



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101815814 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 16

(21) 申请号 200880107881. X

(22) 申请日 2008. 09. 11

(30) 优先权数据

01494/07 2007. 09. 21 CH

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/062042 2008. 09. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/037180 FR 2009. 03. 26

(73) 专利权人 G · 阿利普兰迪尼

地址 瑞士阿涅尔

专利权人 斯沃奇集团研究及开发有限公司

(72) 发明人 G · 阿利普兰迪尼 M · 凯劳德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 韦欣华 林森

(51) Int. Cl.

C25D 3/62(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0384679 A1, 1990. 08. 29, 全文.

US 4168214 A, 1979. 09. 18, 全文.

GB 1156186 A, 1969. 06. 25, 全文.

CH 455434 A, 1968. 07. 15, 全文.

GB 1134615 A, 1968. 11. 27, 全文.

审查员 曹东方

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

不使用有毒金属或类似金属由电铸获得黄色
金合金沉积物的方法

(57) 摘要

本发明涉及厚度为 1-800 微米的金合金形式的
电解沉积物, 它包含铜。根据本发明沉积物包含
钼作为第三主组分。本发明涉及电镀方法领域。

1. 在电极上电铸沉积金合金的方法,所述电极浸在包含呈碱性氰亚金酸盐形式的金金属、有机金属组分、湿润剂、配合剂、游离氰化物的浴中,其特征在于合金金属是呈氰化铜 II 形式的铜和钾、配合的铟,其可用于在电极上沉积有光泽和反射性的黄色类型金合金。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述配合的铟是氨基酸或氨基磷酸类型的。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含 $1-10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 呈碱性氰亚金酸盐形式的金金属。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含 $30-80\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 呈碱性氰化物形式的铜 II 金属。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}-5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 配合形式的铟金属。

6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含 $15-35\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 游离氰化物。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述湿润剂浓度为 $0.05-10\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ 。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述湿润剂选自下述类型的湿润剂:聚氧化亚烷基、磷酸醚、月桂基硫酸盐、二甲基十二烷基胺 -N- 氧化物、二甲基十二烷基铵丙烷磺酸盐的类型。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含浓度为 $0.1-20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 的氨基酸配合剂。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含浓度为 $0.01-5\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ 的胺。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含 $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}-20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的去极化剂。

12. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述浴包含下式类型的导电盐:磷酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、葡糖酸盐和 / 或膦酸盐。

13. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于浴的温度保持为 $50-80^{\circ}\text{C}$ 。

14. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于浴的 pH 保持为 8-12。

15. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于此方法在电流密度为 $0.2-1.5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的情况下实施。

16. 根据前述权利要求任一项权利要求所述方法沉积的电解金合金,其厚度为 1-800 微米,包含铜,其特征在于它包含铟作为第三主组分用于得到光亮颜色为 1N-3N 范围。

不使用有毒金属或类似金属由电铸获得黄色金合金沉积物的方法

[0001] 本发明涉及厚层金合金 (alliage d'or) 形式的电解沉积物 (dépôt électrolytique) 和其制造方法。

[0002] 在装饰性电镀领域中, 生产金电解质沉积物的方法是已知的, 其中所述金电解质沉积物是黄色的, 具有的纯度大于或等于 9carats、在厚度为 10 微米呈韧性并具有高的耐失泽 (tarnish resistance) 水平。这些沉积物是在除了金和铜外包含 0.1-3g/l 镉的碱性电铸浴 (galvanic bath) 中通过电解得到的。但是, 这些通过已知方法获得的沉积物具有 1-10% 的镉。镉有益于厚层的沉积作用, 即 1-800 微米的厚层的沉积作用, 通过减小包含在合金中的铜的质量提供黄色合金, 但是镉毒性极强, 在一些国家是被禁止使用的。

[0003] 其它已知的黄色沉积物是包含金和银的合金。

[0004] 包含铜和锌而且不含镉的 18carat 金合金是已知的。但是, 这些沉积物呈非常粉色 (纯度太富含铜)。最后, 这些沉积物具有低抗腐蚀性, 这意味着它们很快失去光泽。

[0005] 本发明的主题是通过提供用于沉积厚金合金层的方法克服所有或部分前述缺陷, 其中所述金合金层是黄色的, 不具有锌也不具有镉作为主要组分。

[0006] 本发明涉及呈金合金形式的电解沉积物, 其厚度为 1-800 微米, 而且包含铜, 其特征在于它包含铟作为第三主组分。

[0007] 本发明其它有利的技术特征:

[0008] - 沉积物基本不含有毒的金属或类金属 (metalloids);

[0009] - 沉积物包含在 1N-3N 范围内的颜色 (根据 ISO 标准 8654);

[0010] - 沉积物具有光泽, 并具有高度抗腐蚀性。

[0011] 本发明还涉及在浸入金金属浴中的电极上电铸沉积金合金的方法, 其中金金属浴包含呈碱性氰亚金酸盐形式的金金属、有机金属组分、湿润剂、配合剂、游离氰化物 (free cyanide), 其特征在于合金金属是呈氰化铜 II 形式的铜和钾、配合的氨基酸或氨基磷酸形式中的铟, 其用于在电极上沉积有光泽具反射性 (reflective) 黄色类型金合金。

[0012] 本发明其它有利的技术特征:

[0013] - 所述浴包含 $1-10\text{g. l}^{-1}$ 呈碱性氰亚金酸盐 (alkaline aurocyanide) 形式的金金属 (d'or métal), 优选 5g. l^{-1} ;

[0014] - 所述浴包含 $30-80\text{g. l}^{-1}$ 碱性 (alcalic) 氰化铜 II, 优选 50g. l^{-1} ;

