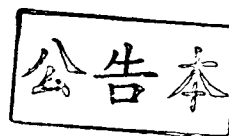


發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：97108314

※申請日期：97年03月10日

※IPC分類：C25D 3/52 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 用於沈積出黑色鈳裝飾層與技術層的電解液與方法

(英) Electrolyte and method for depositing decorative and technical layers of black ruthenium

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 烏明克葛凡諾科技有限公司

(英) UMICORE GALVANOTECHNIK GMBH

代表人：(中) 1. 法蘭茲 賽門

(英) 1. SIMON, FRANZ

地 址：(中) 德國史瓦比克格蒙德克拉倫柏格街五十三之七十九號

(英) Klarenbergstrasse 53-79, D-73525 Schwaebisch Gmuend, Germany

國籍：(中英) 德國

GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 飛利浦 舒雷梅克

(英) SCHRAMEK, PHILIP

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲

； 2007/03/28³； 07006380.5 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：用於沉積出黑色鈇裝飾層與技術層的電解液與方法

具有黑色的氧化穩定性且機械上堅固之金屬層之製造在電化學整飾領域中呈現特別的挑戰，特別是因為僅有少數種金屬適合用於此目的之故。相異於鎳者，一種對健康無害，且與銻相比具有經濟性的可能性係在於黑色鈇層的電化學製造。本發明提供一種電解液和一種使用此等電解液於珠寶件，裝飾品，消費品和技術物件上製造黑色鈇層的方法。該電解液的顯著處在於使用一或多種膦酸衍生物作為黑化添加劑。此等可維持亮度。所得黑色鈇層的黑度可經由選擇所用膦酸衍生物的類型和用量而調整，同時維持所欲亮度。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Electrolyte and method for depositing decorative and technical layers of black ruthenium

The production of oxidation-stable and mechanically strong metal layers having a black color presents a particular challenge in the area of electrochemical finishing, especially since there are only a few metals which are suitable for this purpose. A possibility which is not hazardous to health, in contrast to nickel, and is economical compared with rhodium is the electrochemical production of black ruthenium layers. The invention provides an electrolyte and a method using this electrolyte for producing black ruthenium layers on pieces of jewelry, decorative goods, consumer goods and technical articles. The electrolyte is distinguished in that one or more phosphonic acid derivatives are used as a blackening additive. These maintain brightness. The degree of blackness of the resulting black ruthenium layer can be adjusted by the choice of the type and amount of the phosphonic acid derivatives used, while maintaining the desired brightness.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鈹電解液，其適合用於沉積出具有特別黑度的裝飾層和技術層。再者，本發明關於一種用於在珠寶件，裝飾品，消費品和技術物件上沉積出具有特別黑度的裝飾層和技術層(“黑色鈹”)之方法。

【先前技術】

消費品和技術物件，珠寶件和裝飾品皆經薄氧化穩定金屬層整飾以防腐蝕及/或用於視覺升級。此等層必須具機械穩定性且即使在相當長使用時也應不顯示黯化或磨損跡象。製造此等層的一種經嘗試且試驗過的手段包括電鍍方法，用以獲得多種高品質的金屬和合金層。從日常生活熟知的例子為於門把或球形柄上電沉積出的青銅和黃銅層，車輛部件上的鉻鍍層，鍍鋅工具或在錶帶上金鍍層等。

在電化學整飾領域中的一項特別挑戰為氧化穩定且機械地堅固的黑色金屬層之製造，其不僅可用於裝飾和珠寶方面上，而且可用於技術應用，例如太陽能工程方面中。僅有少數金屬可用於製造氧化穩定性黑色層。除了鈹之外，銻和鎳係合適者。由於高原料成本，貴金屬銻的使用受限於珠寶方面。僅有在特殊情況並考慮到嚴苛要求，合算的鎳和含鎳合金的使用才是可能者，特別是珠寶和消費品方面，因為鎳和含鎳合金層都是接觸過敏原。鈹的使用

