

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801201 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801201

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C25D 3/62

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.04.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.04.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

24.04.1979 GB 7914221

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Engelhard Industries Limited, St. Nicholas House, St. Nicholas Road, Sutton, Surrey, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Wilkinson, Pater, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Valkoisen kultaseoksen galvaaninen saostus.

Galvanisk utfällning av en vit guldlegering.

Engelhard Industries Limited, St. Nicholas House,
St. Nicholas Road, Sutton Surrey, SM1 1EN, Englanti.

Valkoisen kultaseoksen galvaaninen saostus - Galvanisk
utfällning av en vit guldlegering

Tämä keksintö kohdistuu kultaseosten muodostamiseen galvanoimalla ja käsittelee se galvanointimenetelmää ja kylpyä, joita voidaan käyttää kovan, kiiltävän, väriltään valkoisen kultaseoksen saostuman saamiseksi galvanoimalla. Tällaiset valkoiset saostumat ovat käyttökelpoisia koristetarkoituksiin.

Nykyisin kaupallisesti saatavat galvanointimenetelmät ja -kylvyt valkoista kultaseosta olevien saostumien muodostamiseksi perustuvat syanidipitoisiin galvanointikylpyihin. Nämä kylvyt ovat kuitenkin haitallisen epästabiileja värin ja saostuman koostumuksen suhteen.

Esiteltävän keksinnön kohteena on galvanointimenetelmän ja -kylvyn saaminen, joiden avulla voidaan muodostaa kova, kiiltävä, väriltään valkoinen galvaaninen kultaseossaostuma, joka ei ole altis aikaisemmin tunnetuissa syanidipitoisissa menetelmissä ja kylvyissä esiintyville epästabiilisuushaitoille.

Keksinnön erään kohdan mukaan saadaan vesipitoinen, syanidivapaa galvanointikylpy kovan, kiiltävän, väriltään valkoisen, galvaanisen kultaseossaostuman muodostamiseksi, jolloin kylpy sisältää seuraavat oleelliset aineosat:

- (a) 4-20 g/l kultaa,
- (b) 0,2-5,0 g/l palladiumia,
- (c) 0,1-3,0 g/l kuparia,
- (d) 5-200 g/l vapaata sulfiitti-iona,
- (e) 0-150 g/l yhtä tai useampaa puskuroivaa ainetta ja/tai johtokykyä parantavaa suolaa ja
- (f) vettä.

Kylvyn pH-arvon täytyy olla alueella 7-110,5, edullisesti välillä 9-10 ja erikoisesti 9,5. Kylvyn pH-arvon säilyttäminen vaaditulla alueella voidaan toteuttaa lisäämällä alkalia, esim. kaliumhydroksidia tai heikkoa happoa, esim. sitruunahappoa esim. niiden 10 %:ttisina vesiliuoksina.

Keksinnön toisen kohdan mukaan saadaan menetelmä kovan, kiiltävän, väriltään valkoisen kultaseoksen saostamiseksi galvanoidamalla johtavalle alustalle, mikä menetelmä käsittää katodina olevan johtavan alustan galvanoidamisen edelläesitettyssä vesipitoisessa, syanidivapaassa galvanointikylvyssä virtatiheydellä 0,25-1,25 A/dm² (ampeeria neliödesimetriä kohti) lämpötilan ollessa 50-65°C. Edullisesti virtatiheys katodilla on noin 0,5 A/dm² ja lämpötila noin 60°C, jolloin katodia liikutellaan kohtuullisesti galvanoinnin aikana.

Keksinnön mukaista galvanointikylpyä muodostettaessa lisätään kulta normaalisti ammonium- tai alkalimetalli-kulta-sulfiittikompleksina, esim. kaliumkultasulfiittina tai natriumkultasulfiittina. Seostusaine palladium lisätään tavallisesti vesiliukoisena kompleksina tai suolana, esim. natrium-, kalium- tai ammonium-palladiumsulfiittina, palladiumdiamiinidinitriittinä tai palladiumsitraattina ja seostavana aineena käytetty kupari lisätään tavallisesti vesiliukoisena suolana tai kompleksina, esim. kuparisulfaattina, kuparitartraattina tai kuparisitraattina. Vapaa sulfiitti-ioni (SO_3^{2-}) voidaan lisätä ammonium- tai alkalimetallisulfiittina, esim. natrium-, kalium- tai ammoniumsulfiittina. Puskuroiva aine ja/tai johtokykyä parantava suola, mikäli niitä käytetään, voidaan valita ryhmästä, johon kuuluvat alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai ammoniumfosfaatit, -boraatit, -sulfaatit, -karbonaatit, -asetaatit, -sitraatit,

-glukonaatit ja -tartraatit ja boorihappo.

