

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 677 590 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95104115.1**

51 Int. Cl.⁶: **C22C 32/00**

22 Anmeldetag: **21.03.95**

30 Priorität: **13.04.94 DE 4412715**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.95 Patentblatt 95/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR IT LI

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)

72 Erfinder: **Beyer, Hans-Hermann, Dr.**
Birkenanger 11
D-63796 Kahl (DE)
Erfinder: **Starz, Karl-Anton, Dr.**
Adolf-Reichwein-Strasse 12
D-63517 Rodenbach (DE)

54 **Edelmetallhaltiger Werkstoff für Schmuckgegenstände und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Einen edelmetallhaltigen Werkstoff für Schmuckgegenstände mit geringem spezifischen Gewicht, großer Korrosionsbeständigkeit trotz niedrigem Edelmetallgehalt und frei von toxisch bedenklichen Bestandteilen besteht aus 33 bis 99 Gew.% Edelmetallpulver, 1 bis 67 Gew.% eines aushärtbaren organischen Kunststoffs und 0 bis 10 % Füllstoff.

EP 0 677 590 A1

Die Erfindung betrifft einen edelmetallhaltigen Werkstoff für Schmuckgegenstände aus pulverförmigen Edelmetallen und einem nichtmetallischen Zusatzstoff. Außerdem betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung dieser Werkstoffe und der Schmuckgegenstände.

Schmuckgegenstände werden seit altersher aus Edelmetallen, wie Gold, Silber, Platin, Palladium und insbesondere aus deren Legierungen gefertigt. Es sind eine Reihe von Edelmetall-Legierungen bekannt, die für solche Zwecke eingesetzt werden, wobei der Edelmetallanteil normalerweise überwiegt. Speziell die goldhaltigen Legierungen werden dabei nach ihrer Karätigkeit, (d.h. nach ihrem Goldanteil) in 8,9,14,18 und 20 Karat-Legierungen eingeteilt. Die Zulegierung von Nichtedelmetallen ist notwendig, um die mechanischen Eigenschaften der Schmucklegierungen, wie Härte und Abriebfestigkeit zu verbessern.

Einige dieser Legierungen enthalten Schwermetall-Bestandteile, wie beispielsweise Nickel oder Blei, die Allergien auslösen können. Es besteht daher Bedarf an schwermetallfreien Schmuckwerkstoffen.

Der Verkaufspreis von Schmuckgegenständen aus Edelmetallen ist heute zu einem hohen Maße vom Preis der darin enthaltenen Edelmetalle bestimmt. Die Schmuckindustrie ist daher bestrebt, Materialien mit niedrigem Edelmetallgehalt einzusetzen. Diesen Bestrebungen sind jedoch Grenzen gesetzt, da niederkarätige Legierungen (8 kt, 9 kt) keine zufriedenstellenden physikalischen und chemischen Eigenschaften mehr besitzen und insbesondere zur Oxydation und Korrosion neigen.

Aus der DE-PS 31 35 034 ist ein Schmuckwerkstoff bekannt, der neben Edelmetall eine Glaskomponente enthält. Dieser Werkstoff hat jedoch den Nachteil, daß nur etwa 5-6 Gew.% Glasanteile zugefügt werden können, ohne die Verarbeitungseigenschaften des Werkstoffs drastisch zu verschlechtern. Darüberhinaus enthält der Werkstoff aufgrund der Glaskomponente Schwermetalloxide von Blei, Zink oder Zinn, die Allergien auslösen können.

Weiterhin ist die Schmuckindustrie bestrebt, leichtere Edelmetallwerkstoffe und hohle Schmuckteile zu verwenden, um durch ein geringeres Gewicht den Tragekomfort zu erhöhen (z.B. Ohrhinge, Anhänger etc.).

