

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4435984号
(P4435984)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl. F I
C 2 2 C 5/04 (2006.01) C 2 2 C 5/04
A 4 4 C 27/00 (2006.01) A 4 4 C 27/00
C 2 2 C 1/02 (2006.01) C 2 2 C 1/02 5 0 3 A

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-576070 (P2000-576070)	(73) 特許権者	501149710
(86) (22) 出願日	平成11年9月21日 (1999.9.21)		ハリー ウィンストン インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2002-527617 (P2002-527617A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 100
(43) 公表日	平成14年8月27日 (2002.8.27)		19 ニューヨーク フィフス アヴェニュー 718
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/021908	(74) 代理人	100059959
(87) 国際公開番号	W02000/022180		弁理士 中村 稔
(87) 国際公開日	平成12年4月20日 (2000.4.20)	(74) 代理人	100067013
審査請求日	平成18年9月20日 (2006.9.20)		弁理士 大塚 文昭
(31) 優先権主張番号	09/173,529	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成10年10月15日 (1998.10.15)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100065189
			弁理士 宍戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジュエリー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白い仕上りを有する合金で作られた審美的ジュエリー製品であって、9.5質量%の濃度のプラチナと、2.5 ~ 3.5質量%の濃度のロジウムと、1.5 ~ 2.5質量%の濃度のルテニウムからなることを特徴とする審美的ジュエリー製品。

【請求項 2】

前記製品が、リング、ブローチ、クリップ及び時計ケースからなる群より選ばれる、請求項 1 記載の審美的ジュエリー製品。

【請求項 3】

請求項 1 記載の合金を作製する方法であって、粉末 R h 及び R u のスポンジ材料と結合した、3 mmまでの粒径を有するプラチナショットを溶融することを特徴とする方法。

【請求項 4】

前記合金を複数回再溶融して均質化すること、室温流水中で該溶融合金を冷却することを含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記溶融を減圧雰囲気中に行なう、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

9.5質量%の濃度のプラチナと、3.5質量%の濃度のロジウムと、1.5質量%の濃度のルテニウムからなる合金で作られたジュエリー製品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、ジュエリーの製造における有用な金属合金組成物及び金属合金組成物の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

プラチナ合金は、高価な及びやや高価な宝石用原石の固定台 (s e t t i n g) 製作のためのジュエリーアートで使用される。望ましい性質には、本発明によって認められているものとしては、表面の白さ、展性、強度、変色耐性及び耐食性に加えて耐久性、及び製作の容易さが含まれる。従来技術には、これらの特徴のひとつ又はそれ以上を持つ合金が含まれるが、これらのすべてを持つ合金は無い。

10

【 0 0 0 3 】

例えば、1987年7月12日に公開された日本公開特許JP62130238A2号公報(ケミカルアブストラクト108:99467)には、Pt85-95%、Si1.5-6.5%、及び残量にPd、Cu、Ir、Au、Ag、Ni、Co及び/又はRhを含む合金が開示されている。この合金は、リング、ネクタイピン及び時計ケースのようなジュエリーに有用なホワイトプラチナカラーを有する。

【 0 0 0 4 】

19U 1 4月25日に公開された日本公開特許JP03100159A2号公報(ケミカルアブストラクト116:45112)には、好ましい向上した白色仕上げよりもむしろ鮮やかな黒色仕上げを示す金属の組合せが開示されている。この文献の組成には、Pt、Rh3-15%、及び/又はRuと15%以下のPd、Ir、Os、Au、Ag、Cu及び/又はNiが含まれる。これらの材料は、合金の融解点以下の温度で、空気又は酸化雰囲気中で熱せられ、次に鮮やかな黒仕上げを生じさせるため、空気、水又は油中で冷却される。

20

【 0 0 0 5 】

1990年2月1日に公開された日本公開特許JP02043333A2号公報(ケミカルアブストラクト113:63801)には、Pt80-98%、Re0.5-10%、Pd1-19%及びRu、Rh及び/又はIr0.05-3%を含む、ジュエリー製造に有用な合金が記載され、改良された硬度及びキャストビリティを有することが述べられている。

