

### Область изобретения

Настоящее изобретение относится к использованию сероорганических соединений для повышения устойчивости к потускнению сплавов серебра, к изделиям из серебра с повышенной устойчивостью к потускнению, поверхностно-обработанным сероорганическими соединениями, и к способам хранения и демонстрации обработанных изделий. Оно также относится к водным составам, которые можно использовать для обработки металла, который может быть сплавом серебра, но может также быть другим металлом, нуждающимся в обработке поверхности для повышения устойчивости к потускнению, например таким, как медь, латунь или никель.

### Предпосылки изобретения

Сплавы серебра и их устойчивость к потускнению

Серебро британского стандарта (Стерлинг) обеспечивает производителей и ювелиров универсальным и надежным материалом, однако, полученные изделия неизбежно требуют очистки и полировки для того, чтобы время от времени удалять нежелательные продукты потускнения. Хорошо известно, что при повседневном контакте с атмосферой на серебре и сплавах серебра образуется блеск-разрушающая темная пленка, известная как побежалость.

С древних времен было известно, что беспримесное, «чистое», серебро слишком мягко для нормального использования, и поэтому для увеличения твердости и прочности в него вводили добавки благородного металла. Британское законодательство, существующее с XIV века, устанавливает минимальное содержание серебра в изделиях для продажи, равное 92,5% (Британский стандарт Стерлинг), но не регламентирует входящие в него неблагородные металлы. Многолетний опыт убедил ювелиров в том, что медь является наиболее подходящим из доступных металлов. Современные производители листового серебра придерживаются этого состава, хотя иногда для большей пластичности часть меди заменяют кадмием. Стерлинговое серебро с содержанием 2,5% кадмия представляет собой стандартный материал для формования и штамповки. Во многих странах Европы для изготовления столовых приборов и посуды обычно используют сплавы серебра с более низким качеством. Сплавы 800-й пробы (800 частей Ag на тысячу) преимущественно используют в Южной и Центральной Европе в то время, как в Скандинавии преобладает стандарт 830.

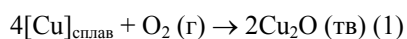
Во всех крупных производящих компаниях большинство операций отжига и пайки, необходимых для сборки готовых изделий или полуфабрикатов, выполняют в пламени газовоздушной паяльной лампы. Окислительная или восстановительная природа пламени и температура изделий регулируются только искусством ювелира. Кислород легко проходит через чистое серебро, особенно когда оно разогрето докрасна. Само серебро не окисляется на воздухе, но медь в сплаве серебро/медь окисляется до оксидов одно- или двухвалентной меди. Травление окисленной поверхности изделия горячей разбавленной серной кислотой удаляет внешний, но не глубоко внедрившийся оксид меди, в результате поверхность состоит из чистого или беспримесного серебра, покрывающего слоя смеси серебро/оксид меди. Чистое серебро легко проницаемо при дальнейшем нагревании, что приводит к окислению меди, находящейся глубже под поверхностью. Последовательные стадии отжига, холодной обработки и травления создают после легкой полировки поверхность с блеском серебра, но при более основательной полировке проявляются темные и некрасивые пятна, известные как «пятна нагрева» или «перегрев». Операции пайки из-за более высоких температур приводят к появлению еще большего количества таких глубоких пятен. Когда глубина пятна превышает примерно 0,025 мм (0,010 дюйма), сплав, кроме того, растрескивается, и его трудно паять, поскольку поверхность оксида не смачивается припоем и не образуется правильного металлического спая.

Патент GB-B-2255348 (Rateau, Albert and Johns; Metalcurop Recherche) раскрыл новый серебряный сплав, который сохранял твердость и блеск, характерные для сплавов Ag-Cu, но имел меньше проблем, связанных с тенденцией меди к окислению. Сплавы представляли собой тройные системы Ag-Cu-Ge, содержащие по меньшей мере 92,5 мас.% Ag, 0,5-3 мас.% Ge и остальное, кроме примесей, медь. Было заявлено, что сплавы не тускнеют на воздухе в обычных условиях при традиционных операциях изготовления, обработки и отделки, легко деформируются в холодном состоянии, легко паяются и не дают заметной усадки при литье. Также было заявлено, что сплавы обладают необычайной пластичностью и растяжимостью и после отжига необходимой твердостью. Было заявлено, что германий оказывает защитное действие и ответственен за удачную комбинацию свойств новых сплавов, образуя твердые растворы как с фазой серебра, так и с фазой меди. Было сказано, что микроструктура сплава включает две фазы: твердый раствор германия и меди в серебре, который окружен нитевидным твердым раствором германия, серебра и меди. Было указано, что германий в обогащенной медью фазе ингибирует окисление поверхности этой фазы за счет образования тонких защитных покрытий GeO или GeO<sub>2</sub>, которые препятствуют образованию пятен перегрева во время пайки и отжига в пламени в результате окисления меди при высоких температурах. Более того, за счет добавления германия подавлялось потускнение и поверхность становилась не черной, а бледно-желтой, и продукты потускнения легко удалялись с помощью водопроводной воды. Было сказано, что сплав может применяться, среди прочего, в ювелирных изделиях. Однако раскрытый в указанном патенте сплав имеет ограничения, поскольку содержит крупные зерна,

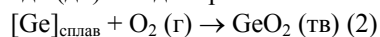
что приводит к слабой деформируемости и образованию больших полостей из низкоплавких эвтектик, а это вызывает локальное плавление поверхности при нагревании сплава паяльной лампой.

Патенты US-A-6168071 и EP-B-0729398 (Johns) раскрывают сплав серебро/германий, который содержит по меньшей мере 77 мас.% серебра и 0,4-7 мас.% германия и остальное, кроме примесей, медь, причем сплав содержит элементарный бор в качестве добавки, измельчающей зерна, при концентрации больше 0 м.д., но меньше 20 м.д. Бор можно ввести в состав сплава в виде сплава медь/бор с 2 мас.% элементарного бора. Было сообщено, что при такой низкой концентрации бора достигается прекрасный эффект измельчения зерна в сплаве серебро/германий, что придает сплаву повышенную прочность и пластичность по сравнению со сплавом серебро/германий без бора. Бор в сплаве ингибирует рост зерна даже при температурах, используемых в ювелирном производстве при пайке, и было указано, что образцы сплава устойчивы к изъязвлению даже при повторном нагревании до температур, при которых эвтектика медь/германий в обычных сплавах уже расплавилась бы. Прочные и эстетически привлекательные соединения между отдельными элементами сплава можно получить без использования присадки между свободными поверхностями двух элементов, и соединение встык или внахлест можно осуществить с помощью диффузионного процесса или методом контактной электросварки или лазерной сварки. По сравнению со сварным швом в Стерлинговом серебре сварной шов в описанном выше сплаве содержит, в среднем, более мелкое зерно, что повышает формуемость и пластичность швов, и при обработке сплава 830-й пробы с помощью плазменной сварки и полировки не нужна шлифовка.

Тройной и четверной сплавы, например Ag-Cu-Ge и Ag-Cu-Zn-Ge, включают в качестве легирующих элементов два неблагородных металла, Cu и Ge, в исходном благородном металле Ag. При контакте с окислительной атмосферой могут рассматриваться две реакции окисления. Во-первых, окисление меди до оксида одновалентной меди:



Во-вторых, окисление германия до (ди)оксида германия:



Приведенное уравнение указывает на образование оксида германия(IV)  $\text{GeO}_2$ , но может также образоваться оксид германия(II)  $\text{GeO}$  или промежуточное соединение  $\text{Ge}_x\text{O}_y$ , где  $x$  равен 1 и  $y$  больше 1, но меньше 2. В стандартных условиях, т.е. когда чистые Cu и Ge реагируют с чистым кислородом при давлении 1 атм с образованием фазы чистого оксида, возможны обе реакции, причем химическая движущая сила реакции (2) в 1,65 раз выше, чем движущая сила реакции (1).

