



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월01일
 (11) 등록번호 10-1280675
 (24) 등록일자 2013년06월25일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C25D 3/62 (2006.01) *C25D 1/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7008598
- (22) 출원일자(국제) 2008년09월11일
 심사청구일자 2011년02월07일
- (85) 번역문제출일자 2010년04월20일
- (65) 공개번호 10-2010-0075935
- (43) 공개일자 2010년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/062042
- (87) 국제공개번호 WO 2009/037180
 국제공개일자 2009년03월26일
- (30) 우선권주장
 01494/07 2007년09월21일 스위스(CH)
- (56) 선행기술조사문현
 US05256275 A*
 US3475292 A*
 US2660554 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 더 스와치 그룹 리서치 앤 디벨롭먼트 엘티디
 스위스, 마랭 2074, 루 데 쏘 3
 지. 알리프란디니
 스위스, 아스니에레스 체하-1247, 체민 데 베잘레
 이 45
- (72) 발명자
 알리프란디니, 기우세페
 스위스, 어니에레스 체하-1247, 씨에이치. 데 베
 자레이 45
 차이라우드, 미셸
 프랑스, 빌러스-레-락 에프-25130, 루 데 라 포레
 린 19
- (74) 대리인
 이경민, 강명구

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 송종민

(54) 발명의 명칭 독성 금속 또는 독성 반금속의 사용 없이 전기도금에 의해 황색 금 합금 코팅을 수득하는 방법

(57) 요약

본 발명은 구리를 포함하고 두께가 1 내지 800 미크론인 금 합금의 형성에서 전해 도금에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 도금은 세번째 주요 화합물로서 인듐을 포함한다. 본 발명은 전기도금 방법 분야에 관계된다.

특허청구의 범위

청구항 1

알칼리 아우로시아니드 형태인 금 금속, 유기금속 구성성분, 습윤제, 착화제 및 유리 시아니드를 포함하는 욕에 담지된 전극에 대한 금 합금의 전기주조 도금법에 있어서, 광택 반사성(shiny reflective) 황색 유형의 금 합금을 전극에 도금하기 위해서, 상기 합금 금속은 구리 II 시아니드 형태인 구리와 포타슘, 및 인듐 착물(complex indium)임을 특징으로 하는 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 인듐 착물은 아미노카르복실 유형 또는 아미노포스포닉 유형인 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 욕은 1 g.l^{-1} 의 알칼리 아우로시아니드 형태인 금 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 욕은 30 g.l^{-1} 내지 80 g.l^{-1} 의 알칼리 시아니드(alkaline aurocyanide) 형태인 구리II 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 욕은 10 mg.l^{-1} 내지 5 g.l^{-1} 의 인듐 금속 착물(complex indium metal)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 욕은 15 g.l^{-1} 내지 35 g.l^{-1} 의 유리 시아니드를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 습윤제는 농도가 0.05 ml.l^{-1} 내지 10 ml.l^{-1} 임을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 습윤제는 폴리옥시알코일레닉(polyoxyalcoylenic), 에테르 포스페이트, 라우릴 설페이트, 디메틸도데실아민 N 옥시드, 디메틸도데실 암모늄 프로판 설포네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 욕은 아민의 농도가 0.01 ml.l^{-1} 내지 5 ml.l^{-1} 임을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 욕은 0.1 g.l^{-1} 내지 20 g.l^{-1} 아미노카르복실릭 착화제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 욕은 0.1 mg.l^{-1} 내지 20 mg.l^{-1} 의 농도로 탈분극제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 욕은 인산염, 탄산염, 시트르산염, 황산염, 타르타르산염, 글루콘산염, 아인산염 유형의 전도성 염을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 욕의 온도는 50 내지 80°C로 유지되는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 욕의 pH는 8 내지 12로 유지되는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 방법은 0.2 내지 $1.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 금 합금의 전기주조 도금법.

청구항 16

두께가 1 내지 800 미크론이며 구리를 포함하면서, 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 방법으로부터 금 합금 형태인 전해 도금에 있어서, 1N 내지 3N 범위의 광택이 나는 색을 수득하기 위해서, 세번째 주요 화합물로 인듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해 도금.