30

【 0 0 0 6 】

T u c i l l o (米国特許3767391号明細書) は、鑄造された又は細工された歯科用材料及びジュエリーの製造に有用な、変色耐性合金を開示しており、47%金、9-12%Pd及び残量の銀と銅とを含む。T u c i l l o らの合金は、金の存在により、着色が主に黄色であって、白ではない。

【 0 0 0 7 】

1995年1月13日に公開された日本公開特許JP07011362A2号公報(ケミカルアブストラクト122:271622)には、高硬度、形成容易性及び耐食性を有し、コーティングが必要でなく、Pd 80%、Co1-5%及びPt5-15%の、ジュエリー用途に有用な合金が開示されている。

40

【 0 0 0 8 】

ジュエリーに望まれる外観にするために、プラチナ(Pt)をロジウム(Rh)でメッキすることが一般に知られている。しかしながら、メッキしたプラチナコーティングは、長時間の耐久性がなく、即ち、コーティングがすり減ったり、素地が以前に示していた好ましい性質を示さず、着用後に悪い外観を呈する。

【 0 0 0 9 】

前述の従来技術の合金には、調製の容易さに結びつく、安定性、長期間の白さ、強度及び展性の要件を満足するものはない。本発明においては、ジュエリーに使用する金属合金組成物に対し、ジュエリーに好ましい機械的性質を提供するとともに、ロジウムのメッキ過

50

程を必要とせず、ひととき優れた白さを保つことが求められる。

【0010】

【発明の概要】

本発明による組成物は、プラチナ、ロジウム及びルテニウムを含み、更に加工する必要なしに、予想外に向上した白色仕上りを保持する合金組成物を提供する。本発明による合金組成物は、従来技術で入手可能なプラチナ合金と比較して、向上した白色度を示す。また、本発明の合金組成物は、許容可能な白色度を達成するためのロジウムメッキを必要としない有意な操作上の利点を有し、それによって合金製造の容易さが実質的に増し、同時に、ジュエリーの鑄型及び固定台の調製コストが減る。

【0011】

本発明の目的は、プラチナ、ロジウム及びルテニウムを含む、耐久性のある高反射率と白色仕上げとを有する、プラチナ合金含有の審美的ジュエリー物品を提供することにある。

【0012】

他の目的は、永久的な白色仕上げ、高い加工性、延性及び強度を有するプラチナ合金を作ることである。

【0013】

所望の白色仕上げを有する本発明による合金には、質量で、約95%濃度で存在するプラチナ、約2.5 - 3.5%濃度のロジウム及び約1.5 - 2.5%濃度のルテニウムが含まれる。

【0014】

ある特徴において、審美的ジュエリー物品には、前記所望のプラチナ合金が含まれる。

【0015】

更に別の特徴において、ジュエリー物品は、リング、ブローチ、クリップ又は時計ケース及びこれらの任意の組合せである。

【0016】

更に他の特徴において、合金作製方法には、粉末Rh及びRuスポンジ材料と一緒に、直径約3mmまでの粒径を有するプラチナショットを溶融することが含まれる。

【0017】

この方法には、複数回合金再溶融して均質化すること、室温流水中で溶融された合金を冷却することが含まれる。

【0018】

好ましくは、合金の溶融は、減圧雰囲気中で行なわれる。

【0019】

【好適態様の詳細な説明】

本発明の合金は、約95%のプラチナ、約2.5 - 3.5%のロジウム及び約1.5 - 2.5%のルテニウムを含み、ここに開示されたものとして、例えば、リングやブローチ、プレスレット、クリップ、時計ケース等のジュエリー物品に使用する、審美的に満足させるジュエリーを提供する。

【0020】

ここで述べられた、プラチナ合金を調製するために必要とされる溶融工程は、目的に合った熱発生装置を使用して実行されうる。このような装置は、坩堝と、大気ガスの通常混合気又は不活性ガスのいずれかであるガス雰囲気とが準備された、誘導炉、アーク溶融炉又は高周波溶融炉を含む。炉の気圧は、減圧が好ましい。この構成により、急冷(quenching)が可能となる。

【0021】

急冷は、好ましくは、室温での流水、例えば水道水を使用して、行なう。好ましくは、合金は、RhスポンジとRuスポンジとを粉体にして作った、市場で入手可能なロジウムパウダー及びルテニウムパウダーを合わせた、市場で入手可能な1 - 3mm直径の粒子を含むプラチナショットで作ることができる。特定元素の固形スポンジ材料を粉体にするることによって、スポンジパウダーを作る。

