

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164898 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5854/86

(51) Int.Cl.5

C 04 B 41/88

(22) Indleveringsdag: 05 dec 1986

C 23 C 18/42

(41) Alm. tilgængelig: 15 jun 1987

(44) Fremlagt: 07 sep 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 dec 1985 DE 3544339

(71) Ansøger: *DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT; Weissfrauenstrasse 9; D-W 6000 Frankfurt am Main 1, DE

(72) Opfinder: Marion *Lotze; DE, Dieter *Frembs; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Polerguldpræparat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5854-86

Et vandforeneligt polérguldpræparat bestående af guldforbindelser, organisk bærer og flusmiddel og ejendommeligt ved, at der som organisk bærer anvendes 50 til 100% af én eller flere N-substituerede 2-pyrrolidoner og 0 til 50% af én eller flere med vand fortyndelige kunstharpikser.

DK 164898 B

Opfindelsen angår et polérguldpræparat bestående af en i organiske opløsningsmidler opløselig guldforbindelse, eventuelt et guldpulver og/eller en i organiske opløsningsmidler uopløselig guldforbindelse, en organisk
5 bærer, et flusmiddel og eventuelt farvepåvirkende tilsetninger.

Polérguldpræparater har været kendt i mange år. De består af fine guldpulvere, der helt eller delvis kan erstattes med termisk dekomponerbare organiske guldfor-
10 bindelser, et flusmiddel og en organisk bærer. Yderligere kan der i præparaterne være indeholdt andre bestanddele, der påvirker guldfilmens farve, såsom salte og resinater af sølv, palladium, platin eller rhodium.

Guldforbindelserne i sådanne præparater er almindeligvis derivater af cycliske terpener og svovl, såsom sulforesinater eller mercaptider. I nyere tid anvendes mest guld-(I)mercaptider, der som følge af deres polymere karakter i sig selv er uopløselige i organiske opløsningsmidler, men som gennem bestemte substituent-
20 ved mercaptidet kan overføres i en opløselig form. Sådanne i organiske opløsningsmidler opløselige guldmercaptider er for eksempel beskrevet i de tyske fremlæggelsesskrifter DE-AS 12 84 807, 12 84 808, 12 86 866 og 12 98 828.

25 Flusmidlet indeholder sædvanligvis salte eller resinater af bismuth, bly, bor, silicium, chrom, tin, kobber og andre, bestemmer guldfilmens adfærd under brændingen, forbedrer guldfilmens vedhæftning til underlaget og forøger dens modstandsevne mod afrivning og
30 korroderende kemikalier.

Valget af den organiske bærer retter sig efter de forskellige påføringsmetoder for polérguldpræparatet. Kendte organiske bærere er for eksempel methylethylketon, cyclohexanon, ethylacetat, xylen, petroleumsether,
35 terpener, terpentinelie, asfalt, balsamer, naturlige og

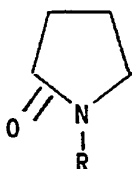
syntetiske harpikser, enkeltvis eller i blanding (DE-AS 12 84 807 og 12 84 808). Disse bærere kan imidlertid delvis være sundhedsskadelige og er endvidere ikke vandopløselige eller fortyndelige med vand.

5 Fra tysk offentliggørelsesskrift DE-OS 32 17 049 kendes et påstrykningsmiddel for overglasurdekorationer, hvilket middel også kan indeholde organiske guldforbindelser og guldpulver. Dette påstrykningsmiddel er vandfortyndeligt og ikke sundhedsskadeligt. Det består af
10 polyvinylpyrrolidon eller en blanding af polyvinylpyrrolidon og vandigt polyethylenoxid, opløst i ethylenglycol og/eller propylenglycol og eventuelt vand. I denne organiske bærer er imidlertid de kendte, i sig selv opløselige guldmercaptider ikke opløselige.