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 두꺼운 금 합금 층 형태인 전해 도금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 장식 도금 분야에서, 9 캐럿 이상의 순금도(fineness)를 갖는 황색이고, 10 미크론(micron)의 두께를 갖는 연성이며, 높은 수준의 변색 저항성을 갖는 금 전해 도금의 제조에 관한 방법이 공지되어 있다. 상기 도금은 금 및 구리에 더하여 0.1 내지 3g/1의 카드뮴을 함유하는 알칼리성 갈바닉 욕(alkaline galvanic bath)에서 전기분해에 의해 수득된다. 그러나 상기 공지된 방법을 통하여 수득된 도금은 1 내지 10% 수준의 카드뮴을 가진다. 카드뮴은 두꺼운 층, 즉 1 내지 800 미크론의 도금을 촉진하며, 합금에 함유된 구리의 양을 감소시켜 황색 합금을 산출하지만, 카드뮴이 몹시 독성이어서 일부 국가에서는 금지된다.

[0003] 또 다른 공지된 황색 도금은 금과 은을 포함하는 합금이다.

[0004] 카드뮴을 포함하지 않으며 구리와 아연을 포함하는 18 캐럿 금 합금(gold alloy)이 또한 공지되어 있다. 그렇지만, 상기 도금은 매우 분홍색이다(매우 풍부한 구리 순도). 마지막으로, 상기 도금은 약한 내부식성을 가지는데, 이는 합금이 빨리 변색된다는 의미이다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은 황색이며 주요 구성성분들로서 아연도 가지지 않고 카드뮴도 가지지 않는 두꺼운 금 합금층을 도금하기 위한 방법을 제안하여 상기 언급한 결점의 전부 혹은 일부를 극복하는 것이다.

[0006] 그러므로 본 발명은 금 합금 형태인 전해 도금에 관한 것이며, 상기 도금의 두께는 1 내지 800 미크론이고 구리를 포함하며, 세번째 주요 구성성분으로서 인듐을 포함한다는 점에 특징이 있다.

[0007] 본 발명의 또 다른 유리한 특징은 다음과 같다:

[0008] -도금은 사실상 독성 금속 또는 독성 반금속이 없고;

[0009] -도금은 1N 및 3N (ISO 스탠다드 8654에 따름)의 범위의 색을 포함하며;

[0010] -도금은 광택이 있고, 고 내부식성임.

- [0011] 본 발명은 또한 알칼리 아우로시아니드(aurocyanide alkaline) 형태의 금 금속, 유기금속 구성성분들, 습윤제(Wetting agent), 착화제 및 유리 시아니드(free cyanide)를 포함하는 욕에 담지된 전극에 금 합금을 전기주조도금(the galvanoplasty deposition)하기 위한 방법에 관한 것이며, 이러한 방법은 광택 반사성(shiny reflective) 황색 유형의 금 합금을 도금하기 위해서, 합금 금속이 구리 II 시아니드 형태의 구리와 포타슘, 및 아미노카르복실릭 착물형태 또는 아미노포스포릭 착물형태인 인듐이라는 점에 특징이 있다.
- [0012] 본 발명의 또다른 유리한 특징은 다음과 같다:
- [0013] -욕(bath)은 1 내지 10 g.l^{-1} , 바람직하게는 5 g.l^{-1} 의 알칼리 아우로시아니드(alkaline aurocyanide) 형태인 금 금속을 포함함;
- [0014] -욕은 30 내지 80 g.l^{-1} , 바람직하게는 50 g.l^{-1} 의 알칼리 구리 II 시아니드(alcalic copper II cyanide)를 포함함;
- [0015] -욕은 10 mg.l^{-1} 내지 5 g.l^{-1} , 바람직하게는 1 g.l^{-1} 의 착물형태인 인듐 금속을 포함함;
- [0016] -욕은 15 내지 35 g.l^{-1} 의 유리 시아니드를 포함함;
- [0017] -습윤제는 농도가 0.05 내지 10 ml.l^{-1} 및 바람직하게는 3 ml.l^{-1} 임;
- [0018] -습윤제는 폴리옥시알코일레닉(polyoxyalcoylenic), 에테르 포스페이트, 라우릴 세페이트, 디메틸도데실아민-N-옥시드, 디메틸-도데실 암모늄 프로판 설포네이트 유형(types) 또는 알칼리 시아니드(alkaline aurocyanide) 매질 내에서 습윤(wet) 가능한 임의의 그외 다른 유형으로부터 선택됨;
- [0019] -아미노카르복실릭 착화제는 농도가 0.1 내지 20 g.l^{-1} 임;
- [0020] -욕은 농도가 0.01 내지 5 ml.l^{-1} 인 아민을 포함함;
- [0021] -욕은 농도가 0.1 mg.l^{-1} 내지 20 mg.l^{-1} 인 탈분극제(depolariser)를 포함함;
- [0022] -욕은 다음과 같은 유형의 전도성 염(conductive salts)을 포함함: 인산염, 탄산염, 시트르산염, 황산염, 타르타르산염, 글루콘산염 및/또는 아인산염;
- [0023] -욕의 온도는 50°C 내지 80°C 에서 유지됨;
- [0024] -욕의 pH는 8 내지 12에서 유지됨;
- [0025] -상기 방법은 0.2 내지 1.5 A.dm^{-2} 의 전류 밀도(Current density)에서 수행됨.
- [0026] 최적의 도금 품질을 얻기 위해서, 바람직하게는 전기분해한 다음 최소한 450°C 에서 최소한 30분 동안 열 처리를 한다.
- [0027] 욕은 또한 증백제(brightener)를 포함할 수 있다. 증백제는 바람직하게는 부틴디올 유도체(buty nediol derivative), 피리디니오-프로판 설포네이트(pyridinio-propane sulfonate) 또는 이들 둘의 혼합물, 주석염, 설피온화 피마자유(sulfonated castor oil), 메틸이미다졸(methylimidazole), 디티오카르복실산(dithiocarboxylic acid), 예를 들면 티오요소(thiourea), 티오바르비투르 산(thiobarbituric acid), 이미다졸리딘티온(imidazolidinthione) 또는 티오말릭 산(thiomalic acid)이다.
- [0028] 도금예로, 독성 금속 또는 독성 반금속이 없고, 특히 카드뮴이 없으며, 2N 황색, 200 미크론의 두께, 우수한 광채 및 고 마모 저항성 및 고 변색 저항성을 가지는 금 합금이 존재한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 도금은 다음과 같은 유형의 전해욕(electrolytic bath)에서 전기분해로 수득된다:
- [0030] 실시예 1:

