

(19)



(11)

EP 4 549 633 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.05.2025 Bulletin 2025/19

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C25D 3/46^(2006.01) C25D 5/34^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **24210591.4**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C25D 3/46; C25D 5/34

(22) Date de dépôt: **04.11.2024**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
GE KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **VIDAL, Alex**
51210 MONTMIRAIL (FR)
• **YU, Ning**
51210 MONTMIRAIL (FR)
• **DE JESUS, Aurélie**
51210 MONTMIRAIL (FR)

(30) Priorité: **06.11.2023 FR 2312011**

(74) Mandataire: **Cabinet Beau de Loménie**
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(71) Demandeur: **AXON CABLE**
51210 Montmirail (FR)

(54) **COMPOSITION DE BAIN D'ARGENTURE SANS CYANURE ET SES UTILISATIONS**

(57) La présente invention concerne une composition de bain d'argenture sans cyanure comprenant : du méthane sulfonate d'argent; un chélateur choisi parmi l'hydantoïne, un de ses dérivés ou un mélange de ceux-ci; un brillanteur choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine ; un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium et de l'eau ; le pH de la composition étant comprise entre 8,5 et 13,5 et sa conductivité électrolytique étant supérieure ou égale à

10 mS/cm caractérisée en ce que la composition ne comprend pas d'autres brillanteurs que celui choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine. Elle concerne de plus un procédé de préparation de cette composition, l'utilisation de cette composition pour le dépôt d'argent par voie électrolytique sur un substrat métallique et un procédé de dépôt électrolytique d'argent à l'aide de cette composition.

EP 4 549 633 A1

Description

Domaine Technique

5 **[0001]** la présente invention concerne le domaine de l'électrodéposition d'argent sur un substrat métallique utilisant un bain d'argenture sans cyanure. Il concerne en particulier la composition de ce bain, son procédé de fabrication et ses utilisations.

Technique antérieure

10 **[0002]** L'électrodéposition d'argent sur un substrat métallique utilisant le cyanure comme complexant a été mise au point au 19e siècle (en France par la Maison Charles Christofle à Paris) et est devenue jusqu'à présent le seul procédé de fabrication exploité dans le domaine de traitement de surface industriel. La technologie présente des avantages de performance et de robustesse, mais impose d'importantes contraintes au niveau du site de fabrication à cause de la forte toxicité du cyanure impliqué dans le procédé.

15 **[0003]** Par exemple, en infrastructure d'environnement et de sécurité d'usines de traitements de surface, les réseaux de collecte et de traitements des eaux usagées et des gaz rejetés doivent être doublés, un premier consistant à la neutralisation des substances acides et alcalines et un second dédié spécialement à éliminer des résidus du cyanure.

20 **[0004]** Depuis des décennies les chimistes et électro-chimistes du monde aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée s'efforcent de trouver une solution de substitution à l'argenture avec électrolyte cyanuré. Leurs travaux scientifiques ont conduit à proposer un certain nombre de bains d'argenture sans cyanure, mais nul n'a été exploité à ce jour en application industrielle, ceci au moins dans le secteur des composants électrique et électronique pour conducteur et connecteur.

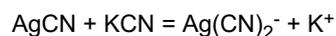
25 **[0005]** En fait, il n'est pas évident de trouver une solution de remplacement de façon satisfaisante, nombreuses étant les difficultés à surmonter pour atteindre l'objectif de substitution.

30 **[0006]** La difficulté majeure réside dans la composition de l'électrolyte, appelée plus couramment la formulation de bain d'argenture, qui doit comprendre plusieurs composants chimiques indispensables. Aussi est-il important que ces composants soient compatibles entre eux au sens chimique du terme. C'est en bonne synergie de l'ensemble des actions chimiques exercées par ces composants qu'une argenture de qualité comparable à celle traditionnelle utilisant du cyanure peut aboutir.

[0007] Plus précisément, la formulation de bain doit contenir au moins un sel d'argent, un agent dit complexant d'argent, et si nécessaire un agent dit chélateur d'argent, ainsi que d'autres agents tels que conducteur, mouillant, brillanteur, etc... en fonction de l'application.

35 **[0008]** Le sel d'argent fournissant des ions d'argent dans le processus d'électrodéposition doit pouvoir être dissout aisément dans l'eau en formant un bain aqueux électrolytique. Dans le cas de l'argenture cyanurée c'est bien le cyanure d'argent AgCN.

40 **[0009]** Le complexant d'argent, comme son nom indique, permet la complexation des ions d'argent sous forme adéquate afin que ceux-ci puissent non seulement être extraits à l'anode et déposés à la surface de la cathode sous l'action de l'électrolyse, mais aussi être transportés sans encombre dans le milieu électrolytique aqueux de l'anode vers la cathode. Dans le cas de l'argenture cyanurée, c'est le cyanure dit libre CN⁻ venant du cyanure de sodium NaCN ou de potassium KCN dissout dans l'électrolyte aqueux qui remplit ce rôle, le composé ainsi complexé étant Ag(CN).



45 **[0010]** Dans certains cas, lorsque l'action du complexant s'avère insuffisante, on a en général recours à un autre type d'agent dit chélateur ou chélatant pour accentuer l'effet de complexation. Le chélateur, considéré comme un ligand de forte coordination, se distingue du simple complexant par sa structure moléculaire cyclique et par au moins deux liaisons de coordination.

50 **[0011]** Dans l'art antérieur, il est déjà décrit des compositions de bain d'argenture sans cyanure utilisant comme sels d'argent des nitrates, citrates, sulfates, chlorures et phosphates, tous inorganiques. La majorité d'entre eux concerne le nitrate d'argent AgNO₃.

[0012] Le choix fait du nitrate d'argent serait a priori orienté par une très grande solubilité aqueuse de celui-ci. Mais une bonne solubilité aqueuse à elle seule n'est pas suffisante pour obtenir un bain électrolytique d'argenture de bonnes performances.

55 **[0013]** D'autres travaux ont porté sur le complexant, le brevet US5302278(1994) divulgue l'utilisation du thiosulfate S₂O₃⁻² préparé du thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ comme complexant dans un bain d'argenture contenant du chlorure d'argent comme sel.

[0014] Les demandes de brevet US2007/0284258A1(2007) et US2015/0184307A1(2015), divulguent des bains

d'argenture caractérisés par l'acide méthane-sulfonique $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ comme complexant. Le premier brevet évoque l'usage du méthane-sulfonate d'argent AgCH_3SO_3 comme sel d'argent, et le second du nitrate d'argent AgNO_3 . Les 2 bains sont caractérisés par une acidité modérée avec un pH inférieur à 3.