10

20

30

40

50

【0022】

本発明によって製造された合金は、純粋なプラチナよりも予想外に強く、従来技術の純粋なプラチナ又はプラチナロジウムメッキした基体よりも、予想外に有意に、かつ耐久性のある白色である。

【0023】

本発明は、以下の実施例からよく理解できる。しかしながら、当業者は、議論される詳細な方法及び結果が単に例示にすぎないことを直ちに認識するであろう。すべての成分及び割合は、特に指示が無ければ、質量で与えられる。

【0024】

【実施例1（合金W1）】

プラチナショット（粗い粒子1 - 3 mm直径）を、多孔性で固体のスポンジ状材料からなるRh及びRuスポンジパウダー、即ち化学的析出物であって、粉体に砕いたもの（すべてJohnson Mattheyから購入）の上に置いた。装填材料の総重量は62.2 g (2 TR. OZ.)であった。プラチナを装填材料の約95質量%、Rhを具体的に約2.5質量%、Ruを約2.5質量%含めた。

【0025】

装填材料を、セラミックフラスコ中に置いた溶融石英坩堝 (fused quartz crucible) の中で溶かした。負圧 (低減圧) の誘導炉チャンバーで、2050の温度で、合金を溶融した。95% Pt - 2.5% Rh - 2.5% Ruの得られた合金 (W1) の溶融温度2050は、ライテック (Raytec) 光学高温計を用いて測定した。

【0026】

所望の溶融物にする時間は、約1分であり、その溶融物を約12秒間、溶融温度に保った。溶融を3回繰り返し、合金を均質化した。

【0027】

溶融後、室温16 - 21 (60 - 70 °F) で水道水中で合金を急冷した。炉の電源を切ったあと、流水の中に、坩堝のあるフラスコを置いた。

【0028】

得られた合金W1を、エルスセム誘導鋳造機 (Erssem induction casting machine) で、遠心注型して、長さ5.1 cm (2 ")、直径0.6 cm (1/4 ") のキャビティを有する成形物にし、また、直径2.5 cm (1 ")、厚さ0.6 cm (1/4 ") の半球状ボタンに成形した。溶融物の温度は、2050であった。

【0029】

合金W1 (約95% Pt - 約2.5% Rh - 約2.5% Ru) について、硬度をテストしたが、硬すぎて、その加工性は、ほとんどのジュエリー用途には劣っていると考えられた。

【0030】

【実施例2（合金W2）】

合金W1において、プラチナショットの適切な量のPtを加えて、Ru含有量を約1.5%に希釈し、適切なRhパウダー量を加えて、Rh含有量を約3.5%に増量して変更し、実施例1の手順に従って第2の合金 (W2) を製造した。

【0031】

95% Pt - 3.5% Rh - 1.5% Ruを含むW2組成物を、エルスセム誘導鋳造機で、遠心注型して、長さ5.1 cm (2 ")、直径0.6 cm (1/4 ") のキャビティを有する成形物にした。また、直径2.5 cm (1 ") 及び厚さ0.6 cm (1/4 ") の半球状ボタンに鋳造した。この合金は、詳細な試験で以下に示した好ましい機械的性質を示した。

【0032】

【実施例3（合金W3）】

10

20

30

40

50

第3の組成(W3)を、実施例1の手順に従って調製した。合金W3は、約95%Pt - 約3%Rh - 約2%Ruを含んでいた。合金W3は、W2ほど光沢を示さず、W2がジュエリー用途に対する最良の性質の組合せであることを示した。

【0033】

【合金の特徴W2】

最良の性質の組合せを示す合金W2について、更に試験を行なった。この材料試験の結果を、以下に示す。

【0034】

追加テストを、W2合金について行ない、ウエスゴ(Wesgo)石英溶融皿で再溶融した。溶融はトーチで、即ち「自然な」製造状態で行なった。材料を熱槌打ち(hot Hammer)して泡を除去し、得られた厚さ0.6cm(1/4")、直径2.5cm(1")のボタンを、2mm厚のプレートに冷間圧延した。鑄造ボタンからプレートを冷間圧延した。20×20mmの試験片をプレートから切り取った。残った材料を、皿中で再溶融し、熱槌打ちして約10mm直径のピレットにし、次いで対角線が0.3cm(1/8インチ)で横断面が八角形のロッドに冷間圧延した。槌打ちによるプレートとロッドの減少は、約50%を超えなかった。

