 carats.

Exemple No 2

Composition du bain :

Or	[sous forme de complexe cyanuré]	4 g/l
Cuivre	[" " " "]	45 g/l
Cadmium	[" " " "]	0,8 g/l

- 9 -

Zinc	[sous forme d'un mélange de cyanure de zinc et de cyanure double de zinc et de potassium]	20 g/l
Cyanure de potassium total dosé		60 g/l
Hydroxy-éthyl-imino diacétate de sodium (86 %)		100 g/l
Mouillant (comme dans l'exemple No 1)		2 ml/l
pH		10,5

Une plaquette d'acier identique à celle utilisée dans l'exemple No 1 a été soumise à l'électrolyse dans ce bain, à la densité de courant de $0,75 \text{ A/dm}^2$ et à la température de 60° C .

L'alliage déposé a la composition suivante :

Or	72,5 % *	soit 17,4 ct
Cuivre	19,1 % *	
Cadmium	7,6 % *	
Zinc	0,67 % *	

et le dépôt est uniforme, brillant, exempt de piqûres et de couleur jaune pâle.

*) Par rapport au poids de l'alliage

Exemple No 3

Composition du bain :

Or	[sous forme de complexe cyanuré]	4 g/l
Cuivre	[" " " "]	35 g/l
Cadmium	[" " " "]	1,0 g/l
Zinc	[sous forme d'un mélange de cyanure de zinc et de cyanure double de zinc et de potassium]	20 g/l
Cyanure de potassium total dosé		60 g/l
Hydroxy-éthyl-imino diacétate de sodium (86 %)		100 g/l
Mouillant (comme dans l'exemple No 1)		2 ml/l
pH		10,5

- 10 -

Une plaquette d'acier, identique à celles utilisées pour les exemples 1 et 2, a été soumise à l'électrolyse dans ce bain, à la densité de courant d $0,75 \text{ A/dm}^2$ et à la température de 60° C . L'alliage déposé a la composition suivante :

Or 69,3 %* soit 16,6 ct

Cuivre 21,1 %*

Cadmium 9,1 %*

Zinc 0,44 %*

et le dépôt, jaune pâle, est uniforme, brillant et exempt de piqûres.

*) Par rapport au poids de l'alliage

Exemple No 4

Composition du bain :

Or	[sous forme de complexe cyanuré]	4 g/l
Cuivre	[" " " "]	27 g/l
Cadmium	[" " " "]	0,5 g/l
Zinc	[sous forme d'un mélange de cyanure de zinc et de cyanure double de zinc et de potassium]	20 g/l
Cyanure de potassium total dosé		67,5 g/l
Hydroxy-éthyl-imino diacétate de sodium (86 %)		100 g/l
Mouillant (comme dans l'exemple No 1)		2 ml/l
pH		10,5

Une plaquette d'acier, identique à celles utilisées pour les exemples 1 à 3, a été soumise à l'électrolyse dans ce bain, à une densité de courant de $0,75 \text{ A/dm}^2$ et à la température de 60° C . L'alliage déposé a la composition suivante :

- 11 -

Or 82,1 %*, soit 19,7 ct

Cuivre 7,0 %*

Cadmium 4,5 %*

Zinc 6,45 %*

et le dépôt, jaune pâle, est uniforme, brillant et exempt de piqûres.

*) Par rapport au poids de l'alliage

Ces exemples montrent qu'en faisant varier les concentrations du zinc, du cuivre et du cadmium, il est possible d'obtenir des compositions de dépôt différentes quant à leur teneur en or et en métaux d'alliages. Dans tous les cas, le dépôt était très homogène, brillant et exempt de piqûres et de porosités.

- 1 -

Revendications

1. Bain galvanique pour le dépôt électrolytique d'alliage or-cuivre-cadmium-zinc, caractérisé en ce qu'il comprend un complexe cyanuré d'or, un complexe cyanuré de cuivre, un complexe cyanuré de cadmium, un mélange de cyanure de zinc ou de cuivre et de cyanure double de zinc et de potassium, un agent complexant organique capable de complexer les ions cadmium en l'absence de cyanure libre, et un surfactant.
2. Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est un sel alcalin d'un acide dont la molécule contient un ou plusieurs atomes d'azote liés à un ou plusieurs groupes méthylène-phosphonique.
3. Bain galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est un sel de sodium, potassium, ammonium ou d'amines des acides hydroxy-éthyl-imino-diacétique, nitrilo-triacétique ou oxy-carbonyl-éthyl-amino-diacétique.
4. Bain galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le surfactant est sous forme d'amido-propyl-diméthyl-amino-oxydes ou de diméthyl-amino-oxydes d'acides gras saturés, de diméthyl-alkyl-amino-oxydes ou de bis-(2-hydroxy-éthyl)-alkyl-amino-oxydes dans la molécule desquels le groupe alkyl contient de 10 à 18 atomes de carbone.
5. Bain galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de cyanure de zinc ou de cyanure de cuivre et de cyanure double de zinc et de potassium, qui entre dans sa composition, est constitué de telle sorte que la teneur en cyanure total, lié au zinc, soit égale de une à quatre fois à celle du zinc.

6. Bain galvanique selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de 1 à 20 g/l d'or, de 6 à 70 g/l de cuivre, de 0,1 à 5,0 g/l de cadmium, de 1 à 50 g/l de zinc, de 1 à 200 g/l de cyanures totaux liés au zinc, de 20 à 200 g/l de complexant et de 0,1 à 50 g/l de surfactant.

7. Procédé galvanique pour la déposition d'un alliage or-cuivre-cadmium-zinc contenant de 50 à 92 % d'or par rapport au poids d'alliage, caractérisé en ce qu'on utilise le bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 6.