[0015] Le brevet EP2431502 divulgue une autre voie d'exploration en argenture sans cyanure qui mentionne une co-présence d'ions d'argent dissouts dans une solution à base de diméthyle hydantoïne $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ et de nitrate de potassium KNO_3 . Sans information précise en ce qui concerne la composition chimique, la lecture du brevet laisse penser que la source d'ions d'argent serait relative au nitrate d'argent AgNO_3 . Le brevet indiquant par ailleurs que le pH des bains est régulé à 9,5, donc légèrement alcalin.

[0016] D'autre part, tous les brevets précités ne concernent que des bains d'argenture électrolytiques, aucun n'impliquant d'application sur un produit de fabrication industrielle ni d'évaluation de propriétés fonctionnelles telles qu'adhérence, tenue mécanique, tenue thermique et tenue à la corrosion.

[0017] Le principe de l'argenture électrolytique industrielle employé à ce jour peut se caractériser par un procédé continu ou discontinu comprenant au moins 3 étapes successives suivantes :

- Préparation de surface
- Pré-argenture
- Argenture

[0018] C'est bien le cas pour le cuivre et ses alliages qui sont largement utilisés dans le secteur de composants électriques tels que conducteur et connecteur.

[0019] Pour l'argenture des alliages d'aluminium (l'aluminium pur est peu utilisé de par ses faibles propriétés mécaniques) qui sont une autre classe de matériaux électriques, une étape dite pré-traitement est souvent introduite compte tenu des pauvres aptitudes de ceux-ci à être revêtus par voie électrolytique :

- Préparation de surface
- Pré-traitement comprenant décapage, activation, double zincage, nickelage chimique
- Pré-argenture
- Argenture

[0020] Toutes les étapes sont individuellement suivies d'efficace rinçage d'eau et/ou séchage pour obtenir un dépôt d'argent de qualité.

[0021] Pour un substrat en cuivre ou en alliage cuivreux, l'étape de dégraissage est employée car tous les composants électriques à argenter sont issus de tréfilage pour les conducteurs et d'usinage pour les connecteurs en présence de lubrifiants de toutes sortes.

[0022] Dans le cas des alliages d'aluminium, en plus de l'étape de dégraissage, l'étape de pré-traitement comprend plusieurs sous-étapes telles que décapage, activation, double zincage, nickelage chimique. C'est l'ensemble des sous-étapes qui permet de casser l'éventuelle oxydation superficielle du métal et de modifier l'état de surface du métal en réduisant la différence de potentiel électrochimique entre l'aluminium et l'argent qui est en soi assez défavorable en électrodéposition.

[0023] A ce jour les étapes de pré-argenture et d'argenture contiennent du cyanure et impliquent des contraintes d'infrastructure d'environnement comme indiqué précédemment.

[0024] La présente invention a pour objectif de fournir des bains de pré-argenture et d'argenture exempts de cyanure ayant des performances et une qualité comparables aux bains actuels qui contiennent du cyanure.

[0025] La réalisation d'un tel objectif passe d'abord par la formation d'un bain d'argenture sans cyanure et ensuite par un procédé de mise en oeuvre chimiquement stable et opérationnellement robuste.

[0026] Les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante qu'il était possible de remplir cet objectif en utilisant un bain d'argenture sans cyanure dans lequel le méthane sulfonate d'argent sert à la fois de sel d'argent et de complexant, le chélateur est choisi parmi l'hydantoïne ou un de ses dérivés, le brillanteur est choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine, à la condition que le pH du bain d'argenture soit compris entre 8,5 et 13,5 et que sa conductivité électrolytique soit supérieure ou égale à 10mS/cm grâce à l'utilisation d'un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium.

[0027] En effet, un tel bain d'argenture permet d'éviter l'utilisation d'autres complexant puisque le méthane sulfonate d'argent présente le double rôle de sel d'argent et de complexant, ainsi que l'utilisation d'autres chélateurs, ce qui rend sa composition chimique assez simple.

[0028] En outre, même si le méthane sulfonate d'argent AgCH_3SO_3 a une solubilité inférieure à celle du nitrate d'argent, le choix judicieux du pH et donc du régulateur de pH permet une forte chélation des ions argent ce qui évite leur précipitation qui déstabiliserait ainsi le bain d'argenture. Cette forte valeur de pH permet également d'éviter toute réaction de type hydrolyse directe ou indirecte des chélateurs tels que les hydantoïnes et donc leurs bonnes stabilités. De plus, ce

choix de valeur de pH permet également d'obtenir une conductivité électrique nécessaire à la déposition de la couche d'argent.

[0029] L'utilisation de brillanteur permet en outre que le dépôt d'argent soit esthétiquement acceptable avec un bel aspect. En effet le brillanteur aide le processus électrolytique en créant et maintenant une fine structure cristalline du dépôt d'argent et de ce fait conduit à une brillance visuelle du dépôt.

[0030] Les demandes de brevet US2022/205122 et DE102018120357 décrivent une composition d'argenture comprenant plusieurs brillanteurs (brillanteur primaire et brillanteur secondaire) choisis dans une liste très précise ne contenant pas la polyéthylène imine ou la bi-pyridine. Ces documents ne décrivent ni ne suggèrent qu'il soit possible d'utiliser une composition beaucoup plus simple ne comprenant pas à la fois un support de brillanteurs et un brillanteur (c'est-à-dire un brillanteur primaire et un brillanteur secondaire).

[0031] La demande de brevet EP2735033 décrit une composition contenant du méthane sulfonate d'argent et de l'hydantoïne (exemple 3). Toutefois cette composition ne comprend pas de brillanteur choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine.

Exposé de l'invention

[0032] La présente invention concerne donc une composition de bain d'argenture sans cyanure comprenant (avantageusement constituée essentiellement de, plus avantageusement constituée de) :

- du méthane sulfonate d'argent;
- un chélateur choisi parmi l'hydantoïne, un de ses dérivés ou un mélange de ceux-ci, avantageusement choisi parmi l'hydantoïne, la 5,5-diméthyle-hydantoïne, la 1-méthyle-hydantoïne et leurs mélanges ;
- un brillanteur choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine, avantageusement il s'agit de la polyéthylène-imine ;
- un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium, avantageusement il s'agit de l'hydroxyde de potassium et
- de l'eau ;

le pH de la composition étant compris entre 8,5 et 13,5, avantageusement entre 11,0 et 13,0 et sa conductivité électrolytique étant supérieure ou égale à 10 mS/cm, avantageusement supérieure ou égale à 50 mS/cm, caractérisée en ce que la composition ne comprend pas d'autres brillanteurs que celui choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine.

