



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I507571 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：103113847

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : C25D3/62 (2006.01)

C25D3/56 (2006.01)

(30)優先權：2007/09/21 瑞士

01494/07

(71)申請人：吉艾里普朗迪尼實驗室(瑞士) G. ALIPRANDINI LABORATOIRES (CH)
瑞士史華曲集團研發有限公司(瑞士) THE SWATCH GROUP RESEARCH AND
DEVELOPMENT LTD. (CH)

瑞士

(72)發明人：艾里普朗迪尼 吉斯比 ALIPRANDINI, GIUSEPPE (CH) ; 凱爾勞 米榭爾
CAILLAUD, MICHEL (CH)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1896334A

US 5256275

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 10 頁

(54)名稱

藉由電鑄法但不使用有毒金屬或類金屬而獲致黃金合金沉積的方法

METHOD OF OBTAINING A YELLOW GOLD ALLOY DEPOSITION BY GALVANOPLASTY
WITHOUT USING TOXIC METALS OR METALLOIDS

(57)摘要

本發明係關於用於電鍍浴之前製液(make-up solution)，該前製液含有有機金屬成分、潤濕劑、錯合劑及游離氰化物，特徵在於該前製液另外包含氰化銅 II 形式之銅和鉀、以及錯合銻，以在添加氰化金鹼金屬(alkaline aurocyanide)添加之後電鍍沈積金合金。

The invention relates to a make-up solution for a galvanic bath comprising organometallic components, a wetting agent, a complexing agent and free cyanide, characterized in that the make-up solution further comprises copper in the form of copper II cyanide and potassium, and complex indium allowing, after addition of alkaline aurocyanide, to galvanically depositing a gold alloy.

發明摘要

※申請案號：103113847 (由97135667分割)

※申請日：097年09月17日

※IPC分類：C85D 3/62 (2006.01)

C85D 3/56 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

藉由電鑄法但不使用有毒金屬或類金屬而獲致黃金合金沉積的方法

Method of obtaining a yellow gold alloy deposition by galvanoplasty without using toxic metals or metalloids

【中文】

本發明係關於用於電鍍浴之前製液 (make-up solution)，該前製液含有有機金屬成分、潤濕劑、錯合劑及游離氰化物，特徵在於該前製液另外包含氰化銅 II 形式之銅和鉀、以及錯合銦，以在添加氰化金鹼金屬 (alkaline aurocyanide) 添加之後電鍍沈積金合金。

【英文】

The invention relates to a make-up solution for a galvanic bath comprising organometallic components, a wetting agent, a complexing agent and free cyanide, characterized in that the make-up solution further comprises copper in the form of copper II cyanide and potassium, and complex indium allowing, after addition of alkaline aurocyanide, to galvanically depositing a gold alloy.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

856137-1

856137-1

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

藉由電鑄法但不使用有毒金屬或類金屬而獲致黃金合金沉積的方法

Method of obtaining a yellow gold alloy deposition by galvanoplasty without using toxic metals or metalloids

【技術領域】

本發明係關於厚層金合金形式之電解沉積物及其製造方法。

【先前技術】

在裝飾電鍍領域中，製造金電解沉積物之方法已眾所周知，該金電解沉積物為黃色具有純度大於或等於 9 克拉，10 微米厚度時易延展，並有高程度的耐蝕性。這些沉積物係在含有金及銅之外還含有 0.1 至 3 公克/公升鎘的鹼性電鍍槽中經由電解而獲得。然而，經由這些已知方法所獲得的沉積物具有介於 1 至 10%之間的鎘量。鎘可促進厚膜層之沉積，例如在 1 與 800 微米之間，並可藉由減少內含於合金之銅數量而提供黃色合金，然而，鎘非常毒且在某些國家中是被禁止。