Auf diesem Sektor hat in den letzten Jahren der galvanische Hohl schmuck immer größere Bedeutung gewonnen. Verfahren zur Herstellung von galvanogeformtem Goldhohl schmuck sind beispielsweise in der DE-PS 33 09 397 beschrieben. Ganz allgemein besitzt Hohl schmuck jedoch den Nachteil, daß er eine geringe Festigkeit besitzt und bei Stoß und Druck leicht deformiert wird. Außerdem klingt er beim Aufprall hohl und blechern.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen edelmetallhaltigen Werkstoff für Schmuckgegenstände aus pulverförmigen Edelmetallen und einem nichtmetallischen Zusatzstoff zu entwickeln, der trotz niedrigem Edelmetallgehalt korrosionsbeständig ist, ein geringes spezifisches Gewicht aufweist, keine toxisch bedenklichen Bestandteile enthält und punzierbar ist. Außerdem sollte er zum Ausfüllen der Hohlräume von Hohl schmuck geeignet sein. Weiterhin sollte ein Verfahren zur Herstellung dieser Werkstoffe und der Schmuckgegenstände entwickelt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Werkstoff aus 33 bis 99 Gew.% Edelmetallpulver oder hochedelmetallhaltigem Legierungspulver mit mehr als 60 Gew.% Edelmetall, 1 bis 67 Gew.% eines duroplastischen Kunststoffes und 0 bis 10 Gew.% eines feinteiligen, anorganischen Füllstoffes besteht.

Als aushärtbare organische Kunststoffe lassen sich hierfür als Duroplaste einsetzen. Vorzugsweise verwendet man jedoch Gießharze, die sich durch entsprechende Zusätze aushärten lassen. Als Füllstoffe können die in der Kunststofftechnologie bekannten Materialien verwendet werden, insbesondere feindisperse Kieselsäuren, Silikate oder Aluminiumpulver.

Als Edelmetalle verwendet man insbesondere Gold, Silber oder Platin, vorzugsweise in einer Pulvergröße von 1 bis 100 µm. Außerdem können den Edelmetallen einige Prozent toxisch unbedenklicher Nichtedelmetalle zulegiert sein.

Die Herstellung der Werkstoffe und Schmuckgegenstände erfolgt vorteilhafterweise durch Zusammenmischen der Edelmetallpulver und des duroplastischen Kunststoffes, Einbringen in eine dem Schmuckstück entsprechende Form oder in die Hohlräume eines Hohl schmucks und Aushärtenlassen durch Einwirkung chemischer Reagenzien und/oder Energie.

Der edelmetallhaltige Werkstoff ist bei der Herstellung flüssig bis pastös, homogen in der Zusammensetzung und läßt sich beliebig gießen und formen. Nach einer gewissen Zeit härtet er aus, wobei man feste, maßgetreue Schmuckstücke erhält, die sich anschließend auch noch galvanisch mit einer Edelmetallschicht überziehen lassen.

Als organische Kunststoffe werden vorteilhafterweise kalthärtende organische Gießharze verwendet, die bei Raumtemperatur aushärten und eine genügend lange Topfzeit besitzen. Beispiele sind Zweikomponenten-Epoxidharzsysteme, Zweikomponenten-Acrylsysteme, Polyurethane, Phenolharze oder Silikongießharze.

Zur Herstellung der Werkstoffe werden Edelmetallpulver und organisches Gießharz entsprechend dem gewünschten Edelmetallgehalt (z.B. 18 kt = 75 % Au, 25 % Gießharz) eingewogen und

homogenisiert. Anschließend wird die Mischung beispielsweise in eine Silikonform gegossen oder in ein galvanogeformtes Schmuckstück eingebracht. Bei der anschließenden Aushärtung bei Raumtemperatur findet keine Schrumpfung und keine Blasenbildung statt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Formabnahmegenaugigkeit der Mischung ausgezeichnet ist.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe besitzen bei gleichem Edelmetallgehalt eine geringere Dichte als die bekannten Schucklegierungen. Sie sind gut verarbeitbar und korrosionsbeständig.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. In einem Behälter werden folgende Komponenten eingewogen und gut homogenisiert:

7,50 gr Goldpulver (Korngröße $\leq 30 \mu\text{m}$);

0,83 gr Methylmethacrylat/Styrolgießharz, Komponente 1;

1,67 gr Methylmethacrylat/Styrolgießharz, Komponente 2;

0,075 gr Härterpulver (Benzoylperoxid).

Man erhält ein pastöses, homogenes Gemisch, das zur weiteren Verarbeitung in eine Dosierspitze (Kartusche) gefüllt wird. Die Verarbeitungszeit nach der Härterzugabe beträgt 30 min. Es können hiermit 18-karätige Goldschmuckstücke hergestellt werden.

2. Es werden getrennt zwei Komponenten hergestellt:

Komponente A

15,7 gr Goldpulver (Korngröße $\leq 45 \mu\text{m}$);

4,3 gr Epoxidharz (Bisphenol-A-typ, Epoxiequivalentgewicht 180-250).

Komponente B

14,3 gr Goldpulver (Korngröße $\leq 45 \mu\text{m}$);

5,7 gr Epoxihärter (organisches Amin, flüssig).