[0015] - 所述浴包含 $10\text{mg. l}^{-1}-5\text{g. l}^{-1}$ 配合形式中的铟金属, 优选包含 1g. l^{-1} ;

[0016] - 所述浴包含 $15-35\text{g. l}^{-1}$ 游离氰化物;

[0017] 湿润剂浓度为 $0.05-10\text{ml. l}^{-1}$, 优选 3ml. l^{-1} ;

[0018] - 湿润剂选自聚氧化亚烷基 (polyoxyalkylenic)、磷酸醚 (etherphosphate)、月桂基硫酸盐 (lauryl sulphate)、二甲基十二烷基胺 -N- 氧化物 (dimethyldodecylamine-N-oxide)、二甲基十二烷基铵丙烷磺酸盐型 (dimethyl-dodecyl ammonium propane sulfonate types) 或其它任何可在碱性氰化物介质中保湿的形式湿润剂;

- [0019] - 氨基酸配合剂浓度为 $0.1\text{--}20\text{g.l}^{-1}$;
- [0020] - 所述浴包含浓度为 $0.01\text{--}5\text{ml.l}^{-1}$ 的胺 ;
- [0021] - 所述浴包含 $0.1\text{mg.l}^{-1}\text{--}20\text{mg.l}^{-1}$ 的去极化剂 (depolariser) ;
- [0022] - 所述浴包含下式类型的导电盐 : 磷酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、葡糖酸盐和 / 或膦酸盐 ;
- [0023] - 所述浴的温度保持 $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$;
- [0024] - 所述浴的 pH 保持 $8\text{--}12$;
- [0025] - 此方法在电流密度 (current density) 为 0.2 至 1.5A.dm^{-2} 的情况下实施 ;
- [0026] 优选, 电解后进行至少 450°C 温度至少 30 分钟的热处理, 以便得到最佳沉积质量 (deposition quality)。
- [0027] 所述浴还包含光亮剂 (brightener)。光亮剂优选丁炔二醇衍生物 (butynediol derivative)、吡啶基-丙烷磺酸盐 (pyridinio-propanesulfonate) 或两者的混合物、锡盐 (tin salt)、磺化蓖麻油 (sulfonated castor oil)、甲基咪唑 (methylimidazole)、二硫代羧酸 (dithiocarboxylic acid), 如硫脲、硫代巴比妥酸 (thiobarbituric acid), 咪唑烯硫酮 (imidazolidinethione) 或硫羟苹果酸 (thiomalic acid)。
- [0028] 在沉积实施例中有金合金 (gold alloy), 没有有毒金属或类金属, 特别地, 没有镉, 具有 2N 黄色, 厚度为 200 微米, 其具有优异的光亮 (brilliance) 和高度抗磨损和耐失泽性能。
- [0029] 所述沉积是在下述类型电解浴中通过电解得到 :
- [0030] 实施例 1 :
- [0031] -Au : 3g.l^{-1}
- [0032] -Cu : 45g.l^{-1}
- [0033] -In : 0.1g.l^{-1}
- [0034] -KCN : 22g.l^{-1}
- [0035] -pH : 10.5
- [0036] - 温度 : 65°C
- [0037] - 电流密度 : 0.5A.dm^{-2}
- [0038] - 湿润剂 : 0.05ml.l^{-1} NN- 二甲基十二烷基 N 氧化物
- [0039] - 亚氨基二乙酸 (Iminodiacetic) : 20g.l^{-1}
- [0040] - 乙二胺 : 0.5ml.l
- [0041] -Potassium selenocyalate : 1mg.l^{-1}
- [0042] 实施例 2 :
- [0043] -Au : 6g.l^{-1}
- [0044] -Cu : 60g.l^{-1}
- [0045] -In : 2g.l^{-1}
- [0046] -KCN : 30g.l^{-1}
- [0047] -NTA : 4g.l^{-1}
- [0048] -Ag : 10mg.l^{-1}
- [0049] - 二乙三胺 : 0.2ml.l^{-1}

[0050] - 镓、硒或碲 : $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

[0051] - 次磷酸钠 : $0.1\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$

[0052] - 硫羟苹果酸 : $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

[0053] - 电流密度 : $0.5\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$

[0054] - 温度 : 70°C

[0055] - pH :10.5

[0056] - 湿润剂 : $2\text{ml} \cdot \text{l}^{-1}$ 磷酸酯醚

[0057] 在这些实施例中,电解浴被包含在隔热的聚丙烯或 PVC 浴器 (bathholder) 中。使用石英、PTFE、瓷 (porcelain) 或稳定化不锈钢热活塞 (stabilised stainless steel thermo-plungers) 加热该浴。必须保持合适的阴极搅拌 (proper cathodic agitation) 和电解质流 (electrolyte flow)。阳极由镀铂钛 (platinum plated titanium)、不锈钢、钨、铌或它们的合金制成。

[0058] 在这些条件下,可以得到阴极效率 (cathodic efficiency) 为 $62\text{mg} \cdot \text{A} \cdot \text{min}^{-1}$, 在实施例 1 中 3 分钟内沉积速度为 $1\mu\text{m}$, 在实施例 2 中 30 分钟内 $10\mu\text{m}$ 光亮沉积。

[0059] 当然,本发明并不局限于示例的实施例,还可以有本领域技术人员所清楚的各种变化方式和替换方案。特别地,所述浴可以包含可略量的下述金属 :Ag, Cd, Zr, Se, Te, Sb, Sn, Ga, As, Sr, Be, Bi。

[0060] 此外,湿润剂可以是在碱性氧化物介质中能保湿的任何类型的湿润剂。