Согласно патенту WO 02/095082 (Johns) устойчивость к потускнению тройных сплавов серебра, меди и германия или четверных сплавов серебра, меди, цинка и германия можно повысить путем литья расплавленной смеси с образованием сплава и его отжига для уменьшения толщины зерен и их рекристаллизации в сплаве, причем отжиг проводят при селективно окислительной атмосфере, например  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , для того, чтобы промотировать образование  $\text{GeO}_2$  и предотвратить образование  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Обрабатывающие составы для удаления или предотвращения потускнения серебра

Для удаления потускнения и/или ингибирования образования потускнения предлагались разные способы очистки или защиты Стерлингового серебра и серебра других известных проб.

Патент US-A-2841501 раскрывает состав для полировки серебра на основе абразивного порошка и н-алкантиола  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ , который считается нетоксичным, имеет слабый запах и защищает серебро от потускнения за счет образования мономолекулярного слоя R-S-Ag, в котором R представляет алкантиольную цепь, причем указанный слой образует физический барьер между серебром и реакционноспособными компонентами атмосферы.

Патент GB-A-1130540 относится к защите готовой поверхности Стерлингового или Британского серебра на стадии изготовления и раскрывает способ, состоящий из следующих стадий:

смачивание чистой поверхности серебра в изделии раствором, содержащим 99 мас.ч. летучего органического растворителя, например трихлорэтилена или 1,1,1-трихлорэтана, и 0,1-1,8 мас.ч. растворенного вещества, содержащего -SH-группу и способного образовывать прозрачный бесцветный защитный слой на поверхности серебра, например стеарил- и цетилмеркаптан или триглицолят;

взаимодействие раствора с поверхностью с образованием такого слоя и упаривание растворителя; и промывка поверхности раствором поверхностно-активного вещества, ополаскивание поверхности горячей водой и сушка.

Заявлено, что приведенный способ обеспечивает «долговременную чистовую обработку» для длительного хранения изделия до тех пор, пока оно не попадет к потребителю.

Было показано, что галогенидпроизводные углеводородов являются наиболее подходящими растворителями, но их применение с экологической точки зрения остается проблематичным. Было отмечено, что простые эфиры являются горючими и токсичными веществами, а низшие спирты являются плохими растворителями. Вода не упоминается в качестве растворителя. Заявители видели в Интернете сообщение от ATOFINA Chemicals Inc., согласно которому растворимость меркаптанов в воде уменьшается

от 23,30 г/л в случае метилмеркаптана до 0,00115 г/л в случае нонилмеркаптана, а данные для гексадецил- и октадецилмеркаптанов (CAS 2885-00-9) показывают, что они нерастворимы в воде.

Патент US-A-6183815 (Enick) также указывает, что обработки указанного типа приводят к получению самообразующегося покрытия из тиольных соединений, в котором атомы серы связаны с поверхностью металла и алкильные группы направлены в сторону от поверхности металла. В приведенных там примерах фторалкиламида, например  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ , в водных растворах спиртов, например в водном изопропанол, наносят распылением на поверхность серебра, после чего поверхность ополаскивают и просушивают мягкой тканью. Фторалкиламида не имеют выраженного запаха и могут растворяться в низших спиртах или в смесях спирт/вода, хотя, как видно из описания и примеров, не все спиртовые растворители образуют хорошие пленки.

Yousong Kim et al. сообщают, что адсорбция тиолов на серебре протекает через анодное окисление, которое вызывает сдвиг потенциала разомкнутого контура металла субстрата в отрицательном направлении или пик анодного тока, если потенциал фиксирован:



(M=Au или Ag), см. <http://www.electrochem.org/meetings/past/200/abstracts/symposia/h1/1026.pdf>

Kwan Kim, Adsorption and Reaction of Thiols and Sulfides on Noble Metals, Raman SRS-2000, 14-17 August 2000, Xaimen, Fujian, China, <http://pross.org/icorsxm/paper/kuankim.pdf>, также раскрывает получение самообразующихся монослоев и сообщает, что алкантиолы, диалкилсульфиды и диалкилдисульфиды самообразуются на поверхностях серебра с алифатическими дитиолами с образованием дитиолятов путем образования двух связей Ag-S.

В отличие от вышесказанного, литературные данные по образованию алкилтиолов германия относительно немногочисленны. О диссоциативной адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  на поверхности Ge(100) с образованием адсорбированных -SH-групп и адсорбированных гидридов сообщили Nelen et al., Applied Surface Science, 150, 65-72 (1999), см. <http://www.chem.missouri.edu/Greenlief/pubs/00005797.pdf>, см. также сообщение Prof. Michael Greenlief, University of Missouri-Columbia <http://www/chem/missouri.edu/Greenlief/Research.html> о том, что при контакте  $\text{H}_2\text{S}$  с поверхностью Ge(100) происходит диссоциативная адсорбция, за которой можно следить методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. О реакции алкантиолов с Ge с образованием высококачественного монослоя сообщено в контексте полупроводниковой и нанотехнологии, Han et al., J. Am. Chem. Soc., 123, 2422 (2001). В описанном эксперименте тонкий лист Ge(111) обрабатывают ультразвуком в ацетоне для растворения органических примесей, затем погружают в концентрированный раствор HF для удаления остаточного оксида и получают поверхность с концевыми атомами водорода, после чего тонкий лист погружают в раствор алкантиола в изопропанол, обрабатывают ультразвуком в пропанол и сушат.

### Сущность изобретения

Хотя патент GB-A-1130540 декларирует обеспечение долговременной обработки, опыт одного из авторов, который является ювелиром, говорит, что такая обработка не решает всех проблем с потускнением за время между изготовлением и доставкой покупателю или пользователю и страдает многими недостатками. Хотя серебро может быть доставлено к продавцу в непотускневшем состоянии, это во многом обеспечивается упаковкой, выполненной производителем, которая защищает изделие от воздуха. Как только упаковку удаляют и изделие помещают в атмосферу магазина, например, в отеле, оно оказывается в контакте с воздухом и подвергается нагреву от искусственного освещения, изделие из традиционного Стерлингового серебра могла бы потребоваться повторная полировка через неделю, а уже через 2 недели оно обычно так тускнеет, что его невозможно продать. При экспозиции изделия срок его жизни до заметного потускнения может составить всего 3-4 дня. Повторная полировка приводит к износу и мелким царапинам так, что, если изделие не удалось быстро продать, оно теряет свой первоначальный вид. Необходимость в полировке выставленного серебра через короткие интервалы времени повышает стоимость труда ювелиров или торговых работников, которых нанимали для того, чтобы продавать изделия, а не чистить их. Поэтому потускнение в пункте продажи или при экспонировании создает серьезную проблему, которая снижает готовность тех, кто участвует в поставке и рекламировании серебряных изделий, и которая еще не получила адекватного решения.

Когда продукт поступает к покупателю, конечно, желательно, чтобы проблема удаления потускнения по возможности не была часто повторяющейся и нетребовательной.

Сплавы серебра согласно патентам GB-B-2255348 и EP-B-0729398 сейчас коммерчески доступны в Европе и США под торговой маркой Аргентум, и использованное здесь слово «Аргентум» относится к этим сплавам. Хотя они проявляют повышенную устойчивость к потускнению по сравнению, например, со Стерлинговым серебром и любые потускнения, которые образуются, можно удалить простой промывкой, все еще имеются возможности для повышения устойчивости к потускнению. Это справедливо даже в том случае, когда отжиг проводят в селективно окислительной атмосфере, как это раскрыто в патенте WO 02/095082.

В настоящее время было установлено, что алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид можно использовать для обработки поверхности сплава серебра, содержащего некоторое количество германия, который эффективно уменьшает пятна перегрева и/или потускнения для того, чтобы снижать или дополнительно снижать потускнение сплава так, что образец можно подвергать действию

газообразного сероводорода над 20% раствором полисульфида аммония в течение по меньшей мере 30 мин и обычно 45-60 мин при комнатной температуре при сохранении, в основном, непотускневшего вида.