[0033] Au sens de la présente invention les expressions « compris(e) entre... et... », « de... à... », « dans la gamme...-... » doivent s'entendre bornes incluses sauf mention explicite du contraire.

[0034] La composition selon la présente invention comprend donc du méthane sulfonate d'argent, AgCH_3SO_3 (MSAg). Le méthane sulfonate d'argent est à la fois le sel d'argent qui apporte les ions argent à la composition mais également le complexant d'argent. Il s'agit d'un des avantages de la présente invention : il n'est pas nécessaire d'utiliser deux produits différents (un sel d'argent et un agent complexant) dans la composition selon la présente invention, puisqu'un seul produit suffit. Comme indiqué précédemment, le complexant permet la complexation des ions d'argent sous forme adéquate afin que ceux-ci puissent non seulement être extraits à l'anode et déposés à la surface de la cathode sous l'action de l'électrolyse, mais aussi être transportés sans encombre dans le milieu électrolytique aqueux de l'anode vers la cathode. La composition selon la présente invention est donc plus simple que celles décrites dans l'art antérieur. Ainsi avantageusement, le méthane sulfonate d'argent est le seul sel d'argent de la composition selon l'invention. De façon avantageuse, il s'agit également du seul complexant de la composition selon l'invention.

[0035] La teneur en ions argent (Ag^+) de la composition selon l'invention est avantageusement comprise entre 10 et 80 g/l, plus avantageusement entre 15 et 70 g/l, encore plus avantageusement entre 20 et 60g/l, en particulier entre 20 et 55 g/l. Selon le paramètre opératoire du procédé d'argenture, le chélateur et le brillanteur utilisés, la teneur en ions argent avantageuse de la composition peut différer. Elle peut ainsi être comprise par exemple entre 10 et 30 g/l, entre 20 et 55 g/l et/ou entre 20 et 40 g/l. Il est évidemment possible de combiner ces différentes gammes.

[0036] La composition selon la présente invention comprend en outre un chélateur choisi parmi l'hydantoïne, un de ses dérivés ou un mélange de ceux-ci. Les dérivés de l'hydantoïne sont bien connus de l'homme du métier. Il peut en particulier s'agir de dérivés méthylés et/ou hydroxy méthylés, tels que par exemple la 5,5-diméthyle-hydantoïne, la 1-méthyle-hydantoïne, la 1,3-diméthyle hydantoïne et la 1-hydroxyméthyle-5,5-diméthyle hydantoïne. Avantageusement le dérivé d'hydantoïne est choisi parmi la 5,5-diméthyle-hydantoïne, la 1-méthyle-hydantoïne et leurs mélanges. De façon particulièrement avantageuse, le chélateur de la composition selon l'invention est choisi parmi l'hydantoïne (HYD), la 5,5-diméthyle-hydantoïne (D-HYD), la 1-méthyle-hydantoïne (M-HYD) et leurs mélanges.

[0037] Par « chélateur » on entend au sens de la présente invention un agent capable de réaliser un processus physico-chimique dit chélation au cours duquel est formé un chélate entre un ou des ligands organiques et un ion métallique, ici l'ion

argent. De par leurs deux fonctions lactames, l'hydantôïne et ses dérivés selon l'invention jouent ici un rôle de chélateur vis-à-vis du méthane-sulfonate d'argent. De plus, bien qu'organiques, l'hydantôïne et ses dérivés sont bien solubles en milieu aqueux, ce qui offre un autre grand avantage en formulation de bain exploitable industriellement.

[0038] De façon avantageuse, la teneur en chélateur choisi parmi l'hydantôïne, un de ses dérivés ou un mélange de ceux-ci de la composition selon l'invention est comprise entre 20 et 500 g/l, de façon avantageuse entre 40 et 400 g/l, avantageusement entre 50 et 400 g/l.

[0039] Dans un mode de réalisation avantageux, la teneur en hydantôïne de la composition selon l'invention est comprise entre 40 et 150g/l, plus avantageusement entre 50 et 100 g/l, en particulier elle est de 90g/l.

[0040] Dans un autre mode de réalisation avantageux, la teneur en 5,5-diméthyle-hydantôïne de la composition selon l'invention est comprise entre 50 et 300g/l, en particulier entre 100 et 300g/l.

[0041] Dans encore un autre mode de réalisation avantageux, la teneur en 1-méthyle-hydantôïne est comprise entre 50 et 250 g/l.

[0042] Avantageusement la composition selon la présente invention ne comprend pas d'autres chélateurs que celui choisi parmi l'hydantôïne, un de ses dérivés ou un mélange de ceux-ci.

[0043] La composition selon la présente invention comprend en outre un brillanteur choisi parmi la polyéthylène-imine (PEI) et la bi-pyridine (D-PYR). De façon avantageuse de brillanteur est la polyéthylène-imine. En particulier, la polyéthylène-imine selon l'invention est linéaire. Plus particulièrement elle possède une masse moléculaire moyenne en nombre compris entre 100 et 100 000 u, plus avantageusement entre 200 et 1000 u, en particulier entre 500 et 700u, en particulier il est de 600u.

[0044] De façon avantageuse, la teneur en brillanteur choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine de la composition selon l'invention est comprise entre 0,2 et 3g/l, en particulier entre 0,3 et 1,5g/l.

[0045] La composition selon la présente invention ne comprend pas d'autres brillanteurs que celui choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine, avantageusement le seul brillanteur de la composition est la polyéthylène-imine.

[0046] La composition selon la présente invention comprend en outre un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium, avantageusement il s'agit de l'hydroxyde de potassium. De façon avantageuse la composition selon la présente invention ne comprend pas d'autres régulateurs de pH que l'hydroxyde de potassium ou de sodium, avantageusement que l'hydroxyde de potassium.