10

【0035】

次の試験を行なった：

1. 843 (1550°F)でのアニール前後の引張り強さ。
2. アニール前後に、圧延方向及び横軸方向の微細構造を観察した。
3. ロッドとプレートのアニール前後の硬度。
4. 「本当の色」での反射率(スペクトル成分を除いた反射率)、図1-3に示した。
5. 変色液への暴露前後の白色度と白色度の指標。

20

【0036】

【機械的特性】

実施例2の合金W2のプレートとロッドの硬度について、プレートはロックウエルF及び15Tスケールで、ロッドは15Tスケールで測定した。ロッドに対しては、硬度、引張り強さ及び微細構造を、圧延して焼きなました状態で測定した。

【0037】

【硬度】

30

硬度、即ち表1を、ロックウエル硬度試験機で測定した。ロックウエルF(60kg 0.2cm(1/16")スチールボール)及び15T(15kg 0.2cm(1/16")スチールボール)スケールでのプレートの結果は、良く一致した。

【表1】

表1 硬度

試験片	HRF	15T	15T	*HRB
約50%減の圧延プレート1	70	67	67	21.5
約50%減の圧延プレート2	71. 2	67.2	67.2	23
約40%減の圧延ロッド			64.2	15
アニールしたロッド			59	

* - ASTM硬度表から転載

【0038】

表1は、ジュエリー用途に対する良好な硬度特性を示す。

【0039】

【引張り特質】

引張り性質を、インストロン引張り試験機で測定した。対角線0.3cm(1/8")の横断面が8角形のロッド - 長さ10cm(4")を試験に用いた。引張り試験の結果を表2に示した。

【表2】

表2 引張り試験

試験片	YS, MPa(ksi) 降伏強さ	UTS, 極限引張強さ MPa(ksi)	EL, % (50 mm) 伸張
約50%減の 圧延ロッド	330(48.0)	351(51.1)	11.0
アニールしたロッド	-	340(49.5)	18.0

引張り試験は、ジュエリーの用途に対するW2合金において、良好な引張り性質を示す。

【0040】

表3において、95%Ptの二成分系のPt-Rh及びPt-Ru合金の代表的な性質を有するW2の機械的性質の比較を示す。

【表3】

表 3

合金	YS, Mpa (ksi)	UTS, Mpa (ksi)	EL, % (50 mm)	硬度 15T
アニールしたPt99.9		124-165	30-40	<50
硬質 Pt99.9		207-241	1-3	72
アニールしたW2		340 (49.5)	18.0	54
約50%の硬質W2	330 (48)	351 (51.1)	11.0	68.0
85%の硬質W2	316 (46)	331 (48.2)	21.2	92.3
アニールしたPt-3.5Rh		170 (25)	35	62.5
硬質 Pt-3.5Rh		415 (60)		83
アニールした Pt-5Rh		205 (30)	35	72
硬質 Pt-5Rh		485 (70)		
アニールした Pt-5Ru		415 (60)	34	72
硬質 Pt-5Ru		795 (115)	2	86

【 0 0 4 1 】

表 3 は、新合金 W 2 において、P t と R u の組成物又は P t と R h の組成物に対して、機械的性質、即ち最小伸張及び最適 U T S と最適硬度が改良されたことを示す。

【 表 4 】

表 4

合金	硬度 15T
W2 鑄造半球状ボタン	61.5 \pm 1.5
W2 円筒型鑄造ロッド	69.5 \pm 2.0
W2 常温形成四角ロッド	83.8 \pm 1.1

【 0 0 4 2 】

表 4 は、鑄造合金としての性質を示す。硬度について、15 T スケール (15 kg 荷重、0.2 cm (1/16 インチ) 直径) を使用してプラチナ合金試験片を測定した。未アニール及びアニール試験片の平均硬度値は、15 T スケールで、それぞれ 65 ユニットと 59 ユニットであった。

【 0 0 4 3 】

(未アニール状態の W 2 H) 及びアニールプラチナ合金試験片 W 2 A をインストロン引張り試験機で機械的に試験をした。試験片について機械加工しなかった。次の表 5 は、引張