對於所述所有使用領域係一種有利的選擇。

在精整所用電鍍方法中製造黑色鈇層用的電解液係先前技藝中已知者。大部份習用浴包含與胺基磺酸 (amidosulfonic acid) 錯合的形式之鈇或呈氮基氯 (nitridochloro) 或氮基溴 (nitridobromo) 錯合物形式的鈇。

例如 JP 63259095 說明一種使用包含 5 克/升的鈇和從 100 至 150 克/升的胺基磺酸的浴之鈇電鍍方法。WO 2001/011113 揭示一種包括硫酸鈇和胺基磺酸的鈇電解液。其中使用硫化合物 (thio compound) 作為黑化添加劑。為防止硫化合物被陽極氧化所分解，也必須添加犧牲性物質。根據 DE 197 41 990 用於電化學沉積出具有良好抗拉強度的低應力鈇層之電解液包含與胺基磺酸錯合形式的鈇和吡啶或 N-烷基化的吡啶鎘鹽。US 4,375,392 聲稱一種用於在各種基材上沉積出鈇的酸性電解液，其包含鈇和胺基磺酸的錯合物，其係以從 4 至 10 莫耳胺基磺酸每莫耳鈇的莫耳濃度 (molar concentration) 並以合適的濃度存在，並包含一選自鎳，鈷，鐵，錫，鉛和鎂所組成的群組中的金屬之第二化合物。該第二金屬的濃度係經選擇以使得可沉積出具有良好抗拉強度的鈇層。浴的 pH 為從 0.1 至 2.2。

DE 1 959 907 述及雙核鈇錯合物

$[\text{Ru}_2\text{NCl}_x\text{Br}_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ 於電鍍浴中的用途。於一具體實例中，使用氮基氯錯合物 $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ 。此種鈇的氮基氯錯合物也用在鈇電沉積所用的水溶液，非酸性浴中，其

經載於 US 4,297,178 中。其中也含有草酸或草酸鹽。

JP 56119791 具有作為發明主體的鈇電解液，其除了從 1 至 20 克/升的鈇以外，還包含一或多種選自二-和三-羧酸，苯磺酸，含 N 芳族化合物和胺基酸或該等化合物的衍生物所組成的群組中之化合物，且再者其中含有從 0.01 至 10 克/升的硫化合物作為黑化添加劑。

JP 2054792 較佳地包含硫酸鈇，無機酸（較佳地硫酸），和一“第 III 族金屬”（較佳者 Sc，Y，In 或 Ga），及無機鈇鹽。

對於珠寶和裝飾品的整飾而言，黑色層不僅必須具有優良的機械附著強度也要有令人滿意的視覺品質。若需要時，彼等必須能夠以明亮或無光澤的形式製造且具有非常深的黑度。此等也應用於技術領域中的應用，特別是在太陽能工程中。此外，用於消費品整飾的黑色層必須符合關於機械穩定度的高度需求。特別者，彼等即使在相當地長時間內的頻繁使用下也必須不能展現任何黑色磨耗。

先前技藝中所述且符合此等要求的鈇浴係取決於毒物學上不安全化合物，例如硫化合物，作為黑化添加劑的使用，或包含其他過渡金屬以確保所需機械黏著強度，其使得沉積程序中的浴之處理複雜化。

【發明內容】

因此本發明的目的為提供一種用於沉積出具有特別黑度的鈇層（“黑色鈇”）之無毒電解液，利用彼，以標準電鍍

方法，能使產生的黑色層突顯出高機械穩定性，特別在即使頻繁使用時的耐磨耗，且此外，其也可產生各種程度的黑度以維持亮度。

此目的係由包含一或多種作為黑化添加劑的膦酸衍生物之電解液所達成。也提供一種使用本發明電解液於珠寶件，裝飾品，消費品和技術物件上施加具有特別黑度的鈇（“黑色鈇”）裝飾層和技術層之方法，其中係將要鍍覆的基材浸到本發明電解液中。