Изобретение поэтому относится к способу обработки готового изделия или полуфабриката - столовых приборов, посуды или ювелирного изделия - из сплава серебро/германий с содержанием серебра по меньшей мере 77 мас.% и германия 0,4-7%, остальное, в основном, медь, для уменьшения или дальнейшего уменьшения потускнения изделия так, что образец сплава, из которого изготовлено изделие, можно поместить вблизи 20% раствора полисульфида аммония по меньшей мере на 30 мин при сохранении, в основном, непотускневшего вида, причем указанный способ включает поверхностную обработку указанного изделия алкантиолом, алкилтиогликолятом, диалкилсульфидом или диалкилдисульфидом.

Указанный способ может включать дополнительную стадию упаковки изделия.

Кроме того, изобретение предлагает готовое изделие или полуфабрикат столовых приборов, посуды или ювелирных украшений из сплава серебра, содержащего количество германия, которое эффективно для уменьшения пятна перегрева и/или потускнения, и которое было обработано C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>алкантиолом, алкилтиогликолятом, диалкилсульфидом или диалкилдисульфидом, и которое проявляет устойчивость к потускнению так, что образец сплава, из которого сделано изделие, можно поместить вблизи 20% раствора полисульфида аммония по меньшей мере на 30 мин при сохранении, в основном, непотускневшего вида.

Приведенный выше ускоренный тест на потускнение, в котором изделие подвергается воздействию газообразного сероводорода из раствора полисульфида аммония, над которым оно подвешено на высоте, например, 30 мм, соответствует периоду в год или более нахождения в месте продажи, где изделие выставлено и подвергается воздействию окружающей атмосферы и может подвергаться воздействию повышенных температур. Именно комбинация защитной функции германия в сплаве с дополнительной защитой сероорганическим соединением считается ответственной за наблюдаемое повышение устойчивости к потускнению. Период, в течение которого изделие сохраняет свой непотускневший вид в жестких условиях, может быть в 3 и более раз больше соответствующего периода для изделия, не обработанного сероорганическим соединением. Это является неожиданным, поскольку такой же ускоренный тест на потускнение, проведенный в таких же условиях с изделием из стандартного Стерлингового серебра, не содержащего защитного германия, не обнаружил значительного увеличения времени до потускнения в случае образцов, не обработанных и обработанных сероорганическим соединением. Ускоренные тесты на потускнение, выполненные с образцами серебра Аргентум и стандартного Стерлингового серебра, которые погружали в растворы октадецилмеркаптана и гексадецилмеркаптана, показали, что защитный тиол удаляется из образца стандартного Стерлингового серебра, но не из образцов серебра Аргентум, при протирке тканью, смоченной растворителем (EnSolv 765 - растворитель на основе n-пропилбромиды, рассмотренный ниже). При ускоренном тестировании участки стандартного Стерлингового серебра, протертые растворителем, изменяли цвет быстрее, чем непротертые участки, в то время как в случае серебра Аргентум не была замечена разница в состоянии протертых и непротертых участков, что предполагает более прочную и эффективную связь с тиолом.

Об ускоренных тестах на потускнение со Стерлингом из Аргентума с использованием полисульфида аммония сообщалось Американским Обществом ювелиров, см. <http://www.silversmithing.com/largentium4.htm>, и в сравнительном тесте Стерлинг из Аргентума оставался непотускневшим спустя час в то время, как традиционное Стерлинговое серебро тусклоло менее чем через 15 мин. Однако в этом тесте 0,5 мл 20% раствора полисульфида аммония смешивали с 200 мл дистиллированной воды так, что условия теста были значительно менее жесткими, чем при контакте образцов с самим 20% раствором. В патенте WO 02/095082 образцы помещали вблизи над 20% полисульфидом аммония, но времена экспозиции были относительно короткими, и первое появление желтизны для сплавов Ag-Cu-Ge было отмечено уже через 3-5 мин. Другие тесты, описанные в этом патенте, включали помещение образцов в эксикатор, содержащий микрозернистые порошки серы и нитрата кальция, которые оказывали менее жесткое воздействие, чем полисульфид аммония.

В одном из разделов программы разработки улучшенных составов для обрабатывающих агентов, описанных выше, авторы неожиданно обнаружили, что обрабатывающие агенты можно растворять или диспергировать непосредственно в водном растворе поверхностно-активного вещества без предварительного растворения обрабатывающего агента в органическом растворителе и последующего смешения полученного раствора с водной жидкостью. Варианты приведенных выше композиций оптически прозрачны и устойчивы при хранении при окружающей температуре в течение недель или месяцев. Поэтому композиции для обработки могут быть на основе воды и содержать алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид и смесь анионного поверхностно-активного вещества с нейтральным или амфотерным поверхностно-активным веществом и водой.

#### **Подробное описание изобретения**

##### **Сплавы серебро-медь-германий**

Сплавы, которые можно обрабатывать согласно данному изобретению, включают сплав серебра, содержащий германий в количестве, эффективном для уменьшения пятен перегрева и/или потускнения. Патент US-A-6406664 (Diamond) раскрывает, что количество германия, составляющее всего 0,1 мас.%, может быть эффективным при условии, что присутствует заметное количество олова, и хотя примеры составов приведены, но данные тестирования коррозии или пятен перегрева отсутствуют как для изде-

лий, приготовленных литьем, так и для изделий, приготовленных из листа. Авторы считают, что количество 0,5 мас.% Ge обеспечивает предпочтительный и более реалистичский нижний предел, и на практике использование менее 1 мас.% нежелательно. Двухкомпонентный сплав без меди может содержать 99% Ag и 1% Ge, а сплав, свободный от потускнения, полученный литьем, для ювелирных изделий, как сообщалось, содержит 2,5% Pt, 1% Ge и остальное Ag, а также необязательно содержит Zr, Si или Sn.

Тройные сплавы Ag-Cu-Ge и четверные сплавы Ag-Cu-Zn-Ge, которые можно подходящим образом обрабатывать по способу настоящего изобретения, содержат по меньшей мере 30% серебра, предпочтительно по меньшей мере 60%, более предпочтительно по меньшей мере 80% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 92,5 мас.%, и максимально не более 98%, предпочтительно не более 97% от сплава. Содержание германия в сплавах Ag-Cu-(Zn)-Ge должно быть по меньшей мере 0,1%, предпочтительно по меньшей мере 0,5%, более предпочтительно по меньшей мере 1,1%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,5 мас.%, и максимально предпочтительно не более 6,5%, более предпочтительно не более 4%.

При желании, германий может быть замещен, частично, одним или более элементами, которые обладают окислительным потенциалом и выбраны из Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Er, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Si, Sn, Ti, V, Y, Yb и Zr при условии, что они не оказывают отрицательного влияния на способность германия повышать устойчивость сплава к появлению пятен перегрева и к потускнению. Массовое соотношение между германием и замещающими элементами может находиться в интервале от 100:0 до 60:40, предпочтительно от 100:0 до 80:20. Предпочтительно содержание германия состоит полностью из германия, т.е. массовое соотношение равно 100:0.

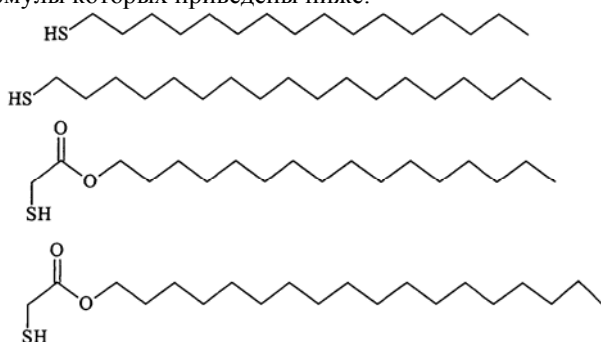
Остальную часть тройных сплавов Ag-Cu-Ge, кроме примесей и какого-либо измельчителя зерна, будет составлять медь, которая должна присутствовать в количестве по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1%, более предпочтительно по меньшей мере 2% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 4% от массы сплава. Для тройного сплава «800-й пробы» подходит, например, содержание меди 18,5%. Остальную часть четверных сплавов Ag-Cu-Zn-Ge, кроме примесей и какого-либо измельчителя зерна, будут составлять медь, которая должна присутствовать в количестве по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1%, более предпочтительно по меньшей мере 2% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 4% от массы сплава, и цинк, который должен присутствовать в массовом соотношении к меди не более 1:1. Поэтому цинк необязательно присутствует в сплавах серебро-медь в количестве от 0 до 100 мас.% от содержания меди. Для четверного сплава «800-й пробы», например, подходит содержание меди 10,5% и содержание цинка 8%.