Keksinnön mukaista galvanointimenetelmää sovellettaessa on käytetty anodi edullisesti platina- tai platinoitutitaanianodi.

Keksinnön avulla saatava kiiltävä, kova, väriltään valkoinen kultaseos on kulta/palladium/kupari-metalliseos, jossa näitä alkuaineita on läsnä paino-%:eina seuraavasti: 85-95 Au, 3-10 Pd, 2-5 Cu, edullisesti 89-93 Au, 5-8 Pd ja 2-3 Cu sillä edellytyksellä, että metalliseos sisältää aina enemmän palladiumia kuin kuparia.

Seuraavat esimerkit esittelevät keksintöä.

Esimerkki 1

	<u>g/l</u>
Kaliumkultasulfiittia	10 (kultaa)
Kaliumpalladiumsulfiittia	1,5 (palladiumia)
Kuparisitraattia	0,2 (kuparia)
Kaliumsulfiittia	30 (SO_3^{2-})
Ammoniumsitraattia	20
Boorihappoa	10

Kylvyn pH säädettiin arvoon 9,5 lisäämällä tarpeen mukaan kaliumhydroksidia tai sitruunahappoa.

Messinkilevylle muodostettiin galvaanisesti 3 mikrometrin paksuinen kerros edelläolevassa kylvyssä 60°C lämpötilassa katodin virtatiheyden ollessa 0,5 A/dm² kohtuullisesti liikuttaen ja platina-anodia käyttäen. Saatu saostuma oli kiiltävä ja valkoinen, erittäin kova (kovuusluku 340 HV-vickers) sekä taipuisa. Analyysi osoitti saostuman olevan metalliseoksen, joka sisälsi 89 % Au, 8 % Pd ja 3 % Cu.

Esimerkki 2

Valmistettiin galvanointikylpy liuottamalla demineralisoi-
tuun veteen seuraavat aineosat:

	<u>g/l</u>
Kaliumkultasulfiittia	10 (kultaa)
kaliumpalladiumsulfiittia	1,5 (palladiumia)
Kuparisitraattia	0,2 (kuparia)
Kaliumsulfiittia	40 (sulfiitti- ionia)
Ammoniumsitraattia	10
Boorihappoa	10

Kylvyn pH säädettiin arvoon 9,5 lisäämällä tarpeen mukaan kaliumhydroksidia tai sitruunahappoa.

Messinkilevy galvanointiin edelläesitetyssä kylvyssä esimerkissä 1 esitettyä menettelyä käyttäen kiiltävän, valkoisen, taipuisan ja erittäin kovan saostuman saamiseksi, joka analyysissä havaittiin metalliseokseksi, joka sisälsi 89 % Au, 8 % Pd ja 3 % Cu.

Esimerkki 3

Valmistettiin galvanointikylpy liuottamalla demineralisoituun veteen seuraavat aineosat:

	<u>g/l</u>
Kaliumkultasulfiittia	10 (kultaa)
Kaliumpalladiumsulfiittia	0,6 (palladiumia)
Kuparisitraattia	0,2 (kuparia)
Kaliumsulfiittia	52 (sulfiitti- ionia)
Kaliumsitraattia	20
Boorihappoa	10

Kylvyn pH säädettiin arvoon 9,5 lisäämällä tarpeen mukaan kaliumhydroksidia tai sitruunahappoa.

Messinkilevy galvanointiin edelläesitetyssä kylvyssä esimerkin 1 mukaista menettelyä käyttäen kiiltävän, valkoisen, taipuisan ja erittäin kovan saostuman saamiseksi, joka analyysissä havaittiin metalliseokseksi, joka sisälsi 92,6 % Au, 5,0 % Pd ja 2,4 % Cu.

Esimerkki 4

Galvanointikylpy, joka ei sisältänyt johtosuolaa tai puskuroivaa ainetta, valmistettiin liuottamalla demineralisoituun veteen seuraavat aineosat:

	<u>g/l</u>
Ammoniumkultasulfiittia	10 (kultaa)
Palladiumdiammiinidinitriittiä	1,5 (palladiumia)
Kuparisulfaattia	0,1 (kuparia)
Ammoniumsulfiittia	50 (sulfiitti- ionia)

Kylvyn pH säädettiin arvoon 7-7,5 lisäämällä tarpeen mukaan kaliumhydroksidia tai sitruunahappoa.

Messinkilevy galvanointiin edelläesitetetyssä kylvyssä esimerkin 1 mukaista menettelyä käyttäen kiiltävän, valkoisen, taipuisan ja erittäin kovan saostuman saamiseksi, joka muodostui metalliseoksesta sisältäen 90 % Au, 7 % Pd ja 3 % Cu.