[0047] La teneur en régulateur de pH est choisie de façon à ce que :

- le pH de la composition selon l'invention soit compris entre 8,5 et 13,5, avantageusement entre 9,0 et 13,0, plus avantageusement entre 10,0 et 13,0, encore plus avantageusement entre 11,0 et 13,0, en particulier entre 11,0 et 12,5, et
- la conductivité électrolytique de la composition selon l'invention soit supérieure ou égale à 10 mS/cm, avantageusement supérieure ou égale à 50 mS/cm, en particulier comprise entre 50 et 120 mS/cm.

[0048] La composition selon l'invention présente donc :

- un pH compris entre 8,5 et 13,5, avantageusement entre 9,0 et 13,0, plus avantageusement entre 10,0 et 13,0, encore plus avantageusement entre 11,0 et 13,0, en particulier entre 11,0 et 12,5, et
- une conductivité électrolytique supérieure ou égale à 10 mS/cm, avantageusement supérieure ou égale à 50 mS/cm, en particulier comprise entre 50 et 120 mS/cm.

[0049] La composition selon l'invention est exempte de cyanure.

[0050] La composition selon la présente invention peut comprendre d'autres additifs, tels que des agents mouillants ou des affineurs de grains mais avantageusement elle n'en comprend pas.

[0051] En particulier, la composition selon la présente invention ne comprend pas

- d'acides aminés tels que l'acide amino-diacétique et/ou
- d'imino diacides et/ou
- de succinimides et/ou
- de dérivés des iminodisuccinates, en particulier tels que décrits dans la demande US2011/0062030, plus particulièrement le tétrasodium iminodisuccinate, et/ou
- de niacine et/ou
- de sulfate d'ammonium et/ou
- de 1,4-butynediol et/ou
- de phosphine (en particulier aliphatique ou aromatique, plus particulièrement la tris(3-hydroxypropyl)phosphine) et/ou
- de composés azoles, en particulier tels que décrits dans la demande US2007/0284258, plus particulièrement les

triazoles comme par exemple le 1,2,3-triazole, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et benzotriazole ou les benzimidazoles comme par exemple le 2-mercaptobenzimidazole, et/ou

- de dérivés de l'acide benzoïque, en particulier tels que décrits dans la demande US 2015/0184307, plus particulièrement l'acide 2-sulfobenzique et l'acide 3,4-dinitrobenzoïque,
- d'acide sulfonique ou un de ses dérivés, en particulier tels que décrits dans la demande US 2010/0044239, plus particulièrement le méthanesulfonate de potassium et le poly condensat formaldéhyde naphthaline de l'acide sulfonique, et/ou
- de bromure de potassium, et/ou
- de thiosulfate de sodium, et/ou
- tripotassium citrate monohydrate et/ou
- d'acide borique et/ou
- d'acide glyoxilique hydraté et/ou
- de cystéine et/ou
- d'acide nicotinique.

[0052] Ainsi avantageusement, la composition selon l'invention ne comprend pas d'autres chélateurs et/ou d'autres complexants.

[0053] La présente invention concerne en outre un procédé de fabrication de la composition selon l'invention comprenant les étapes successives suivantes :

a- ajout du régulateur de pH selon l'invention, avantageusement de l'hydroxyde de potassium, dans de l'eau déminéralisée à température ambiante de façon à obtenir un pH compris entre 8,5 et 13,5 et une conductivité électrolytique supérieure ou égale à 10 mS/cm;

b- ajout du chélateur selon l'invention à température ambiante tout en maintenant le pH entre 8,5 et 13,5 et la conductivité électrolytique à une valeur supérieure ou égale à 10 mS/cm;

c- ajout du méthane sulfonate d'argent à température ambiante tout en maintenant le pH entre 8,5 et 13,5 et la conductivité électrolytique à une valeur supérieure ou égale à 10 mS/cm ;

d- ajout du brillanteur selon l'invention, avantageusement de la polyéthylène-imine, tout en maintenant le pH entre 8,5 et 13,5 et la conductivité électrolytique à une valeur supérieure ou égale à 10 mS/cm.

[0054] En effet les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante, que si le pH et la conductivité électrolytique de la composition n'étaient pas maintenus dans la plage désirée lors des étapes b), c) et d), plus avantageusement lors de l'étape

c), et en particulier si le pH avait une valeur inférieure à 8,5, la composition perdait sa stabilité.

[0055] Le maintien du pH et de la conductivité électrolytique lors des étapes b), c) et d), est mis en oeuvre par ajout du régulateur de pH selon l'invention. Le pH de la composition selon l'invention lors de ces étapes peut être vérifié et contrôlé par utilisation d'un pH mètre. La conductivité électrolytique de la composition selon l'invention lors de ces étapes peut être vérifiée et contrôlée par utilisation d'un conductimètre.

[0056] On entend par « température ambiante », une température comprise entre 20 et 25 °C.

[0057] La présente invention concerne en outre l'utilisation de la composition selon l'invention pour le dépôt d'argent par voie électrolytique sur un substrat métallique, avantageusement le dépôt d'une couche d'argent ayant une épaisseur comprise entre 0,1 µm et 200µm par voie électrolytique sur le substrat métallique.

[0058] Avantageusement le substrat métallique est un substrat en cuivre ou en alliage de cuivre tel que le laiton ou le cuivre-béryllium, en alliage aluminium ou en nickel.

[0059] Avantageusement l'alliage d'aluminium est choisi parmi les alliages aluminium silicium, aluminium magnésium ou aluminium magnésium silicium tels que par exemple les alliages des séries 1000 en particulier l'alliage 1050, des séries 4000 (aluminium silicium), en particulier les alliages 4047 et 4032, plus particulièrement de la série 4047, les alliages des séries 5000 (aluminium magnésium), en particulier les alliages 5083 et 5754, plus particulièrement de la série 5083 et les alliages des séries 6000 (aluminium magnésium silicium), en particulier l'alliage 6061, encore plus particulièrement l'alliage d'aluminium est choisi parmi l'alliage 1050 et l'alliage 6061.

[0060] Avantageusement l'alliage de cuivre est un alliage cuivre-béryllium, tel que l'alliage cuivre-béryllium type 33, encore appelé C17300 (1,8% Be, 0,2% Co et 0,2% minimum de Pb pour l'usinabilité) ou le laiton.

[0061] Dans un mode de réalisation avantageux le substrat métallique est un composant électrique, avantageusement un conducteur, un contact métallique, un connecteur ou un boîtier. Plus particulièrement il s'agit d'un fil électrique, en particulier un fil rond,

[0062] Les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante que la couche d'argent présente à la surface du substrat métallique possède les propriétés d'homogénéité, de brillance, d'épaisseur, d'adhérence et de soudabilité similaires à celles obtenues à l'aide d'un bain d'argenture comprenant du cyanure.