Кроме серебра, меди и германия и необязательно цинка сплавы предпочтительно содержат измельчитель зерна (добавку, измельчающую зерно) для ингибирования роста зерна во время обработки сплава. Подходящие измельчители зерна включают бор, иридий, железо и никель, но бор является особенно предпочтительным элементом. Измельчитель зерна, предпочтительно бор, может присутствовать в сплавах Ag-Cu-(Zn)-Ge в количестве от 1 до 100 м.д. (ppm), предпочтительно от 2 до 50 м.д., более предпочтительно от 4 до 20 м.д. по массе сплава.

В предпочтительном варианте сплав представляет собой тройной сплав, состоящий, кроме примесей и любого измельчителя зерна, из 80-96% серебра, 0,1-5% германия и 1-19,9% меди по массе сплава. В более предпочтительном варианте сплав представляет собой тройной сплав, состоящий, кроме примесей и любого измельчителя зерна, из 92,5-98% серебра, 0,3-3% германия и 1-7,2% меди от массы сплава, а также от 1 до 40 м.д. бора в качестве измельчителя зерна. Еще в одном предпочтительном варианте сплав представляет собой тройной сплав, состоящий, кроме примесей и любого измельчителя зерна, из 92,5-96% серебра, 0,5-2% германия и 1-7% меди от массы сплава, а также от 1 до 40 м.д. бора в качестве измельчителя зерна.

#### Защитные реагенты

В качестве защитного реагента можно использовать соединение, содержащее алкильную группу с длинной цепью и группу -SH или -S-S-, например алкантиол, диалкилсульфид или диалкилдисульфиды, в которых углеродная цепь предпочтительно состоит по меньшей мере из 10 атомов углерода и может представлять C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>. Соединения с группой -SH или -S-S-, которые можно использовать, включают насыщенные алифатические соединения с прямой цепью, содержащие 16-24 атомов углерода в цепи, например цетилмеркаптан (гексадецилмеркаптан), стеарилмеркаптан (октадецилмеркаптан) и цетил- и стеарилтиогликоляты, формулы которых приведены ниже.



Октадецилмеркаптан представляет собой бледно-желтое воскообразное вещество, нерастворимое в воде и плавящееся при 15-16°C. Гексадецилмеркаптан также представляет собой белое или бледно-желтое воскообразное вещество, которое плавится при 30°C.

#### Составы на основе органических растворителей

Защитный реагент можно использовать в виде раствора в растворителе, например в неполярном органическом растворителе, таком как спирт, например метиловый или этиловый спирт, кетон, например ацетон или метилэтилкетон, простой эфир, например диэтиловый эфир, сложный эфир, например н-бутилацетат, углеводород, галогенпроизводное углеводород, например метиленхлорид, 1,1,1-трихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен или HCFC 141b. Защитный реагент может составлять 0,1-1 мас.% растворителя. Можно использовать растворители на основе алкил- или арилгалогенидов, например н-пропилбромид, который в настоящее время является предпочтительным, благодаря короткому сроку жизни этого соединения в атмосфере, его сравнительно низкой токсичности по сравнению с другими галогенуглеводородами, его химическим и физическим свойствам и температуре кипения, теплоемкости и скрытой теплоте испарения.

Патент US-A-5616549 раскрывает смесь растворителей, содержащую от 90 до примерно 96,5% н-пропилбромида; от 0 до примерно 6,5% смеси терпенов, которая содержит от 35 до примерно 50% цис-пинана и от 35 до примерно 50% транс-пинана; и от 3,5 до примерно 5% смеси низкокипящих растворителей, которая содержит от 0,5 до 1% нитрометана, от 0,5 до 1% 1,2-бутиленоксида и от 2,5 до 3% 1,3-диоксолана. Смесь растворителей имеет следующие преимущества:

(i) она, по существу, стабилизирована против действия любой свободной кислоты, которая может образоваться при окислении смеси на воздухе, при гидролизе смеси в присутствии воды и при пиролизе смеси под действием высокой температуры;

(ii) она невоспламеняющаяся и не обладает корродирующими свойствами;

(iii) различные компоненты смеси растворителей не регламентируются предписаниями U.S. Clean Air Act; и

(iv) ни один из компонентов смеси растворителей не является известным агентом, вызывающим рак (т.е. компоненты не входят в списки N.T.I., I.A.R.C и California Proposition 65 и не регламентируются предписаниями OSHA).

Более того, смесь растворителей обладает высокой растворяющей способностью и ее каурибутанольное число превышает 120 и более предпочтительно превышает 125. Кроме того, смесь растворителей имеет скорость испарения по меньшей мере 0,96 (принимая за единицу скорость испарения 1,1,1-трихлорэтана). Нелетучий остаток после испарения смеси растворителей (NVR) составляет менее 2,5 мг и более предпочтительно нелетучего остатка не остается совсем. Растворители согласно указанному патенту доступны от Enviro-Tech International, Inc. of Melrose Park, Illinois, USA под торговой маркой EnSolv.

#### Составы на основе органического растворителя и воды

Для многих целей, например для промышленного применения малого масштаба, может оказаться предпочтительным проводить обработку против потускнения с использованием преимущественно системы водных растворителей. Для этой цели защитный реагент можно растворить в несмешивающемся с водой органическом растворителе, например в растворителе на основе н-пропилбромида, полученный раствор можно смешать с относительно концентрированным мылом на водной основе или детергентной композицией, которая действует как «носитель», после чего добавить к полученной смеси воду и получить водный раствор для обработки или комбинированный раствор для обезжиривания и обработки. Таким образом, водный раствор для обработки имеет то преимущество, что не нужна растворяющая система для обезжиривания, раствор легко приготовить и можно использовать холодным, а все поверхности погруженных изделий могут приходиться в контакт со стеарилмеркаптаном или другими реагентами для обработки, причем для серебра Аргентум требуется только от 2 мин до 1 ч пребывания в растворе, и изделия легко сполоснуть и высушить, поскольку капли воды отталкиваются от поверхности полированного серебра, и раствор для обработки можно легко использовать в производстве до отправки изделий к продавцам.

Предпочтительные детергенты на основе воды могут быть основаны на анионных, алкоксилированных неионных или водорастворимых катионных поверхностно-активных веществах или их смесях и предпочтительно имеют pH 7 или близкий к 7. Анионные поверхностно-активные вещества могут быть на основе алкилсульфатов и алкилбензилсульфонатов, чье вредное воздействие на кожу при продолжительном контакте можно уменьшить за счет совместного присутствия или применения алкилэтоксисульфатов (US-A-3793233, Rose et al.; 4024078 Gilbert; 4316824 Pancherni). Могут также присутствовать другие известные поверхностно-активные вещества, см., например, US-A-4555360 (Bissett). Подходящий состав, содержащий 5-15 мас.% неионных поверхностно-активных веществ и 15-30 мас.% анионных поверхностно-активных веществ, продается в Великобритании под торговой маркой Fairy Liquid (Proctor & Gamble).

Водную жидкость можно также приготовить путем растворения реагента для обработки в неорганическом растворителе и добавления относительно концентрированной водной детергентной жидкости, например неразбавленной Fairy Liquid. Так получается детергентная жидкость, которая имеет ряд преимуществ: мыльную жидкость легко приготовить, жидкость легко применить для изделий из серебра

Аргентум с помощью влажной губки/ваты/ткани и т.д., жидкость и пена дают возможность стеарилмеркаптану или другому реагенту для обработки проникать в такие недоступные участки изделия, куда ткань не имеет доступа, изделия легко ополаскиваются и сушатся, поскольку капли воды отталкиваются от поверхности полированного серебра, и процесс можно легко использовать в окружающей атмосфере производства перед тем, как изделия отправляются к продавцам, и можно также легко использовать в атмосфере магазина или дома. Далее, гидрофобные свойства, приданные серебру/сплаву серебра при обработке реагентами на основе тиолов, могут облегчить или преодолеть проблемы пятен от воды и водного травления, возникающих в результате процессов ополаскивания при производстве или домашнем использовании.