15 Den foreliggende opfindelse har derfor haft til opgave at udvikle et polérguldpræparat bestående af en i organiske opløsningsmidler opløselig guldforbindelse, eventuelt et guldpulver og/eller en i organiske opløsningsmidler uopløselig guldforbindelse, en organisk bærer, et flusmiddel og eventuelt farvepåvirkende tilsætninger, og hvor den organiske bærer er vandforenelig, ikke fører til sundhedsskader og er i stand til at opløse de kendte guldmercaptider.

Denne opgave er ifølge opfindelsen løst ved, at
25 der som organisk bærer anvendes blandinger af 50 til 100% af én eller flere heterocycliske ketoner med den almene formel:

30



hvor R er en ligekædet eller forgrenet (C₁-C₆)alkylgruppe, og 0 til 50% af én eller flere med vand fortyndelige kunstharpikser valgt blandt amin-, phenol-, acryl-, al-
35 kyd- og epoxidharpikser.

Som organisk bærer anvendes fortrinsvis 1-methyl-2-pyrrolidon.

Den organiske bærer består af et opløsningsmiddel og eventuelt et yderligere bindemiddel. Som opløsnings-
5 middel anvendes N-substituerede 2-pyrrolidoner. Substituenten er en ligekædet eller forgrenet (C_1-C_6)alkylgruppe. Det foretrukne opløsningsmiddel er 1-methyl-2-pyrrolidon, der er meget benyttet inden for farve- og polymerindustrien. Dets opløselighedsparameter ligger
10 inden for området for et stort antal polymerisater. Det er blandbart med vand og de fleste organiske opløsningsmidler. Det har vist sig, at det yderligere har en udmærket opløsningsevne for navnlig guld-sek.-alkylmercaptider og guldsulforesinater. Opløsningsmidlet udgør fra
15 50 til 100 vægt% af bæresystemet. Alene opløsningsmiddel i form af N-substituerede 2-pyrrolidoner anvendes, når polérguldpræparatet indeholder mindst 3, fortrinsvis 5 vægt% guld i form af det opløselige sulforesinat. Dets gode opløsningsevne samt dets dispergerende virkning på
20 tørstofindholdet muliggør en stribefri påføring af polérguldpræparatet med pensel.

I kombination med 1-methyl-2-pyrrolidon er mange forskellige vandfortyndelige polymerisater egnede som bindemiddel. De vigtigste er: polyvinylpyrrolidon, copo-
25 lymerisater af vinylpyrrolidon-vinylacetat, vinylpyrrolidon-styren, polyvinylalkohol, polyvinylacetat, polyethylenglycol, polypropylenglycol, copolymerisater af ethylenglycol-propylenglycol, copolymerisater af ethylen-maleinsyre, methylvinylether-maleinsyre, styren-maleinsyre og styren-maleinsyremonoester. Som bindemiddel
30 anvendes kommercielt tilgængelige kunstharpikser, der enten umiddelbart eller efter tilsætning af syrer eller baser lader sig fortynde med vand. Der er for disse kunstharpiksers vedkommende tale om vandfortyndelige
35 amin-, phenol-, alkyd-, acryl- og epoxidharpikser, der

tørrer i luften efter et oxidations- og/eller forgre-
ningsprincip.

Eksempler på aminharpikser er helt eller partielt
methyldforethrede melamin- eller urinstof-formaldehyd-
5 kondensater, der er kommercielt tilgængelige i opløs-
ningsmiddelfri, opløsningsmiddelfattig eller vandfortyn-
det form. For de mono- eller lavmolekylære typer ved-
kommende, såsom ved hexamethoxymethylmelamin, er det
hensigtsmæssigt med tilsætning af en sur katalysator,
10 såsom saltsyre, phosphorsyre, p-toluensulfonsyre eller
maleinsyre i en koncentration på 1 til 8 vægt%, baseret
på bindemidlets tørstofindhold. Aminharpikserne kan an-
vendes som eneste bindemiddel eller i kombination med
komplementærharpikser, såsom acryl-, alkyd- og epoxid-
15 harpikser. Til styring af tørringshastigheden kan der
tilsættes en sur katalysator. Disse bindemiddelblandin-
ger er fortrinsvis sammensat af 10 til 20 vægt% amin-
harpiks og 80 til 90 vægt% komplementærharpiks. Eksemp-
ler på oxidativt tørrende, vandfortyndelige harpikser er
20 alkydharpiks på basis af umættede syrer, såsom fedtsy-
rer, med et olieindhold på 20 til 70 vægt%, endvidere
epoxidester på basis af umættede syrer, såsom linolie-
træolie-epoxidester.