[0063] En particulier, l'adhérence respecte la norme NF EN ISO 2819 datée de mars 2018 et la soudabilité respecte la norme IPC/JEDEC J-STD-002C datée de décembre 2007.

[0064] La présente invention concerne en outre un procédé de dépôt électrolytique d'argent sur un substrat métallique comprenant les étapes successives suivantes:

- 5
- A- préparation de surface du substrat métallique ;
 - B- pré-argenture du substrat métallique obtenu à l'étape A), avantageusement par utilisation d'un bain de pré-argenture dont la composition comprend du méthane sulfonate d'argent, un chélateur choisi parmi l'hydantoïne, un de ses dérivés ou un mélange ceux-ci, en particulier choisi parmi l'hydantoïne, la 5,5-diméthyle-hydantoïne, la 1-méthyle-hydantoïne et leur mélange, un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium, en particulier l'hydroxyde de potassium, et de l'eau, le pH de la composition étant compris entre 8,5 et 13,5, avantageusement entre 11,0 et 13,0 et sa conductivité électrolytique étant supérieure ou égale à 10 mS/cm, avantageusement supérieure ou égale à 50 mS/cm ;
 - C- argenture du substrat métallique obtenu à l'étape B) par utilisation de la composition selon l'invention ;
 - 15 D- récupération du substrat métallique revêtu d'une couche d'argent.

[0065] Le procédé selon l'invention peut-être continu ou discontinu.

[0066] De façon avantageuse le substrat métallique, le chélateur, le régulateur de pH, le pH et la conductivité électrolytique sont tels que décrits ci-dessus dans le cadre de la composition selon l'invention et de ses utilisations.

20 **[0067]** Avantageusement, l'étape A) du procédé selon l'invention comprend un dégraissage et/ou une activation de surface, en particulier par utilisation d'acide nitrique (HNO₃), et/ou un décapage et optionnellement l'ajout d'une sous-couche métallique, telle que du nickel, du zinc ou du cuivre (nickelage, zincage et/ou cuivrage).

[0068] De façon avantageuse, toutes les étapes du procédé sont suivies de rinçage d'eau et/ou de séchage.

25 **[0069]** Dans un mode de réalisation avantageux, le substrat métallique est en cuivre ou alliage de cuivre, en particulier tel que décrit ci-dessus, et l'étape A) du procédé selon l'invention comprend, avantageusement consiste en, un dégraissage et optionnellement l'ajout d'une sous-couche métallique (par exemple du zinc : double zincage).

[0070] Dans un autre mode de réalisation avantageux, le substrat métallique est en alliage d'aluminium et l'étape A) du procédé selon l'invention comprend un dégraissage, une activation de surface, un décapage et l'ajout d'une sous-couche métallique. En particulier cette étape comprend les sous-étapes suivantes :

- 30
- A1) dégraissage ;
 - A2) décapage ;
 - A3) activation de surface ;
 - A4) double zincage ;
 - 35 - A5) nickelage chimique.

[0071] En effet ces sous-étapes permettent de casser l'éventuelle oxydation superficielle du métal et de modifier l'état de surface du métal en réduisant la différence de potentiel électrochimique entre l'aluminium et l'argent.

40 **[0072]** Dans un autre mode de réalisation avantageux, le substrat métallique est en laiton et l'étape A) du procédé selon l'invention comprend un dégraissage, une activation de surface et l'ajout d'une sous-couche métallique. En particulier cette étape comprend les sous-étapes suivantes :

- 45
- A1') dégraissage ;
 - A2') activation de surface ;
 - A3') cuivrage.

[0073] En particulier l'étape de dégraissage est mise en oeuvre par utilisation de bains électrolytiques ou chimiques bien connus de l'homme du métier et disponibles dans le commerce tels que le bain électrolytique Slotoclean EL DCG F fourni par Schlötter ou dégraissage chimique du type Oxidite C5 ou du type Aluclean 250 fournis par MacDermid.

50 **[0074]** De façon avantageuse l'étape B) du procédé selon l'invention est mise en oeuvre à une température comprise entre 25 et 45 °C, avantageusement une température de 30 °C, avec une tension comprise entre 0,5 et 3 V en particulier de 1,5 V pendant une durée comprise entre 10 et 60 secondes, en particulier de 45 secondes.

[0075] De façon particulièrement avantageuse, la teneur en ion argent (Ag⁺) du bain de pré-argenture de l'étape B) du procédé selon l'invention est comprise dans la gamme 0,5 à 5 g/l, en particulier elle est de 2g/l.

55 **[0076]** De façon encore plus avantageuse le chélateur du bain de pré-argenture de l'étape B) du procédé selon l'invention est la 5,5-diméthyle-hydantoïne (D-HYD).

[0077] De façon préférée, la teneur en chélateur du bain de pré-argenture de l'étape B) du procédé selon l'invention est comprise dans la gamme 2 à 30 g/l, en particulier elle est de 10g/l.

EP 4 549 633 A1

[0078] Ainsi avantageusement la composition du bain de pré-argenture et les conditions de l'étape B) du procédé selon l'invention sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableau 1]

D-HYD (g/l)	Ag (g/l)	Température (°C)	Temps (s)	Tension (V)	pH	Conductivité mS/cm
10	2	30	45	1,5	11,5	10

[0079] La concentration en Ag exprimée ici en g/l est obtenue par dissolution de MSAg dont la teneur concentration d'Ag est de 275 g/l. Du KOH est ajouté afin d'assurer un pH dans une plage de 11-13.

[0080] De façon avantageuse l'étape C) du procédé selon l'invention est mise en oeuvre à une température comprise entre 25 et 65 °C, avantageusement à une température comprise entre 30 °C et 55 °C, avec une densité de courant (DDC) comprise entre 0,2 et 8 A/dm² en particulier entre 0,5 et 5,0 A/dm² pendant une durée comprise entre 1 et 60 minutes, en particulier comprise entre 2,0 minutes et 30,0 minutes. Ces conditions varient en particulier en fonction du brillanteur et du chélateur utilisés.