#### Составы на основе водных жидкостей

С удивлением было обнаружено, что составы, содержащие эффективные количества реагентов для обработки, можно приготовить их растворением непосредственно в водных жидкостях, содержащих анионное и нейтральное или амфотерное поверхностно-активное вещество и не содержащих несмешивающихся с водой органических растворителей и предпочтительно никаких других растворителей. Реагенты для обработки можно растворить в относительно концентрированных водных жидкостях, содержащих поверхностно-активное вещество, которые можно применять как таковые или после последующего разбавления водой, смотрите, в частности, инструкции, приведенные в предыдущем разделе.

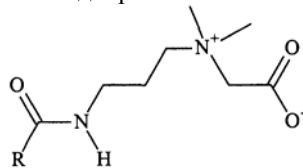
Реагенты для обработки могут содержаться в указанной композиции до разбавления в количестве по меньшей мере 0,1 мас.% и предпочтительно по меньшей мере 1 мас.%, причем содержание твердых веществ в композиции составляет по меньшей мере 5 мас.%, обычно 10-40 мас.% и, возможно, 50 мас.% или больше. Тот факт, что водные растворы поверхностно-активных веществ способны растворять или диспергировать такие относительно высокие концентрации высших алкилтиолов и других реагентов для обработки, которые, как известно, в высшей степени нерастворимы в воде, ранее не был описан. Полученные концентраты можно разбавить водой и получить водный раствор для обработки или комбинированный раствор для обезжиривания и обработки, используемый, как описано выше. Было установлено, что реагент для обработки может оставаться в растворе или в суспензии после такого разбавления и может оставаться эффективным при обработке поверхности сплавов серебро-медь или серебро-медь-германий и, возможно, других металлов, например меди, латуни и никеля, когда защитные пленки на поверхности могут замедлять коррозию. Особенно хорошие результаты с точки зрения устойчивости и эффективности можно получить при смешении гексадецилмеркаптана (в жидком состоянии) прямо в «носителе» поверхностно-активного вещества и использовании раствора как такового или после последующего разбавления водой.

В частности, реагенты для обработки настоящего изобретения можно с успехом диспергировать в водных жидкостях, содержащих смеси нейтральных и анионных поверхностно-активных веществ с нейтральными поверхностно-активными веществами, и получить, например, около 33 мас.% общего содержания поверхностно-активных веществ. Реагенты для обработки, которые могут быть диспергированы таким образом, включают n-гексадецилтиол и n-октадецилтиол. Их можно также успешно диспергировать в водных жидкостях, содержащих смеси амфотерных или цвиттерионных поверхностно-активных веществ и анионных поверхностно-активных веществ, и такие смеси могут обеспечить относительно стабильные при хранении оптически прозрачные растворы, проявляющие слабую тенденцию к повторному осаждению реагента для обработки или совсем не проявляющие такой тенденции. В этом случае массовое соотношение амфотерного или цвиттерионного поверхностно-активного вещества к анионному поверхностно-активному веществу может составлять от 1:10 до 10:1, обычно близко к 1:3.

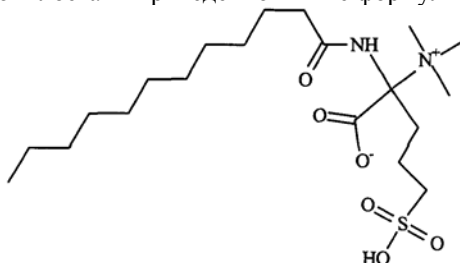
Амфотерные или цвиттерионные поверхностно-активные вещества, которые можно использовать по отдельности, или в смеси друг с другом, и/или с неионными поверхностно-активными веществами, и/или с анионными поверхностно-активными веществами, могут быть производными вторичных или третичных аминов, производными гетероциклических вторичных и третичных аминов или производными четвертичного аммония, четвертичного фосфония или третичных соединений сульфония. Катионный атом в четвертичном соединении может быть частью гетероциклического кольца. Во всех таких соединениях имеется по меньшей мере одна алифатическая группа с прямой или разветвленной цепью, содержащая от примерно 3 до 18 атомов углерода, и по меньшей мере один алифатический заместитель, содержащий анионную водосолюбилизирующую группу, например карбокси, сульфонат, сульфат, фосфат или фосфонат.

Примеры цвиттерионных поверхностно-активных веществ, которые можно использовать, включают бетаиновые поверхностно-активные вещества, которые предпочтительны, поверхностно-активные вещества на основе имидазолинов, аминоканоатные поверхностно-активные вещества и иминодиалканоатные поверхностно-активные вещества. Такие подходящие поверхностно-активные вещества включают амидокарбоксибетаины, такие как кокоамидодиметилкарбоксиметилбетаин, лауриламидодиметилкарбоксиметилбетаин, цетиламидодиметилкарбоксиметилбетаин и кокоамидо-бис-(2-гидроксиэтил)карбоксиметилбетаин. Особенно предпочтительны бетаины типа амидокарбоксибетаинов формулы, приведенной ниже, в которой R представляет собой C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>алкил, например кокоамидопропилбетаин. Это соединение вообще считается безопасным: в тесте Ames, проведенном BASF, оно не было мутагенным по отношению к индикаторным организмам Salmonella и в тесте на повторные пятнистые накожные пробы

на поврежденной коже у человека (HRIPT) оно не проявило ни контактной гиперчувствительности, ни фотоллергии (см. данные MAFO CAB о кокоамидопропиламинобетаине, опубликованные компанией BASF):



Также применимы сульфобетаиновые поверхностно-активные вещества, например амидосульфобетаины типа лаурамидосульфопропилбетаин приведенной ниже формулы



кокоамидо-2-гидроксипропилсульфобетаин, кокоамидодиметилсульфопропилбетаин, стеариламидодиметилсульфопропилбетаин и лауриламидо-бис-(2-гидроксиэтил)сульфопропилбетаин. Также можно использовать поверхностно-активные вещества на основе имидазолина, включая глицинаты и амфоацетаты, например кокоамфокарбоксипропионат, кокоамфокарбоксипропионовую кислоту, кокоамфокарбоксиглицинат и кокоамфоацетат, аминоканоаты, например n-алкиламинопропионаты и n-алкилиминодипропионаты, такие как N-лаурил-β-аминопропионовая кислота и ее соли и N-лаурил-β-иминодипропионовая кислота и ее соли.

Неионные поверхностно-активные реагенты, которые можно использовать сами по себе или в смеси, включают соединения, полученные конденсацией алиленоксида с органическим гидрофобным соединением, которое может быть алифатическим или алкилароматическим. Длина гидрофильного или полиоксиалкиленового фрагмента, который конденсируется с любым гидрофобным соединением, может быть такой, чтобы получить водорастворимое соединение, обладающее желательным балансом между гидрофильным и гидрофобным фрагментами. Также можно использовать семиполярные неионные поверхностно-активные вещества, включая аминоксиды, фосфиноксиды и сульфоксиды.

Подходящие классы соединений включают следующие.

Продукты конденсации полиэтиленоксида с алкилфенолами.

Эти соединения включают продукты конденсации алкилфенолов, алкильная группа которых содержит от примерно 6 до 12 атомов углерода в прямой или разветвленной цепи, с этиленоксидом, причем указанный этиленоксид присутствует в количестве 5-25 моль этиленоксида на моль алкилфенола. Алкильный заместитель в таких соединениях может быть получен, например, из продуктов полимеризации пропилена, диизобутилена, октена или нонена.

Продукты конденсации алифатических спиртов с этиленоксидом.

Алкильная цепь алифатического спирта может быть прямой или разветвленной и содержать примерно 8-22 атомов углерода.