其他已知之黃色沉積物是含有金及銀的合金。

含有銅和鋅且不含鎘之 18 克拉金合金也已知悉。然

而，這些沉積物太過粉紅色（成色上富含太多銅）。最後，這些沉積物有很差的耐腐蝕性，此舉表示彼等會快速地變暗。

【發明內容】

本發明之目標係藉由提供一可沉積厚層金合金層之方法而克服所有或部份上述之缺點，該金合金層為黃色且不含鋅也不含鎳作為主要成份。

因此，本發明係關於金合金形式之電解沉積物，該合金之厚度在 1 與 800 微米之間且含有銅，其特徵在於，該沉積物包含以鈷作為第三個主要成份。

根據本發明之其他有利特徵：

- 該沉積物實質上不含有毒金屬或類金屬；
- 該沉積物含有電場 1N 至 3N 內所包含的顏色（根據 ISO 標準 8654）；
- 該沉積物很閃亮且具高度耐腐蝕性。

本發明也關於一種使金合金電鑄沉積在浸於鍍浴中之電極的方法，該鍍浴含有鹼性氰化金 (aurocyanide alkaline) 形式之金金屬、有機金屬成分、潤濕劑、錯合劑及游離氰化物，其特徵在於，該合金金屬為氰化銅 II 形式之銅和鉀，及以胺基羧酸或胺基磷酸形式錯合之鈷，以沉積一閃亮反射的黃色類型之金合金。

【實施方式】

根據本發明之其他有利特徵：

- 該鍍浴含有 1 至 10 g.l^{-1} 之鹼性氰化金(alkaline aurocyanide)形式的金金屬；
- 該鍍浴含有 30 至 80 g.l^{-1} 之鹼性氰化銅 II；
- 該鍍浴含有 10 mg.l^{-1} 至 5 g.l^{-1} 之錯合形式之銨金屬；
- 該鍍浴含有 15 至 35 g.l^{-1} 之游離氰化物；
- 該鍍浴中之潤濕劑含有介於 0.05 至 10 ml.l^{-1} 之間的濃度；
- 該潤濕劑係選自：聚氧化烯、醚磷酸鹽、硫酸月桂酯、二甲基十二烷基胺-N-氧化物、丙烷磺酸二甲基十二烷基銨形式或能在鹼性氰化物介質中潤濕之任何其他者；
- 胺基羧酸系錯合劑含有介於 0.1 至 20 g.l^{-1} 之間的濃度；
- 該鍍浴含有介於 0.01 至 5 ml.l^{-1} 之間濃度的胺；
- 該鍍浴含有介於 0.1 mg.l^{-1} 至 20 mg.l^{-1} 之間濃度的去極化劑；
- 該鍍浴含有下列類型之導電鹽：磷酸鹽、碳酸鹽、檸檬酸鹽、硫酸鹽、酒石酸鹽、葡萄糖酸鹽及/或膦酸鹽；
- 該鍍浴之溫度係維持在 50 與 80°C 之間；
- 該鍍浴之 pH 係維持在 8 與 12 之間；
- 該方法係以介於 0.2 至 1.5 A.dm^{-2} 的電流密度進

行。

爲了獲得最佳沉積品質，電解之後較佳地係進行熱處理，該熱處理在至少攝氏 450 度下進行至少 30 分鐘。

該鍍浴也可含有亮光劑。此亮光劑較佳地爲丁炔二醇衍生物、N-吡啶基-丙烷磺酸酯或此二者之混合物、錫鹽、磺化蓖麻油、甲基咪唑、二硫羧酸如硫脲、硫巴比妥酸、咪唑啉硫酮或硫蘋果酸。

在實施例之沉積物中，有金合金，不含有毒金屬或類金屬（特別地不含鎘），具有 2N 黃色，厚度 200 微米，極好之亮度及高度耐磨損性和晦暗抗力。

此沉積物係在下列類型之電解槽中經由電解而獲得：

實施例 1：

- Au : 3 g.l^{-1}
- Cu : 45 g.l^{-1}
- In : 0.1 g.l^{-1}
- KCN : 22 g.l^{-1}
- pH : 10.5
- 溫度 : 65°C
- 電流密度 : 0.5 A.dm^{-2}
- 潤濕劑 : 0.05 ml.l^{-1} 之 NN-二甲基十二烷基 N 氧化物
- 亞胺基二乙酸 : 20 g.l^{-1}
- 乙二胺 : 0.5 ml.l^{-1}