Esimerkki 5

Valmistettiin galvanointikylpy liuottamalla demineralisoituun veteen seuraavat aineosat:

	<u>g/l</u>
Kaliumkultasulfiittia	10 (kultaa)
Kaliumpalladiumsulfiittia	1,5 (palladiumia)
Kuparisulfaattia	0,2 (kuparia)
Kaliumsulfiittia	40 (sulfiitti- ionia)
Kaliumsitraattia	20
Boorihappoa	10

Kylvyn pH säädettiin arvoon 9,5 lisäämällä tarpeen mukaan kaliumhydroksidia tai sitruunahappoa.

Messinkilevy galvanointiin edellä esitetetyssä kylvyssä esimerkin 1 mukaista menettelyä käyttäen kiiltävän, valkoisen, taipuisan ja erittäin kovan saostuman saamiseksi, joka analyysin mukaan sisälsi 93 % Au, 5 % Pd ja 2 % Cu.

Patenttivaatimukset.

1. Vesipitoinen, syanidivapaa galvanointikylpy kovan, kiiltävän, väriltään valkoisen galvaanisen kultaseossaostuman saamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kylpy oleellisina aineosinaan sisältää:

- (a) 4-20 g/l kultaa,
- (b) 0,2-5,0 g/l palladiumia,
- (c) 0,1-3,0 g/l kuparia,
- (d) 5-200 g/l vapaata sulfiitti-iona,
- (e) 0-150 g/l yhtä tai useampaa puskuroivaa ainetta tai johtokykyä parantavaa suolaa ja
- (f) vettä,

jolloin kylvyn pH-arvo on alueella 7-10,5.

2. Menetelmä kovan, kiiltävän, väriltään valkoisen kultaseossaostuman muodostamiseksi galvaanisesti johtavalle alustalle, t u n n e t t u siitä, että katodina toimivalle johtavalle alustalle galvanoidaan saostuma vesipitoisessa syanidivapaassa galvanointikylvyssä, joka sisältää seuraavat oleelliset aineosat:

- (a) 4-20 g/l kultaa,
- (b) 0,2-5,0 g/l palladiumia,
- (c) 0,1-3,0 g/l kuparia,
- (d) 5-200 g/l vapaata sulfiitti-iona,
- (e) 0-150 g/l yhtä tai useampaa puskuroivaa ainetta ja/tai johtokykyä parantavaa suolaa ja
- (f) vettä,

jolloin kylvyn pH-arvo on alueella 7-10,5 ja galvanointi suoritetaan taan katodin virtatiheyden ollessa 0,25-1,25 A/dm² ja lämpötilan 50-60°C.

3. Kova kiiltävä ja väriltään valkoinen galvaaninen kalta-seossaostuma, t u n n e t t u siitä, että mainittu metalliseos sisältää pääasiallisesti 3-10 paino-osaa palladiumia, 2-5 paino-osaa kuparia ja lopun ollessa kultaa edellyttäen, että metalliseos sisältää enemmän palladiumia kuin kuparia.

24
7

Patentkrav.

1. Vattenhaltigt cyanidfritt galvaniseringsbad för utfällning av en hård, blank guldlegeringsfällning med vit färgton, k ä n n e t e c k n a t därav, att badet som väsentliga beståndsdelar omfattar

- (a) 4-20 g/l guld,
- (b) 0,2-5,0 g/l palladium,
- (c) 0,1-3,0 g/l koppar,
- (d) 5-200 g/l tri sulfitjon,
- (e) 0-150 g/l av ett eller flera buffertmedel och/eller ledande salt, och
- (f) vatten

varvid badet har ett pH i området 7-10,5.

2. Förfarande för galvanisk utfällning av en hård, blank guldlegering med vit färgton på ett ledande underlag, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar förgyllande av det ledande underlaget som katod i ett vattenhaltigt cyanidfritt galvaniseringsbad, vilket som väsentliga beståndsdelar omfattar

- (a) 4-20 g/l guld,
- (b) 0,2-5,0 g/l palladium,
- (c) 0,1-3,0 g/l koppar,
- (d) 5-200 g/l tri sulfitjon,
- (e) 0-150 g/l av ett eller flera buffertmedel och/eller ledande salt, och
- (f) vatten

varvid badet har ett pH i området 7-10,5,

och förgyllningen utföres med en katodströmtäthet av 0,25-1,25 amp/dm² och en temperatur av 50-65°C.

3. Galvanisk hård, blank guldlegeringsutfällning med vit färgton, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda legering väsentligen består av 3-10 viktdelar palladium, 2-5 viktdelar koppar och återstoden guld, med villkor att legeringen innehåller mera palladium än koppar.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA

K 2 244 437 (125D 3/62) / H R 445 508 (125D 3/56)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Kon Tuhk.

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.