Продукты конденсации этиленоксида с продуктом реакции пропиленоксида с этилендиамином.

Аминоксидные поверхностно-активные вещества, например диметилдодециламиноксид, диметилтетрадециламиноксид, этилметилтетрадециламиноксид, цетилдиметиламиноксид, диметилстеариламиноксид, цетилэтилпропиламиноксид, диэтилдодециламиноксид, диэтилтетрадециламиноксид, дипропилдодециламиноксид, бис-(2-гидроксиэтил)додециламиноксид, бис-(2-гидроксиэтил)-3-додекокси-2-гидроксипропиламиноксид, (2-гидроксипропил)метилтетрадециламиноксид, диметилолеиламиноксид, диметил(2-гидроксидодецил)аминоксид и соответствующие децильный, гексадецильный и октадецильный гомологи указанных соединений.

Поверхностно-активные вещества на основе фосфиноксида, например диметилдодецилфосфиноксид, диметилтетрадецилфосфиноксид, этилметилтетрадецилфосфиноксид, цетилдиметилфосфиноксид, диметилстеарилфосфиноксид, цетилэтилпропилфосфиноксид, диэтилдодецилфосфиноксид, диэтилтетрадецилфосфиноксид, дипропилдодецилфосфиноксид, бис-(гидроксиэтил)додецилфосфиноксид, бис-(2-гидроксиэтил)додецилфосфиноксид, (2-гидроксипропил)метилтетрадецилфосфиноксид, диметилолеилфосфиноксид и диметил(2-гидроксидодецил)фосфиноксид и соответствующие децильный, гексадецильный и октадецильный гомологи указанных соединений.

Сульфоксидные поверхностно-активные вещества, например октадецилметилсульфоксид, додецилметилсульфоксид, тетрадецилметилсульфоксид, 3-гидрокситридецилметилсульфоксид, 3-метокситридецилметилсульфоксид, 3-гидрокси-4-додекоксибутилметилсульфоксид, октадецил-2-гидроксиэтилсульфоксид и додецилэтилсульфоксид.



Поверхностно-активные вещества на основе этаноламида, например моноэтаноламид или диэтаноламид жирных кислот кокосового масла, в котором R представляет алкил  $C_{10}$ - $C_{40}$ , главным образом, алкил  $C_{12}$ - $C_{18}$ , например олеил- или коко-. Далее, поверхностно-активные вещества могут быть основаны на четвертичных аммониевых производных диэтилентриамина (DETA), таких как диамидоаминэтоксилаты и имидазолины и кватернизованные сложные эфиры. Как класс, кватернизованные сложные эфиры могут быть производными соединений, включающих метилдиэтанолламин (MDEA), триэтанолламин (TEA) и N,N-диметил-3-аминопропан-1,2-диол (DMAPD).

В качестве анионных поверхностно-активных веществ можно использовать разнообразные алкилсульфаты, включая сульфаты жирных спиртов, сульфаты простых эфиров жирных кислот, сульфаты простых эфиров алкилфенолов, алкиларилсульфоукислоты и их соли, сульфаты кумола, толуола и кислоты и их соли и алкилсульфосукцинаты, например лаурилсульфаты натрия или аммония. Однако предпочтительным классом анионных поверхностно-активных веществ являются сульфаты моноалкилзамещенных простых эфиров полиолов формулы  $RO-(CH_2CH_2)_nSO_3M$ , в которой R представляет алкил  $C_{10}$ - $C_{18}$ , n равен 2-6 (предпочтительно примерно 2-3) и M представляет одновалентный катион. Такие соединения представляют собой сульфированные этоксилированные спирты  $C_{10}$ - $C_{18}$ , которые можно получить из кокосового масла, твердого животного жира или синтетическим путем. Лауретсульфат натрия, который авторы с успехом использовали, представляет собой Na-соль сульфата простого лаурилового эфира, этоксилированного в соотношении, в среднем, 2 моля этиленоксида на моль лауриловой кислоты и сульфированного, общей формулы  $CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$ .

Помимо простых реагентов для обработки, указанные выше композиции можно вводить в составы для полировки металлов, например для серебра или латуни. Такие вещества могут быть составлены в виде жидкостей, в них погружают объекты типа ювелирных изделий или столовых приборов. После погружения объекты обычно ополаскивают водой и просушивают мягкой тканью. Альтернативные составы выпускают в виде кремов или паст, которые наносят с помощью мягкой ткани и затем удаляют.

Активные ингредиенты, вводимые в композиции для погружения, обычно представляют собой кислоты с рКа не выше 5, например фосфорную, лимонную, щавелевую или винную, вместе с тиомочевой или ее производными, например с алкильными производными, такими как метил- или этилтиомочевина. Составы для кремов или паст могут содержать примерно 25 мас.% мягкого абразива, такого как осажденный мел, инфузурная земля, кремнезем или  $\gamma$ -оксид алюминия (например, фракция 0,05 мкм). Считается, что эти ингредиенты совместимы с поверхностно-активными веществами и реагентами для обработки и могут быть введены когда удобно простым смешением.

#### Методики обработки

Обработку поверхности можно проводить после завершения стадий изготовления фасонного изделия из сплава. Изделия могут представлять собой столовые приборы, посуду или ювелирные изделия. Стадии изготовления могут включать кручение, прессование, ковку, литье, гравировку, чеканку из листа, проглаживание, соединение пайкой твердым припоем или сваркой, отжиг и полировку с применением полировального круга/мочалки и оксида алюминия или оксида железа.

Подлежащее обработке изделие можно обезжирить различными способами:

паровое обезжиривание с применением ультразвука или без него;

водное обезжиривание с применением ультразвука или без него;

обезжиривание органическим растворителем с применением ультразвука или без него (например, обезжиривание этанолом или ацетоном до обработки тиолом, которое может дать очень хорошие результаты теста на ускоренное потускнение);

одновременное обезжиривание и обработка тиолом, причем тиол входит в органическую или водную среду для обезжиривания.

Например, изделие можно обезжирить с применением ультразвука в ванне для обработки, погрузить в ванну, содержащую реагент для обработки, например 1 мас.% стеарилмеркаптана в растворителе, например в EnSolv, сполоснуть в одной или более ванн с растворителем и высушить испарением. Предпочтительно для удаления избытка тиола ополаскивать тем же растворителем, который использовали для обработки тиолом, чтобы тиолы, не прореагировавшие с поверхностью металла, были удалены и не могли больше ни с чем реагировать. Растворитель совсем не должен оставлять остатка или практически не оставлять так, чтобы последующее промывание водой или водными растворителями стало излишним и изделию можно было позволить высохнуть. Изделие затем можно упаковать для доставки в сферу распределения. Эта операция может включать упаковку изделия в одну или более защитных оберток (литье), помещение в декоративную коробку и упаковку декоративной коробки в защитную обертку, например пластиковую пленку с термообжимом. Изделия, обработанные органическим соединением, содержащим группы -SH или -S-S-, как было описано выше, и упакованные, должны не только поступить в продажу в хорошем состоянии, но и, будучи выставленными, например, на полке или в кабинете на длительный срок, сохраняться без проявления заметного потускнения в течение по меньшей мере 6 месяцев и, возможно, 12 месяцев или дольше.

Альтернативно, изделия можно отполировать с помощью состава, содержащего 1-5 мас.% сероорганического соединения, например стеарилмеркаптана, вместе с поверхностно-активными веще-

ствами и чистящим средством, например диатомовой землей в растворителе. Еще одна альтернатива состоит в том, что их можно просто отполировать тканью, пропитанной сероорганическим соединением, например цетил- или стеарилмеркаптаном, например пропитанной реагентом для обработки в органическом растворителе, например *n*-пропилбромиде, с последующей сушкой. Преимущества чистящей ткани состоят в том, что ее легко изготовить, можно легко использовать в условиях магазина или дома и вообще для ухода за серебром Аргентум (если это необходимо).