り試験の結果を含む。

【表 5】

表 5

性質	W2A	W2H
降伏強さ(kg/cm ²)	N/A *	3374
引張り強さ(kg/cm ²)	49,500	3592
5.1cm(2インチ)での%伸張	18.0	11.0

* 試験中に引張り強さ試験機のグリップから試験片がすべり落ちてしまったので、「W2A」試験片の降伏強さは有効ではない

【0044】

【微細構造】

圧延し、かつアニールした状態のW2合金の微細構造について調べた。標準的な金属組織学的手順を用いて、合金材料の長手方向の及び横方向の微細試験片を用意した。微細試験片を、3:1の割合のHClとHNO₃の王水で、沸点で45分間腐食した。

【0045】

「WRA」と名づけられた試験片を843 (1550°F)の温度で1時間アニールした。アニールしたプラチナ合金の長手及び横方向の微細試験片を用意し、前述の腐食液で腐食した。

【0046】

アニール前には典型的な長いグレインが観察され、843 (1550°F)でアニールした後、再結晶のある段階を観察した。異常なグレイン性質は観察されなかった。観察された構造は許容できると考えられる。異なる微細構造に重大さを付与するものではない。

【0047】

【光学的性質及び変色】

W2合金の光学的性質については、Rhメッキしたプラチナ基体に対するそれらの光学的性質を比較した。図1-3を参照されたい。

【0048】

鏡面成分あり(鏡のような)の反射率と鏡面成分なし(本当の乱反射)の反射率とを測定し、図1に示した。表面の白色度(輝度)は、Lパラメータを測定することによって比較した。鏡面性質は、主に、表面の平滑さの作用であり、これらの成分は図2及び図3においては比較しなかった。

【0049】

変色に対する耐性を試験し、Rhメッキ試験片及びW2試験片を5%硫化ナトリウム水溶液に10時間暴露した。反射率とLパラメータについて、暴露の前にそれらを比較し、図2に示した。

【0050】

光学的性質を、マクベスカラーアイ7000分光光度計(Koillmorgen社)を使用して測定した。

光源: D65(ノーザン・スカイ・デイライト)

方法: 反射率

波長: 360 - 750 nm

観測角: 10°

式: CIE L, a, b

10

20

30

40

50

キャリブレーションスタンダード：硫化バリウムタイル

【0051】

表6に、5%硫化ナトリウム水溶液に10時間暴露後の白色度（輝度）の変化を示した。また、図2も参照されたい。

【表6】

表6

試験片	L_0	L_{ex}	$\Delta L, \%$
W2	63.6	62	-2.5
Rhメッキ	38.9	35	-10.0

10

【0052】

暴露後のW2の白色度（輝度）番号Lは、ラジウム被覆試験片の10%減と比較して、僅かに2.5%までの減少であり、W2合金は、暴露による影響が少なかった（変色が少ない）ことを示す。

20

【0053】

Rhメッキ及びW2合金のホワイトネスガンズインデックスは、表7に示すように、100よりも小さく、合金の色は、黄みがかかった白を示す。

【表7】

表7

試験片	CIE ガンズ 82 試験前	CIE ガンズ 82 変色試験後
W2	25.95	19.9
Rhメッキ	38.24	38.9

30

【0054】

鏡面成分ありの反射率は、表面の平滑状態の表示であり、鏡面成分なしの反射率は、金属の本当の色を示す。W2合金の表面は、被覆された材料の表面ほど平滑でなく、従って、反射率はわずかに低かった。表面の平滑さは、所定の合金の本当の性質ではないと考えられる機械仕上げの作用である。例えば、スペクトル成分なしの反射率は、W2合金に対して有意に高かった（約3倍）。

40

【0055】

変色試験後、鏡面成分なしでの測定に対する反射率の減少は、W2合金と比較して、メッキ試験片において約2倍高く測定された。

【0056】

前述の試験は、新合金W2において、ジュエリー用途に至適の、機械的及び光学的性質が

50

改良されたこと、及び変色にひときわ優れた耐性を有することを示す。

【0057】

変更が開示された態様で成されるということは、当業者には自明であり、実例として与えられるが、これに制限されない。クレームは、本発明を規定する意図である。例えば、材料の特定の相対割合を実施例に示したが、これらの値の変動は、ジュエリーに対する所望の組成物を提供すると考えられる。即ち、相対比が、所定の指示に従って、実施例で立証されたこれらの値から多少変化してもよい。