【實施方式】

在本文件內文中，“無毒性”意指如所稱之本發明電解液不含根據適用於歐洲對危險物品和毒性材料的處理上之法規被分類為“毒性”(T)或（“非常毒”）(T⁺)的物質。

鈇係以水溶性化合物的形式，較佳者為以式 $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$ 的二核，陰離子性氮基鹵基錯合物之形式使用，其中 X 為鹵離子。特佳者為氯錯合物 $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$ 。於本發明電解液中，錯合物的量係經選擇使得在該化合物完全解離之後的鈇之體積濃度，以鈇金屬計算，係從 0.2 至 20 克每升電解液。成品電解液特佳地包含從 1 至 15 克的鈇每升電解液，非常特佳者從 3 至 10 克的鈇每升電解液。

電化學製造的鈇層之黑化係由以定標方式抑制電鍍浴的沉積速率而達到。一或多種膦酸衍生物係作為抑制劑且因此作為黑化添加劑存在於本發明浴中。

較佳地使用的化合物為胺基膦酸 AP，1-胺甲基膦酸 AMP，胺基三(亞甲基膦酸) ATMP，1-胺乙基膦酸 AEP，1-胺基丙基膦酸 APP，(1-乙醯胺基-2,2,2-三氯乙基)膦酸，(1-胺基-1-膦酸基辛基)膦酸，(1-苯甲醯胺基-2,2,2-三氯乙基)膦酸，(1-苯甲醯胺基-2,2-二氯乙烯基)膦酸，(4-氯苯基羥基甲基)膦酸，二伸乙三胺五(亞甲基膦酸) DTPMP，伸乙二胺四(亞甲基膦酸) EDTMP，1-羥基乙烷(1,1-二膦酸) HEDP，羥基乙胺基二(亞甲基膦酸) HEMPA，六亞甲基二胺四(甲基膦酸) HDTMP，((羥甲基膦酸基甲胺基)甲基)膦酸，氮基三(亞甲基膦酸) NTMP，2,2,2-三氯-1-(呋喃-2-羰基)胺乙基膦酸，從彼等衍生的鹽類或從彼等衍生的縮合物，或彼等的組合。

特佳地係使用一或多種選自胺基三(亞甲基膦酸) ATMP，二伸乙三胺五(亞甲基膦酸) DTPMP，伸乙二胺四(亞甲基膦酸) EDTMP，1-羥基乙烷(1,1-二膦酸) HEDP，羥基乙胺基二(亞甲基膦酸) HEMPA，六亞甲基二胺四(甲基膦酸) HDTMP，從彼等衍生的鹽類或從彼等衍生的縮合物，或彼等的組合所組成的群組之化合物。

胺基三(亞甲基膦酸) ATMP，伸乙二胺四(亞甲基膦酸) EDTMP 和 1-羥基乙烷(1,1-二膦酸) HEDP，及從彼等衍生的鹽類或從彼等衍生的縮合物，或彼等的組合特別突出地適合用於裝飾品和消費品的鍍覆。

黑化添加劑的濃度決定要製造的層之黑色程度。其必須經選擇成達到合宜的深黑度但濃度不能太高。若黑化添

加劑的濃度選擇得太高，所得鈳層在黏著強度不再確保下的電流密度必須選擇以確保合乎經濟的沉積速率。本發明電解液較佳地包含從 0.1 至 20 克的磷酸衍生物每升電解液，特佳地從 1 至 10 克的磷酸衍生物每升電解液。若意圖達到暗灰呈色而不是深黑色，則從 0.1 至 4 克的磷酸衍生物每升電解液係較佳者。