Способ обработки настоящего изобретения был бы особенно полезен для защиты от потускнения заготовок для штамповки денег непосредственно перед штамповкой, поскольку было установлено, что различные варианты пленок настоящего изобретения могут в значительной степени или целиком сохраняться при операциях штамповки и могут обеспечивать защиту заново отштампованных монет от потускнения. Важно, чтобы монеты в условиях штамповки (чеканки) упаковывались с минимальным использованием ручных операций, т.к. каждый случай ручной обработки, например полировка мягкой тканью, включает риск повреждения монеты. Настоящее изобретение уменьшает риск такого повреждения и может обеспечить продолжительную устойчивость монет к потускнению.

Далее следует описание изобретения только в виде иллюстраций со ссылкой на последующие примеры. Во всех примерах термин «повышенная устойчивость к потускнению» образцов, обработанных стеарилмеркаптаном, относится к сравнению с образцами серебра Аргентум, которые ничем не обрабатывали, кроме полировки и обезжиривания.

Пример 1. Применение обработки погружением в растворитель (образцы, обезжиренные растворителем).

Готовили растворы, содержащие стеарилмеркаптан (0,1, 0,5 и 1,0 г) в EnSolv 765 (100 мл). Образцы серебра Аргентум, отполированные и обезжиренные с применением ультразвука с помощью EnSolv 765 в течение 2 мин, каждый погружали в один из растворов стеарилмеркаптана на 2, 5 и 15 мин. Затем образцы были отполированы чистой ватой.

Для оценки устойчивости к потускнению образцы сплавов помещали на стеклянную пластинку в вытяжном шкафу примерно на 25 мм выше поверхности 20% раствора полисульфида аммония так, чтобы подвергнуть воздействию сероводорода, выделяющегося из раствора. Все образцы обнаружили хорошую устойчивость к потускнению в течение 1-часового теста, при этом они очень слабо желтели после 45 мин воздействия сероводорода. Легкая пленка на образцах легко удалялась чистящей тканью, пропитанной стеарилмеркаптаном.

Для сравнения, образец стандартного Стерлингового серебра начинал изменять цвет сразу после того, как попадал в условия указанного теста, и через час приобретал тусклость в виде сильного почернения, которое не удавалось удалить чистящей тканью, пропитанной стеарилмеркаптаном. Такие же результаты были получены на втором образце Стерлингового серебра, который был протерт чистящей тканью, и изменение цвета начиналось сразу, как только образец помещали в условия теста. Сплав серебра Стерлинг Аргентум, полученный согласно патенту EP-B-0729398, начинал тускнеть через 3 мин. Другой образец сплава Стерлинг Аргентум, отожженный в селективно окислительной атмосфере, как описано в патенте WO 02/09502, начинал тускнеть через 6 мин. Заметно увеличенное запаздывание в начале потускнения было неожиданным в отсутствие увеличенного запаздывания в случае изделия из стандартного Стерлингового серебра.

Пример 2. Влияние очистки растворителем после обработки.

Пример 1 был повторен с образцами Аргентума, за исключением того, что вместо полировки ватой после обработки меркаптаном образцы обезжиривали с применением ультразвука с EnSolv 765 в течение 2 мин. Затем образцы тестировали на потускнение, как описано в примере 1, и было найдено, что все они обладали повышенной устойчивостью к потускнению. Способность защитного эффекта от обработки стеарилмеркаптаном сохраняться при ультразвуковой очистке с EnSolv 765 показывает, что устойчивость к потускнению достигается за счет реакции на поверхности с участием стеарилмеркаптана и, возможно, германия в серебре Аргентум, а не за счет образования жирового или масляного слоя на поверхности Аргентума.

Пример 3. Применение обработки погружением в водный раствор (образцы, обезжиренные растворителем).

Раствор для обработки против потускнения готовили из следующих ингредиентов.

Стеарилмеркаптан	1 г
EnSolv 765	5 мл
Детергент (Fairly Liquid)	40 мл
Деионизированная вода	100 мл

Стеарилмеркаптан растворяли в EnSolv 765, затем полученный раствор смешивали с детергентом (Fairly Liquid), разбавляли водой и получали водный раствор для обработки. Образцы серебра Аргентум полировали и обезжиривали с применением ультразвука в EnSolv 765 в течение 2 мин, погружали в указанный водный раствор на 2 мин при температуре окружающей среды и затем ополаскивали водопроводной водой. Отмечено, что вода сразу же стекала с полированной поверхности и образцы оставались сухими. Образцы испытывали на потускнение, как описано в примере 1, и все образцы обнаруживали повышенную устойчивость к потускнению.

Пример 4. Применение обработки погружением в водный раствор 2 (образцы, обезжиренные детергентом).

Образцы Стерлинг Аргентум обезжиривали 2% водным раствором детергента (Fairy Liquid) и затем погружали в раствор для обработки из примера 3. Отмечено, что обработанные образцы отталкивали воду, как описано в примере 3. Образцы испытывали на потускнение, как описано в примере 1, и все они обнаружили повышенную устойчивость к потускнению. Указанный тест был повторен, за исключением того, что Fairy Liquid в растворе для обработки была заменена на жидкое мыло для рук (40 мл). При воздействии раствора полисульфида аммония образцы не проявляли повышенной устойчивости к потускнению. Возможно, это обусловлено тем, что мыло для рук было более разбавленным.

Пример 5. Одновременное обезжиривание и обработка против потускнения.

Готовили следующие растворы.

1 г стеарилмеркаптана
5 мл EnSolv 765
20 мл детергента (Fairy Liquid)
100 мл деионизированной воды
1 г стеарилмеркаптана
5 мл EnSolv 765
30 мл детергента (Fairy Liquid)
100 мл деионизированной воды
1 г стеарилмеркаптана (предпочтительные количества)
5 мл EnSolv 765
40 мл детергента (Fairy Liquid)
500 мл деионизированной воды
1 г стеарилмеркаптана
5 мл EnSolv 765
40 мл детергента (Fairy Liquid)
1000 мл деионизированной воды

Раствор нагревали до 50°C в сосуде для очистки с применением ультразвука. Образцы полированного серебра Аргентум обезжиривали ультразвуком в растворах в течение 2 мин и ополаскивали водопроводной водой. Было найдено, что первые три раствора для обработки вызывали отталкивание воды от образцов, которые оставались сухими. Образцы, обработанные первыми тремя растворами, были испытаны на потускнение, как описано в примере 1, и все они обнаружили повышенную устойчивость к потускнению. Однако в случае образцов, обработанных последними двумя растворами, вода на стадии ополаскивания не стекала с их поверхности. При сушке обнаружили подтеки (полосы) на поверхности, которые изменили цвет образца во время теста на потускнение. Образец, обработанный 500 мл раствора, меньше изменил цвет, чем образец, обработанный 1000 мл раствора. Указанные опыты показывают, что серебро Аргентум может одновременно обезжириваться, и на нем может образовываться защитная пленка против потускнения при применении обработки тиолом в водной системе, и чем концентрированнее раствор стеарилмеркаптана/EnSolv/детергента/воды, тем выше устойчивость образцов к потускнению.

Пример 6. Непосредственное применение - неразбавленные растворы детергента (образцы, обезжиренные растворителем/образцы, обезжиренные водной системой).

Готовили следующие растворы.

1 г стеарилмеркаптана
5 мл EnSolv 765
40 мл детергента (Fairy Liquid) (предпочтительные количества)
1 г стеарилмеркаптана
5 мл EnSolv 765
40 мл мыла (жидкое мыло для рук)

Сначала стеарилмеркаптан растворяли в EnSolv. Затем смешивали детергент с растворами. Серебро отполировывали и обезжиривали ультразвуком в EnSolv 765 в течение 2 мин. Затем непосредственно на поверхность образцов Аргентум наносили растворы стеарилмеркаптан/EnSolv/детергент с помощью влажной ваты и протирали в пене. После этого образцы ополаскивали водопроводной водой. В каждом случае отмечали, что вода полностью стекала с полированной поверхности, оставляя образцы сухими. Образцы испытывали на потускнение, как в примере 1, выдерживая их над неразбавленным раствором полисульфида аммония в течение 1 ч. Все они обнаруживали повышенную устойчивость к потускнению. Указанный прямой способ применения стеарилмеркаптана был проверен на образцах, обезжиренных в 2% водном растворе Fairy Liquid. Снова была обнаружена повышенная устойчивость к потускнению.