[0081] Ainsi avantageusement la composition du bain d'argenture selon l'invention et les conditions de l'étape C) du procédé selon l'invention sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous :

[Tableau 2]

Type	D-HYD g/l	M-HYD g/l	HYD g/l	Ag g/l	D-PYR g/l	PEI g/l	DDC A /dm ²	t min	T °C
I	100-200			20-55	0,5-3		1,0-3,5	3,0-30	25-35
II	100-300			20-55		0,2-1,0	1,0-3,5	3,0-30	25-40
III		50-200		10-50		0,2-1,0	0,5-1,5	2,0-30	25-55
IV			50-150	20-40		0,2-1,0	0,5-3,0	3,0-10,0	25-35
V	50-300		40-100	20-40		0,5-1,5	1,0-5,0	3,0-20,0	25-55

[0082] De façon avantageuse la couche d'argent obtenue à l'étape C) a une épaisseur comprise entre 0,1 µm et 200µm.

[0083] L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent qui sont donnés à titre indicatif non limitatif.

Exemples

Exemple 1 : Bain type I sur fil rond en Cu

[0084] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil rond en cuivre de diamètre 1,2 mm.

Préparation :

[0085] On effectue un dégraissage sur le fil en utilisant un bain électrolytique Slotoclean EL DCG F fourni par Schlötter dans les conditions rassemblées dans le tableau 3 suivant :

[Tableau 3]

Température T (°C)	Temps t (minute)	DDC (A/dm ²)
60	5	5

Pré-argenture

[0086] On procède à la pré-argenture sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argenture

[0087] On prépare un bain d'argenture de composition indiquée dans le tableau 4 ci-dessous :

EP 4 549 633 A1

[Tableau 4]

Concentration D-HYD (g/l)	Concentration Ag (g/l)	Concentration B-PYD (g/l)
160	37	1

5

[0088] La concentration en Ag en g/l est réalisée en dissolvant du sel MSAg dont la concentration d'Ag est de 275 g/l.
[0089] Puis on procède à l'argenteure sur le fil pré-argenté dans les conditions indiquées dans le tableau 5 ci-dessous :

[Tableau 5]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,5	10	30	10,94	55,7

10

15 **[0090]** On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 6,5 µm mesuré avec Fischer XDV SDD, ce qui correspond à un rendement cathodique de 67,59 %.

[0091] Le dépôt présente un aspect homogène et brillant, ainsi qu'une adhérence conforme à la norme NF EN ISO 2819 (mars 2018). Le test de soudabilité sur le dépôt suivant la norme IPC/JEDEC J-STD-002C (décembre 2007) et à l'aide d'un appareil Menisco ST78 s'avère aussi conforme.

20

Exemple 2 : Bain type II sur fil rond en Cu

[0092] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil rond en cuivre de diamètre 1,2 mm.

25 Préparation :

[0093] On effectue un dégraissage sur le fil dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, et puis une activation dans un bain dit Metex M629 fourni par MacDermid à 35°C pendant 2 minutes.

30 Pré-argenteure

[0094] On procède à la pré-argenteure sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argenteure

35

[0095] On prépare un bain d'argenteure de composition indiquée dans le tableau 6 ci-dessous :

[Tableau 6]

Concentration D-HYD (g/l)	Concentration Ag (g/l)	Concentration PEI (g/l)
200	40	1

40

[0096] La concentration en Ag en g/l est réalisée en dissolvant du sel MSAg dont la concentration d'Ag est de 275 g/l.

45

[0097] Puis on procède à l'argenteure sur le fil pré-argenté dans les conditions indiquées dans le tableau 7 ci-dessous :

[Tableau 7]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,0	10	35	11,48	63,2

50

[0098] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 5,209 µm, ce qui correspond à un rendement cathodique de 81,55%. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

55 **Exemple 3 : Bain type III sur fil rond en Cu**

[0099] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil rond en cuivre de diamètre 1,2 mm.

EP 4 549 633 A1

Préparation :

[0100] On effectue un dégraissage sur le fil dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 2.

5 Pré-argente

[0101] On procède à la pré-argente sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

10 Argente

[0102] On prépare un bain d'argente de composition indiquée dans le tableau 8 ci-dessous :

[Tableau 8]

Concentration M-HYD (g/l)	Concentration Ag (g/l)	Concentration PEI (g/l)
200	40	1

[0103] La concentration en Ag en g/l est réalisée en dissolvant du sel MSAg dont la concentration d'Ag est de 275 g/l.

[0104] Puis on procède à l'argente sur le fil pré-argente dans les conditions indiquées dans le tableau 9 ci-dessous :

[Tableau 9]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,5	17	55	11,50	63,6

[0105] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 10,01 μm , ce qui correspond à un rendement cathodique de 61,48 %. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

30 Exemple 4 : Bain type III sur fil rond en Cu

[0106] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil rond en cuivre de diamètre 1,2 mm.

Préparation :

[0107] On effectue un dégraissage sur le fil dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 2.

Pré-argente

[0108] On procède à la pré-argente sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argente

[0109] On prépare un bain d'argente de composition indiquée dans le tableau 10 ci-dessous :

[Tableau 10]

Concentration HYD (g/l)	Concentration Ag (g/l)	Concentration PEI (g/l)
90	40	0,5

[0110] La concentration en Ag en g/l est réalisée en dissolvant du sel MSAg dont la concentration d'Ag est de 275 g/l.

[0111] Puis on procède à l'argente sur le fil pré-argente dans les conditions indiquées dans le tableau 11 ci-dessous :

[Tableau 11]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,5	5	30	11,48	63,2

EP 4 549 633 A1

[0112] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 3,821 μm, ce qui correspond à un rendement cathodique de 80,02 %. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

Exemple 5 : Bain type V sur fil rond en Cu

[0113] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil rond en cuivre de diamètre 1,2 mm.

Préparation :

[0114] On effectue un dégraissage sur le fil dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 2.

Pré-argente

[0115] On procède à la pré-argente sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argente

[0116] On prépare un bain d'argente de composition indiquée dans le tableau 12 ci-dessous :

[Tableau 12]

Concentration D-HYD (g/l)	Concentration HYD (g/l)	Concentration Ag (g/l)	Concentration PEI (g/l)
270	90	40	0,5

[0117] La concentration en Ag en g/l est réalisée en dissolvant du sel MSAg dont la concentration d'Ag est de 275 g/l.

[0118] Puis on procède à l'argente sur le fil pré-argente dans les conditions indiquées dans le tableau 13 ci-dessous :

[Tableau 13]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,0	5	30	12,06	68,1

[0119] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 2,275 μm, ce qui correspond à un rendement cathodique de 71,24 %. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

Exemple 6 : Bain type II sur contact électrique en laiton

[0120] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un contact électrique en Laiton de surface 0,17 dm².