所使用的磷酸衍生物具有亮度維持效應。藉由選擇合適的磷酸衍生物之類型和用量，所得層的顏色可在所有變異形式中從淡黑調整到深黑而不改變其特性亮度。

本發明浴的 pH 對於沉積程序中電解液的可控制性及所得黑色鈳層品質上具有重要的影響。其較佳地為從 0 至 3，特佳地從 0.5 至 2。為了建立 pH，本發明電解液可包含無機礦酸，較佳地選自鹽酸，氫溴酸，氫碘酸，硝酸，亞硝酸，胺基磺酸，硫酸，亞硫酸，二硫酸，二硫磺酸，二亞硫酸和二亞硫磺酸或彼等的組合所組成的群組。鹽酸，氫溴酸，胺基磺酸，和硫酸或彼等的組合為特別合適者。取決於所用磷酸衍生物和其使用濃度與所選礦酸，無機礦酸的較佳體積濃度為從 0 至 50 克每升電解液，特佳地為從 0 至 40 克每升電解液。特別適合用於沉積出均勻的裝飾性黑鈳層之電解液包含從 1 至 10 克的硫酸每升電解液。

除了鈳和磷酸衍生物之外，該電解液可包含可執行濕潤劑功能的有機添加劑。較佳者為添加一或多種選自烷磺酸或離子性和非離子性介面活性劑或其組合所組成的群組

中之化合物。烷磺酸係特別適合者。

本發明浴適合用於沉積純鈳層，但不適於沉積鈳合金。除了鈳之外，該電解液不含過渡金屬離子。

所述鈳電解液，其係本發明主體，特別適合用於沉積出裝飾性深黑明亮層於，例如珠寶件和裝飾品上。其可較佳地用於桶式和架式鍍覆方法中。

在對應用於電化學施加黑色鈳層的方法中，係將要鍍覆的珠寶件，裝飾品，消費品或技術物件(一起稱為基材)沉入本發明電解液中並形成陰極。該電解液較佳地係恆溫在從 20 至 80°C 的範圍內。特別者，裝飾層係於從 60 至 70°C 的電解液溫度獲得。

為了獲得牢固的黏附性，均勻層，不應超過 10 安培每平方分米 [A/dm^2] 的最大電流密度。高於此值時，會沉積出非晶形鈳的部份。其結果，層會變得不均勻且於機械負載下展現暗的磨耗。較佳地，要建立從 0.01 至 10 安培/平方分米的電流密度，特佳地從 0.05 至 5 安培/平方分米的電流密度。所選值也決定於鍍覆方法的類型。在桶式鍍覆方法中，較佳電流密度為 0.05 至 1 安培/平方分米。在架式鍍覆方法中，0.5 至 5 安培/平方分米的電流密度可達到視覺上令人滿意的黑色鈳層。

不溶性陰極適合用於從本發明酸性鈳浴進行電化學沉積程序。較佳使用的陰極係包含選自鍍鉑的鈦，石墨，銻過渡金屬混合氧化物和特別的碳材料(“類鑽石碳”DLC)或其組合所組成的群組中之材料。

下列實施例係用以更詳細地解釋本發明：

實施例 1：

使用本發明電解液，其除了 2.5 克/升的釕（於 $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ 中），還包含 15 克/升的 1-羥基乙烷（1,1-二膦酸）HEDP 溶解於水中作為黑化添加劑且使用 20 克/升的硫酸，在消費品上沉積黑色層。該電解液具有 0.8 的 pH。

於一架式鍍覆方法中，合適的基材係於 2-10 安培/平方分米的電流密度下鍍覆，電解液係恆溫於 60°C。

在沉積程序結束之後，基材上已提供了機械穩定的耐磨耗黑色層，其於消耗品領域中係認為在視覺上令人滿意者。所得層的層厚度中輕微的不規則性使本發明此浴限制在珠寶領域以外的應用。

實施例 2：

使用本發明電解液，其包含 5 克/升的釕（於 $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ 中）及 1.5 克/升作為黑化添加劑的伸乙二胺四（亞甲基膦酸）EDTMP 於水中，於裝飾品上產生黑色釕層。於電解液中加入 4 克/升的硫酸用以建立 pH，使得在沉積開始時的 pH 為 1.3。