Bindemiddelindholdet i bæresystemet udgør 0 til
25 50 vægt%. Bæresystemet kan indeholde vand op til en kon-
centration på 20 vægt% og andre vandblandbare opløsnings-
midler, såsom alkoholer, glycoler og glycolethere, i en
maksimal koncentration på op til 40 vægt%.

Til variation af guldtonen kan der til disse præ-
30 parater sættes sølv-, palladium- eller platinforbindel-
ser. Der anvendes fortrinsvis rhodium(III)-chlorid.

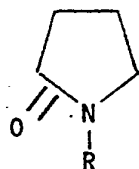
Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende ek-
sempler.

- | | | | |
|----|--|---|--|
| 1. | 51,75 vægt% | | guldsulforesinat, opløst i 1-methyl-2-pyrrolidon (7,7 vægt% Au) |
| | 24,00 | " | guldpulver (partikelstørrelse: 0,5-1,0 μm) |
| 5 | 5,00 | " | guld(III)sulfid (80 vægt% Au) |
| | 4,00 | " | sølvpulver (partikelstørrelse: 0,5-1,0 μm) |
| | 0,50 | " | bismuthsubnitrat |
| | 0,25 | " | rhodium(III)-chlorid |
| 10 | 1,80 | " | malmin-formaldehydharpiks, 75 vægt% opløst i vand |
| | 12,70 | " | alkydharpiks (olieindhold 45 vægt%, neutraliseret form), 65 vægt% i glycolether. |
| 15 | Guldsulforesinatet (50 vægt% Au) for-opløses i 1-methyl-2- pyrrolidon og blandes med de øvrige komponenter 48 timer i en kuglemølle. | | |
| 2. | 65,35 vægt% | | guldsulforesinat, opløst i 1-methyl-2-pyrrolidon (15,3 vægt% Au) |
| 20 | 8,00 | " | guldpulver (0,5-1,0 μm) |
| | 2,00 | " | sølvpulver (0,5-1,0 μm) |
| | 24,00 | " | linolie-træolie-epoxidester (syretal 40-50), 70 vægt% i glycolether |
| 25 | 0,50 | " | bismuthsubnitrat |
| | 0,15 | " | rhodium(III)chlorid |
| 3. | 92,35 vægt% | | guldsulforesinat, opløst i 1-methyl-2-pyrrolidon (17,3 vægt% Au) |
| 30 | 5,00 | " | guldpulver (0,5-1,0 μm) |
| | 2,00 | " | sølvpulver (0,5-1,0 μm) |
| | 0,50 | " | bismuthsubnitrat |
| | 0,15 | " | rhodium(III)chlorid |
| 35 | Alle tre polérguldpræparater er egnede til påføring med pensel. | | |

P A T E N T K R A V

1. Polérguldpræparat bestående af en i organiske opløsningsmidler opløselig guldforbindelse, eventuelt et guldpulver og/eller en i organiske opløsningsmidler uopløselig guldforbindelse, en organisk bærer, et flusmiddel og eventuelt farvepåvirkende tilsætninger, k e n d e t e g n e t ved, at der som organisk bærer anvendes blandinger af 50 til 100 vægt% af én eller flere heterocycliske ketoner med den almene formel:

10



hvor R er en ligekædet eller forgrenet (C₁-C₆)alkylgruppe, og 0 til 50 vægt% af én eller flere med vand fortyndelige kunstharpikser valgt blandt amin-, phenol-, acryl-, alkyd- og epoxidharpikser.

2. Polérguldpræparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det som organisk bærer indeholder 1-methyl-2-pyrrolidon.