Préparation :

[0121] Le substrat à argente étant en Laiton, la préparation comprend 3 étapes qui sont dans l'ordre : un dégraissage électrolytique Slotoclean EL DCG F (fournisseur Schlötter), une activation dans un bain Metex M629 (fournisseur MacDermid) et un cuivrage dans un bain dit Cuprum 10 (fournisseur Schlötter), dans les conditions suivantes indiquées dans le tableau 14 ci-dessous :

[Tableau 14]

Dégraissage			Activation		Cuivrage		
t (min.)	DDC (A/dm ²)	T (°C)	t (min.)	DDC (A/dm ²)	T (°C)	t (min.)	DDC (A/dm ²)
7	5	35	7	5	35	7	5

Pré-argente

[0122] On procède à la pré-argente sur le contact dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argenture

[0123] On prépare un bain d'argenture type II identique à celui défini dans l'Exemple 2.

[0124] Puis on procède à l'argenture sur le contact pré-argenté dans les conditions indiquée dans le tableau 15 ci-dessous :

[Tableau 15]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
2,0	22	35	11,75	66,4

[0125] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 8,775 µm, ce qui correspond à un rendement cathodique de 31,22 %. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

Exemple 7 : Bain type II sur boîtier connecteur en Al 6061

[0126] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un boîtier de connecteur, de surface 0,1636 dm², en aluminium 6061. Il est connu que l'aluminium est plus difficile par rapport au cuivre à recouvrir d'un revêtement métallique par voie électrolytique.

Préparation :

[0127] Une préparation de surface de l'aluminium s'avère donc nécessaire dans l'application du procédé selon l'invention, comprenant dans l'ordre un dégraissage chimique du type Oxidite C5, un décapage Alumon AC70, et une combinaison d'une activation d'acide nitrique HNO₃ à 53% et d'un zincage du type Bondal, cette dernière étant répétée et appelée couramment double zingage. Tous ces produits sont fournis par le fournisseur MacDermid.

[0128] Ladite préparation s'effectue dans les conditions indiquées dans le tableau 16 suivant :

[Tableau 16]

Oxidite C5		Alumon AC70		Activation HNO3		Bondal		Activation HNO3		Bondal	
T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
65	5	35	2	ambiante	1	65	5	35	2	ambiante	1

[0129] Compte tenu du fait qu'un nickelage chimique sur boîtier de connecteur en aluminium 6061 est actuellement une pratique courante et permettant de protéger de façon efficace le substrat en aluminium en tant que sous-couche, cette étape est ajoutée après la préparation.

[0130] Le nickelage se fait dans un bain issu du mélange de 2 produits fournis par la société MacDermid Enthone, le NIKLAD ELV 809 A et NIKLAD ELV 809 B. Ce mélange est porté à 90 °C et la pièce est immergée dans le bain pendant 10 minutes.

Pré-argenture

[0131] On procède à la pré-argenture sur le boîtier dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argenture

[0132] On prépare un bain d'argenture type II identique à celui défini dans l'Exemple 2.

[0133] Puis on procède à l'argenture sur le boîtier pré-argenté dans les conditions indiquées dans le tableau 17 ci-dessous :

[Tableau 17]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,5	11	35	12,06	68,1

EP 4 549 633 A1

[0134] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 9,652 μm , ce qui correspond à un rendement cathodique de 91,60 %. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

[0135] De plus, un test dit choc thermique destiné en particulier à la connectique est ajouté dans cet exemple. Il s'agit de placer un échantillon revêtu à 220 °C pendant 15 minutes et puis de le plonger dans l'eau froide pour atteindre la température ambiante. Ensuite l'échantillon revêtu est observé sous un microscope optique avec un agrandissement X5 pour vérifier si le revêtement ne présente aucun décollement, ni aucune cloque. Le boîtier argenté réalisé dans cet Exemple passe ce test avec succès.

Exemple 8 : Bain type II sur fil en Al 1050

[0136] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil de diamètre 0,1 mm en aluminium 1050.

Préparation :

[0137] Le substrat étant en aluminium 1050, une autre préparation est appliquée. Elle se différencie de celle de l'Exemple 7 et comprend dans l'ordre un dégraissage chimique du type Aluclean 250 et un double zingage. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 18 ci-dessous

[Tableau 18]

Aluclean		Activation HNO ₃		Bondal		Activation HNO ₃		Bondal	
T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
60	5	ambiante	1	ambiante	60	5	ambiante	1	ambiante

Pré-argenterie

[0138] On procède à la pré-argenterie sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

Argenterie

[0139] On prépare un bain d'argenterie type II identique à celui défini dans l'Exemple 2.

[0140] Puis on procède à l'argenterie sur le fil pré-argenté dans les conditions indiquées dans le tableau 19 ci-dessous :

[Tableau 19]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,0	6	45	12,51	69,9

[0141] On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 5,25 μm , ce qui correspond à un rendement cathodique de 98,5%. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

[0142] On effectue en plus un test complémentaire utilisé souvent pour contrôler la porosité de revêtement sur conducteur en aluminium. Ce test consiste à enrouler un fil en aluminium revêtu autour d'un cylindre puis à le plonger dans une solution de soude NaOH à 30% pendant 15 minutes. A l'issue de ces 15 minutes, sans le retirer de la solution, on observe si le fil présente de nombreuses bulles à sa surface ou s'il émet un dégagement gazeux.

Le fil argenté dans cet Exemple passe positivement ce test.

Exemple 9 : Bain type II sur fil en Ni

[0143] Le procédé selon l'invention est appliqué sur un fil rond en nickel de diamètre 0,4 mm.

Préparation :

[0144] On effectue un dégraissage sur le fil dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1, suivi d'une activation à l'acide citrique concentré à 75 g/l à 30°C pendant 5 minutes.

Pré-argenterie

[0145] On procède à la pré-argenterie sur le fil dégraissé dans les conditions indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

5 Argenterie

[0146] On prépare un bain d'argenterie type II identique à celui défini dans l'Exemple 2.

[0147] Puis on procède à l'argenterie sur le fil pré-argenté dans les conditions indiquées dans le tableau 20 ci-dessous :

10

[Tableau 20]

DDC (A/dm ²)	Temps t (minute)	Température T (°C)	pH	Conductivité mS/cm
1,0	20	55	12,7	71,2

15

On obtient un dépôt d'argent d'épaisseur moyenne de 7,29 μm , ce qui correspond à un rendement cathodique de 57,07 %. Le dépôt présente un aspect, une adhérence et une soudabilité similaires au cas de l'exemple 1.