於一架式裝置中，合適的基材係於從 0.5 至 3 安培/平方分米的設定電流密度下整飾。在沉積過程中，電解液係恆溫於 60°C 至 70°C。

所得層具有非常良好的機械穩定性且顯示出深黑色與大亮度。經如此產生的層之視覺品質係高到使得本發明此浴也適合用於珠寶和裝飾領域。

實施例 3:

於此研究本發明另一浴，其包含 5 克/升的釕(於 $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ 中)及 5 克/升的胺基三(亞甲基膦酸) ATMP 於水中。浴的 pH 係用 4 克/升的硫酸調整到 1.4。

於一架式鍍覆方法中，於從 0.5 至 2.5 安培/平方分米的設定電流密度且將浴恆溫於 60°C 下，同樣地獲得高視覺品質的均勻深黑色層。

十、申請專利範圍

1. 一種用於沉積出具有特別黑度的鈇(“黑色鈇”)裝飾層與技術層之無毒性電解液，其特徵在於該電解液包含一或多種膦酸衍生物作為黑化添加劑且鈇的體積濃度以鈇金屬形式計算為從 0.2 至 20 克每升電解液。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電解液，其中鈇係以式 $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$ 的兩核，陰離子性鈇-氮基鹵基錯合物形式存在，其中 X 為鹵離子。

3. 如申請專利範圍第 2 項之電解液，其中該電解液不含其他過渡金屬離子。

4. 如申請專利範圍第 2 項之電解液，其包含作為膦酸的一或多種選自以下群組中的化合物：胺基膦酸 AP，1-胺甲基膦酸 AMP，胺基三(亞甲基膦酸) ATMP，1-胺乙基膦酸 AEP，1-胺基丙基膦酸 APP，(1-乙醯胺基-2,2,2-三氯乙基)膦酸，(1-胺基-1-膦酸基辛基)膦酸，(1-苯甲醯胺基-2,2,2-三氯乙基)膦酸，(1-苯甲醯胺基-2,2-二氯乙烯基)膦酸，(4-氯苯基羥基甲基)膦酸，二伸乙三胺五(亞甲基膦酸) DTPMP，伸乙二胺四(亞甲基膦酸) EDTMP，1-羥基乙烷(1,1-二膦酸) HEDP，羥基乙胺基二(亞甲基膦酸) HEMPA，六亞甲基二胺四(甲基膦酸) HDTMP，((羥甲基膦酸基甲胺基)甲基)膦酸，氮基三(亞甲基膦酸) NTMP，2,2,2-三氯-1-(呋喃-2-羰基)胺乙基膦酸，從彼等衍生的鹽類或從彼等衍生的縮合物，或彼等的組合。

5. 如申請專利範圍第 4 項之電解液，其包含從 0.1

至 20 克的磷酸衍生物每升電解液。

6. 如申請專利範圍第 4 項之電解液，其中該電解液的 pH 係從 0 至 3。

7. 如申請專利範圍第 6 項之電解液，其中該電解液包含選自鹽酸，氫溴酸，氫碘酸，硝酸，亞硝酸，胺基磺酸，硫酸，亞硫酸，二硫酸，二硫磺酸，二亞硫酸和二亞硫磺酸或彼等的組合所組成的群組中之無機磺酸。

8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之電解液，其中該電解液包含一或多種選自烷磺酸或離子性和非離子性界面活性劑或彼等的組合所組成的群組中之化合物作為濕潤劑。

9. 一種用於在珠寶件、裝飾品、消費品和技術物件上電化學施加具有特別黑度的鈇(“黑色鈇”)的裝飾層和技術層之方法，其包括將要鍍覆的基材浸在一包含溶解形式的鈇之電解液中，該方法的特徵在於使用包含一或多種磷酸衍生物作為黑化添加劑的電解液。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該電解液係被恆溫在從 20 至 80°C 的範圍內。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中建立在從 0.01 至 10 安培每平方分米範圍內之電流密度。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中使用包括選自鍍鉑的鈦，石墨，銻過渡金屬混合氧化物和特別的碳材料(“類鑽石碳”DLC)組成的群組中之材料的不溶性陽極或使用此等陽極的組合。