- 硒氰酸鉀： 1 mg.l^{-1}

實施例 2：

- Au： 6 g.l^{-1}
- Cu： 60 g.l^{-1}
- In： 2 g.l^{-1}
- KCN： 30 g.l^{-1}
- NTA： 4 g.l^{-1}
- Ag： 10 mg.l^{-1}
- 二伸乙基三胺： 0.2 ml.l^{-1}
- 鎂、硒或碲： 5 mg.l^{-1}
- 次磷酸鈉： 0.1 g.l^{-1}
- 硫蘋果酸： 50 mg.l^{-1}
- 電流密度： 0.5 A.dm^{-2}
- 溫度： $70\text{ }^{\circ}\text{C}$
- pH：10.5
- 潤濕劑： 2 ml.l^{-1} 之醚磷酸酯

在這些實施例中，電解槽內含於具有絕熱性之聚丙烯或 PVC 槽支持物內。該鍍浴利用石英、PTFE、瓷器或穩定之不銹鋼杵熱活塞（thermo-plunger）棒加熱。適當之陰極攪動及電解質流動必須被維持。陽極由鍍鉑之鈦、不銹鋼、鈦、鋁或彼等之合金製成。

在此類條件下可獲得 62 mg.A.min^{-1} 之陰極效率，在實施例 1 中沉積速度為 3 分鐘內 1 微米，而在實施例 2 中

30 分鐘內會有 10 微米的閃亮沉積物。

當然，本發明並不限於解說之實施例，但可有各種熟諳此藝者知悉的變數及變更。特定言之，該鍍浴可含有可以忽略數量的下列金屬：Ag、Cd、Zr、Se、Te、Sb、Sn、Ga、As、Sr、Be、Bi。

此外，潤濕劑可為任何能在鹼性氰化物介質中潤濕者。

申請專利範圍

1. 一種用於電鍍浴之前製液 (make-up solution)，該前製液包含有機金屬成分、潤濕劑、錯合劑及游離氰化物，特徵在於該前製液另外包含氰化銅 II 形式之銅和鉀、以及錯合銨，以使在添加鹼性氰化金 (alkaline aurocyanide) 添加之後電鍍沈積金合金。

2. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該錯合銨為胺基羧酸或胺基膦酸形式。

3. 如申請專利範圍第 2 項之前製液，其中該胺基羧酸錯合劑的濃度介於在 0.1mg.l^{-1} 至 20g.l^{-1} 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該前製液含有 30 至 80g.l^{-1} 之鹼性氰化物形式的銅 II 金屬。

5. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該前製液含有 10mg.l^{-1} 至 5g.l^{-1} 之錯合銨金屬。

6. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該前製液含有 15 至 35g.l^{-1} 之游離氰化物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該潤濕劑的濃度介於 0.05 至 10ml.l^{-1} 之間。

8. 如申請專利範圍第 7 項之前製液，其中該潤濕劑係選自下列類型：聚氧化烯、醚磷酸鹽、硫酸月桂酯、二甲基十二烷基胺 N 氧化物、丙烷磺酸二甲基十二烷基銨。

9. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該前製液含有介於 0.01 至 5ml.l^{-1} 之間的胺濃度。

10. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該前製液

含有濃度介於 0.1 mg.l^{-1} 至 20 mg.l^{-1} 之間的去極化劑。

11. 如申請專利範圍第 1 項之前製液，其中該前製液含有下列類型之導電鹽：磷酸鹽、碳酸鹽、檸檬酸鹽、硫酸鹽、酒石酸鹽、葡萄糖酸鹽及/或膦酸鹽。

12. 一種電鍍浴，特徵在於其包含如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之前製液和鹼性氰化金形式之金金屬，以電鍍沉積閃亮反射的黃色類型之金合金。

13. 如申請專利範圍第 12 項之電鍍浴，其中該電鍍浴包含 1 至 10 g.l^{-1} 之鹼性氰化金形式的金金屬。

14. 如申請專利範圍第 12 項之電鍍浴，其中該電鍍浴包含選自由下列所組成之群組中之金屬：Ag、Cd、Zr、Se、Te、Sb、Sn、Ga、As、Sr、Be 和 Bi，作為電鍍浴中之第 4 種較少重量濃度的金屬。

15. 如申請專利範圍第 14 項之電鍍浴，其中該所選取之金屬為銀，且銀金屬在電鍍浴中的濃度為 10 mg.l^{-1} 。