Nach dem Mischen der beiden Komponenten enthält man eine Gold-Epoxidharzpaste mit einem Goldgehalt von 75 % (18 kt). Das pastöse Material wird in eine Dosiervorrichtung gegeben und weiter verarbeitet. Die Topfzeit ist gleich der Verarbeitungszeit; sie beträgt ca. 30 Minuten.

3. Die nach Beispiel 1 hergestellte pastöse Gold/Acrylharzzubereitung wird mittels einer Dosiervorrichtung in ein galvanogeformtes Hohl schmuckteil gefüllt. Blasenfreies Füllen erreicht man durch das Anlegen eines leichten Vakuums. Durch Feststellen der Füllmenge (Gewicht des Schmuckstückes vor und nach der Füllung) läßt sich die vollständige Füllung des Teiles überprüfen. Nach der Füllung wird überschüssiges Gold/Acrylharz durch Lösungsmittel entfernt, danach erfolgt die Aushärtung des Werkstoffes bei Raumtemperatur in ca. 24 h. Nach erfolgter Aushärtung kann das Schmuckstück punziert und gegebenenfalls galvanisch nachvergoldet werden. Das Schmuckstück weist einen massiven

Klang auf und ist wesentlich unempfindlicher gegen Stoß- und Druckbelastung als das entsprechende ungefüllte Hohl schmuckteil.

4. Die nach Beispiel 1 hergestellte pastöse Gold/Acrylharzzubereitung wird mittels einer Dosierspitze direkt in die Silikongießform eines Schmuckstückes gefüllt. Die Silikonform wurde vorher mit einem Trennmittel (z.B. Teflonspray) behandelt. Die Formabnahmegenaugigkeit der Zubereitung ist ausgezeichnet. Nach dem Einfüllen des Werkstoffes erfolgt die Aushärtung bei Raumtemperatur in ca. 24 h. Danach wird die Silikonform entfernt, der Angußkanal abgetrennt und das Schmuckstück galvanisch nachvergoldet. Dabei liegt die Schichtdicke des Überzuges zwischen 3-10 μm . Auch dickere Schichten sind möglich. Man erhält ein massives Schmuckstück, das keine Schwermetalle enthält und ein geringes Gewicht besitzt. Der Goldgehalt beträgt 75 % (18 kt).

5. In einem Behälter werden folgende Komponenten eingewogen und gut homogenisiert:

8,5 gr Platinpulver (Korngröße $\leq 30 \mu\text{m}$);

0,5 gr Acrylatharz, Komponente 1, analog Beispiel 1;

1,0 gr Acrylatharz, Komponente 2, analog Beispiel 1;

0,045 gr Härterpulver (Benzoylperoxid).

Man erhält ein pastöses, homogenes Gemisch, das zur weiteren Verarbeitung in eine Dosierspritze (Kartusche) gefüllt wird.

Die weitere Verarbeitung der Zubereitung erfolgt analog der Beispiele 3 und 4. Man erhält Schmuckstücke mit einem Platingehalt von 850/1000.

Patentansprüche

1. Edelmetallhaltiger Werkstoff für Schmuckgegenstände aus pulverförmigen Edelmetallen und einem nichtmetallischen Zusatzstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus 33 bis 99 Gew.% Edelmetallpulver oder hochedelmetallhaltigem Legierungspulvern mit mehr als 60 Gew.% Edelmetall, 1 bis 67 Gew.% eines duroplastischen Kunststoffes und 0 bis 10 Gew.% eines feinteiligen, anorganischen Füllstoffs besteht.
2. Edelmetallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kunststoff aushärtbare Gießharze verwendet werden.
3. Edelmetallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Edelmetalle Gold, Silber oder Platin

mit Teilchengrößen von 1 bis 100 µm eingesetzt werden.

4. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs
nach Anspruch 1 bis 3, 5
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponenten homogen vermischt, in
eine dem Schmuckstück entsprechende Form
oder in die Hohlräume eines Hohl schmucks
eingebracht und durch Einwirken chemischer 10
Reagenzien und/oder Energie ausgehärtet werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 4115

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR-A-2 390 260 (JOHNSON, MATTHEY & CO. LTD.) * das ganze Dokument * ---	1-4	C22C32/00
A	US-A-3 678 145 (BOES) * das ganze Dokument * ---	1-4	
A	FR-A-1 355 167 (POLYMER PROCESSES, INC.) *Zusammenfassung* -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C22C B22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9. Mai 1995	Prüfer Lippens, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	