20

Revendications

1. Composition de bain d'argenterie sans cyanure comprenant :

25

- du méthane sulfonate d'argent;
- un chélateur choisi parmi l'hydantoïne, un de ses dérivés ou un mélange de ceux-ci, avantageusement choisi parmi l'hydantoïne, la 5,5-diméthyle-hydantoïne, la 1-méthyle-hydantoïne et leurs mélanges ;
- un brillanteur choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine, avantageusement il s'agit de la polyéthylène-imine ;
- un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium, avantageusement il s'agit de l'hydroxyde de potassium et
- de l'eau ;

30

le pH de la composition étant compris entre 8,5 et 13,5, avantageusement entre 11,0 et 13,0 et sa conductivité électrolytique étant supérieure ou égale à 10 mS/cm, avantageusement supérieure ou égale à 50 mS/cm, **caractérisée en ce que** la composition ne comprend pas d'autres brillanteurs que celui choisi parmi la polyéthylène-imine et la bi-pyridine.

35

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en ions argent est comprise entre 10 et 80 g/l.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** ne comprend pas d'autres chélateurs et/ou d'autres complexants.

40

4. Procédé de fabrication de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 comprenant les étapes successives suivantes :

45

- a- ajout du régulateur de pH, avantageusement de l'hydroxyde de potassium, dans de l'eau déminéralisée à température ambiante de façon à obtenir un pH compris entre 8,5 et 13,5 et une conductivité électrolytique supérieure ou égale à 10 mS/cm;
- b- ajout du chélateur à température ambiante tout en maintenant le pH entre 8,5 et 13,5, et la conductivité électrolytique à une valeur supérieure ou égale à 10 mS/cm;
- c- ajout du méthane sulfonate d'argent à température ambiante tout en maintenant le pH entre 8,5 et 13,5 et la conductivité électrolytique à une valeur supérieure ou égale à 10 mS/cm ;
- d- ajout du brillanteur, avantageusement de la polyéthylène-imine, tout en maintenant le pH entre 8,5 et 13,5 et la conductivité électrolytique à une valeur supérieure ou égale à 10 mS/cm.

50

55

5. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour le dépôt d'argent par voie électrolytique sur un substrat métallique.

6. Utilisation selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le substrat métallique est un substrat en cuivre ou en

alliage de cuivre, en alliage aluminium ou en nickel.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, **caractérisée en ce que** le substrat métallique est un composant électrique, avantageusement un conducteur, un contact métallique, un connecteur ou un boîtier.

5 8. Procédé de dépôt électrolytique d'argent sur un substrat métallique comprenant les étapes successives suivantes :

A- préparation de surface du substrat métallique ;

10 B- pré-argenture du substrat métallique obtenu à l'étape A), avantageusement par utilisation d'un bain de pré-argenture dont la composition comprend du méthane sulfonate d'argent, un chélateur choisi parmi l'hydantoïne, un de ses dérivés ou un mélange ceux-ci, en particulier choisi parmi l'hydantoïne, la 5,5-diméthyle-hydantoïne, la 1-méthyle-hydantoïne et leur mélange, un régulateur de pH choisi parmi l'hydroxyde de potassium ou de sodium, en particulier l'hydroxyde de potassium, et de l'eau, le pH de la composition étant compris entre 8,5 et 13,5, avantageusement entre 11,0 et 13,0 et sa conductivité électrolytique étant supérieure ou égale à 10 mS/cm, avantageusement supérieure ou égale à 50 mS/cm ;

15 C- argenture du substrat métallique obtenu à l'étape B) par utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ;

D- récupération du substrat métallique revêtu d'une couche d'argent.

20 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'étape A) comprend un dégraissage et/ou une activation de surface et/ou un décapage et optionnellement l'ajout d'une sous-couche métallique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisé en ce qu'il** est continu ou discontinu.

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 24 21 0591

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2022/205122 A1 (BERGER SASCHA [DE] ET AL) 30 juin 2022 (2022-06-30) * alinéas [0001], [0016] - [0017], [0025] - [0026], [0059] - [0065], [0097], [0109], [0118] - [0131] * * exemple 27; tableau 3 * -----	1-10	INV. C25D3/46 C25D5/34
X	EP 2 735 033 B1 (MACDERMID ACUMEN INC [US]) 24 février 2021 (2021-02-24) * alinéas [0001], [0015], [0032] - [0035], [0038], [0042] - [0044]; exemple 3 * -----	1-3	
X	DE 10 2018 120357 A1 (UMICORE GALVANOTECHNIK GMBH [DE]) 27 février 2020 (2020-02-27) * alinéas [0015], [0022], [0050] - [0060], [0086], [0109] * -----	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25 février 2025	Examineur Crottaz, Olivier
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 24 21 0591

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25 - 02 - 2025

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2022205122 A1	30-06-2022	CN 112469847 A	09-03-2021
		EP 3841233 A1	30-06-2021
		JP 7405827 B2	26-12-2023
		JP 2021535276 A	16-12-2021
		JP 2023174667 A	08-12-2023
		KR 20210044866 A	23-04-2021
		PH 12021550004 A1	30-01-2023
		SG 11202013166Y A	25-02-2021
		US 2022205122 A1	30-06-2022
		WO 2020038948 A1	27-02-2020
EP 2735033 B1	24-02-2021	CN 103703574 A	02-04-2014
		EP 2735033 A1	28-05-2014
		ES 2861123 T3	05-10-2021
		JP 6047568 B2	21-12-2016
		JP 2014523653 A	11-09-2014
		KR 20140041878 A	04-04-2014
		TW 201311929 A	16-03-2013
		US 2011275175 A1	10-11-2011
		US 2013078754 A1	28-03-2013
		WO 2013016067 A1	31-01-2013
DE 102018120357 A1	27-02-2020	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5302278 A [0013]
- US 20070284258 A1 [0014]
- US 20150184307 A1 [0014]
- EP 2431502 A [0015]
- US 2022205122 A [0030]
- DE 102018120357 [0030]
- EP 2735033 A [0031]
- US 20110062030 A [0051]
- US 20070284258 A [0051]
- US 20150184307 A [0051]
- US 20100044239 A [0051]