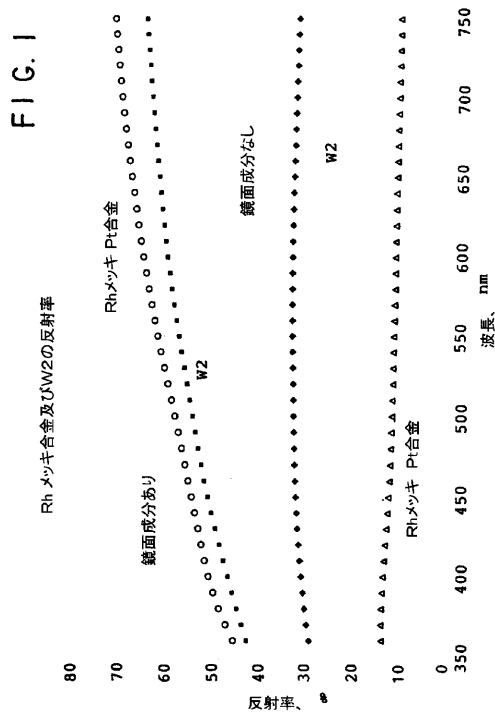
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の具体的態様による、様々なテストがされた合金の性質を説明するグラフである。

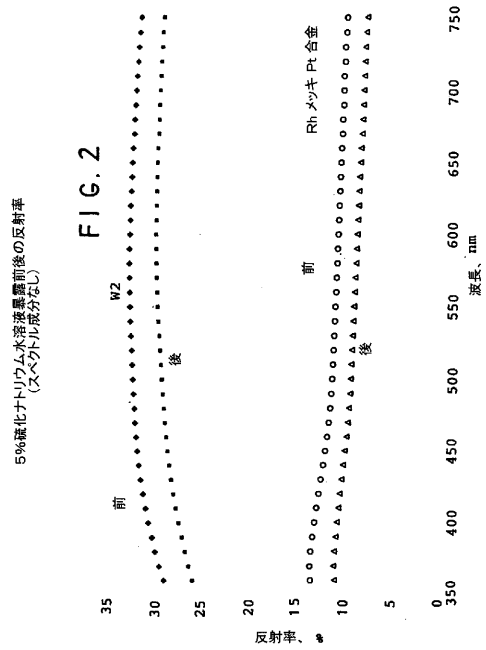
【図2】 本発明の具体的態様による、様々なテストがされた合金の性質を説明するグラフである。

【図3】 本発明の具体的態様による、様々なテストがされた合金の性質を説明するグラフである。

【図1】

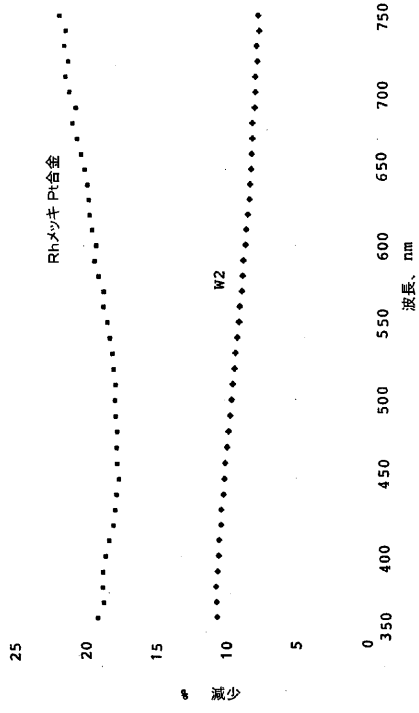


【図2】



5%硫化ナトリウム水溶液10時間暴露後の相対反射率
(スベクトル成分なし)の減少

FIG. 3



フロントページの続き

- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (72)発明者 ウィンストン ロナルド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10583 スカースデール グリフィン アヴェニュー 25
6

審査官 河口 展明

- (56)参考文献 特開平02-043333(JP,A)
特開昭61-034135(JP,A)
特開平03-100159(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 5/04
A44C 1/00-3/00,7/00-27/00
C22C 1/02