- [0031] -Au: 3 g.l⁻¹
- [0032] -Cu: 45 g.l⁻¹
- [0033] -In: 0.1 g.l⁻¹
- [0034] -KCN: 22 g.l⁻¹
- [0035] -pH: 10.5
- [0036] -온도: 65°C
- [0037] -전류 밀도: 0.5 A.dm⁻²
- [0038] -습윤제: 0.05 ml.l⁻¹ NN-디메틸도데실 N 옥시드
- [0039] -이미노디아세틱(Iminodiacetic): 20 g.l⁻¹
- [0040] -에틸렌디아민: 0.5 ml.l⁻¹
- [0041] -포타슘 셀레노시아네이트: 1 mg.l⁻¹
- [0042] 실시예 2:
- [0043] -Au: 6 g.l⁻¹
- [0044] -Cu: 60 g.l⁻¹
- [0045] -In: 2 g.l⁻¹
- [0046] -KCN: 30 g.l⁻¹
- [0047] -NTA: 4 g.l⁻¹
- [0048] -Ag: 10 mg.l⁻¹
- [0049] -디에틸렌트리아민: 0.2 ml.l⁻¹
- [0050] -갈륨, 셀레늄 또는 텔루르: 5 mg.l⁻¹
- [0051] -차아인산나트륨: 0.1 g.l⁻¹
- [0052] -티오말릭 산: 50 mg.l⁻¹
- [0053] -전류 밀도: 0.5 A.dm⁻²
- [0054] -온도: 70°C
- [0055] -pH: 10.5
- [0056] -습윤제: 2 ml.l⁻¹ 에테르 포스페이트
- [0057] 상기 실시예에서, 단열재를 가지는 폴리프로필렌 욕 용기 또는 PVC 욕 용기내에 전해욕이 들어 있다. 욕은 석영, PTFE, 자기류(porcelain) 또는 안정화된 스테인레스 강 열-플런저(stainless steel thermo-plunger)를 사용하여 가열된다. 적당한 음극 교반(cathodic agitation) 및 전해질 흐름이 유지되어야 한다. 양극(anodes)은 백금 도금된 티타늄, 스테인레스 강, 루테늄, 이리듐 또는 이들의 합금으로 제조된다.

- [0058] 상기 조건들하에서, 실시예 1에서는 3분에 $1\mu\text{m}$ 의 도금 속도이고 실시예 2에서는 30분에 $10\mu\text{m}$ 의 광택성 도금이며, $62\text{mg} \cdot \text{A} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 음극 효율(cathodic efficiency)이 수득될 수 있다.
- [0059] 물론, 본 발명은 기술된 실시예로 제한되는 것은 아니며, 본 발명은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백하게 될 다양한 이형 및 변경을 할 수 있다. 특히, 혹은 다음과 같은 무시 가능한 양의 금속을 함유할 수 있다: Ag, Cd, Zr, Se, Te, Sb, Sn, Ga, As, Sr, Be, Bi.
- [0060] 또한, 습윤제는 알칼리 시아니드 매질내에서 습윤가능한 임의의 유형일 수 있다.