Пример 7. Применение ткани (образцы, обезжиренные растворителем).

Ткани готовили погружением лоскутов чистой хлопчатобумажной ткани в следующие растворы и высушиванием:

0,1 г стеарилмеркаптана, растворенного в 100 мл EnSolv;

0,5 г стеарилмеркаптана, растворенного в 100 мл EnSolv;

1,0 г стеарилмеркаптана, растворенного в 100 мл EnSolv (предпочтительный).

Образцы серебра Аргентум (которые были отполированы и обезжирены ультразвуком в EnSolv 765 в течение 2 мин) вытирали тканью и затем протирали чистой ватой. Образцы были испытаны на потускнение, как в примере 1, путем выдерживания вблизи над раствором полисульфида аммония в течение 1 ч. Все образцы проявили повышенную устойчивость к потускнению.

Пример 8. Гексадецил- и октадецилмеркаптаны в Fairy Liquid.

Жидкий гексадецилмеркаптан (1 г) смешивали с Fairy Liquid (поверхностно-активным веществом, содержащим анионные и неионные поверхностно-активные реагенты) и с водой в количествах, приведенных ниже.

Ссылка	Fairy Liquid, мл	Деионизированная вода, мл
8.1	40	Нет
8.2	100	Нет
8.3	200	Нет
8.4	40	100
8.5	40	200

Как оказалось, ингредиенты раствора 8.2 хорошо смешиваются без гексадецилмеркаптана, если их предварительно растворить в органическом растворителе. Образец серебра Аргентум погружали в полученный раствор на 10 мин и ополаскивали. Поверхность образца Аргентум становилась гидрофобной, что предполагает образование слоя гексадецилмеркаптана, закрепленного на поверхности серебра Аргентум. При ополаскивании водой на поверхности не остается заметного остатка. Участок образца протирали ватой, смоченной EnSolv 765, и испытывали на потускнение с помощью неразбавленного раствора полисульфида аммония в течение 45 мин. Отмечена исключительная устойчивость образцов к потускнению без значительной разницы между участком, обработанным EnSolv 765, и необработанным участком. Аналогичные растворы готовили из октадецилмеркаптана и Fairy Liquid. Вначале они были прозрачными, но менее устойчивыми с отделением поверхностного слоя октадецилмеркаптана через несколько месяцев.

Пример 9. Гексадецилмеркаптан в простом геле для душа.

Жидкий гексадецилмеркаптан смешивали с простым гелем для душа (прозрачный гель для душа от Accentia Health and Beauty Ltd., Birmingham, UK, который, как считается, содержит лауретсульфат натрия и кокоамидопропилбетаин в качестве основных поверхностно-активных веществ наряду с кокоамидом DEA и дополнительными ингредиентами) и с водой в количествах, приведенных ниже.

Ссылка	HDM, г	Простой гель, мл	Деионизированная вода, мл
9.1	1	100	нет
9.2	1	100	100
9.3	5	100	100
9.4	1	200	100

Вскоре после смешения растворы 9.1 и 9.4 представляли собой полностью прозрачные вязкие гели без заметного отделения гексадецилмеркаптана. Образец 9.2 был также полностью прозрачным, но имел консистенцию, близкую к консистенции воды, и в нем также не было заметно выделения гексадецилмеркаптана. Образец 9.3, который также имел консистенцию, близкую к консистенции воды, при встряхивании выглядел как молочная эмульсия, но при стоянии обнаруживал отделения гексадецилмеркаптана на поверхности.

В предварительном опыте образец серебра Аргентум погружали в раствор 9.1 на 10 мин и ополаскивали. Поверхность образца Аргентум становилась гидрофобной, что предполагает образование слоя гексадецилмеркаптана, связанного с поверхностью серебра Аргентум. Образец серебра хорошо сполас-

квивался водой, не оставляя заметного остатка на поверхности после ополаскивания. При тестировании с неразбавленным полисульфидом аммония отмечали исключительную устойчивость к потускнению.

Образцы серебра Аргентум и традиционного Стерлингового серебра подготавливали следующим образом. Каждый образец полировали полировальным составом Steelbright, затем крокусом и обезжиривали ультразвуком в течение 2 мин в 2% растворе Fairy Liquid в воде при 54°C. Затем обезжиривали в течение 5 мин в этаноле и погружали при температуре окружающей среды в тестируемый раствор. После того, как образец был вынут, часть каждого образца протирали тканью, смоченной EnSolv 765, и испытывали на потускнение с неразбавленным полисульфидом аммония в течение 45 мин. Образцы серебра Аргентум обнаружили исключительную устойчивость к потускнению и тиольное связывание, и особенно хорошие результаты были получены с растворами 9.1 и 9.4 по сравнению с растворами 9.2 и 9.3 с более высоким содержанием воды. Растворы 9.1 и 9.4, по-видимому, оказывают некоторое защитное действие против потускнения и на стандартное Стерлинговое серебро также, но слой тиола можно легко удалить, как следует из различий между необработанным участком и участком, обработанным в EnSolv 765.

Пример 10. Смеси кокоамидопропилбетаина (CPB) и лауретсульфата натрия (SLS).

Указанные вещества поставляются компанией Surfachem Ltd. of Leeds, United Kingdom, в виде густой текучей водной жидкости и высококонцентрированной желатинообразной жидкости (70% активного вещества). Жидкий гексадецилмеркаптан (1 мл) смешивали с этими веществами в приведенных ниже количествах.

Ссылка	SLS, мл	CPB, мл	Вода, мл
10.1	40	40	100
10.2	40	20	100
10.3	30	10	100
10.4	10	30	50
10.5	30	10	160

Для приготовления раствора 10.1 гексадецилмеркаптан добавляли к густой смеси лауретсульфата натрия и кокоамидопропилбетаина, после чего добавляли воду и раствор охлаждали. Полученная смесь сначала имела густую пенно-белую текстуру, которая при стоянии превращалась в прозрачный гель. Раствор 10.2 готовили аналогично. Раствор 10.3 был жидким и вначале слегка прозрачным с пузырьками наверху и становился прозрачным после стояния в течение ночи. Раствор 10.4 смешивали при слабом нагревании до примерно 35°C. Нагревание некоторым образом способствовало смешению. Через несколько минут перемешивания смесь сильно пенилась. Смесь оставляли на ночь и получали вязкий раствор. Раствор 10.5 нагревали до примерно 35°C при перемешивании. Воду добавляли последней. Перемешиванию способствовало нагревание. Раствор пенился, но через несколько часов (до 12 ч) стояния становился прозрачным и несколько более густым, чем вода.

Образцы серебра Аргентум подготавливали полировкой полировальным составом Steelbright и затем крокусом, обезжиривали ультразвуком в 2% водном растворе Fairy Liquid, затем обезжиривали ацетоном, погружали в испытуемый раствор при температуре окружающей среды на 10 мин и промывали холодной водопроводной водой. Небольшой участок каждого образца протирали тканью, смоченной EnSolv, пытаясь удалить любые тиолы, после чего образец оставляли стоять в течение 45 мин и проводили ускоренное тестирование на потускнение путем выдерживания вблизи над неразбавленным полисульфидом аммония в течение 45 мин.

Все образцы обнаруживали исключительно хорошие гидрофобные свойства при ополаскивании, что указывает на присутствие тиолов. Капли воды полностью стекали и не возникало необходимости сушить образец. Образцы успешно прошли тест на потускнение и только слабое различие наблюдалось между протертым и непротертым участками. Был сделан вывод, что гексадецилмеркаптан в каждом протестированном образце создавал на поверхности серебра Аргентум слой тиола, защищающий от потускнения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки готового изделия или полуфабриката столовых приборов, посуды или ювелирных изделий из сплава серебро/германий с содержанием серебра по меньшей мере 77 мас.% и германия 0,4-7%, остальное составляет в основном медь, с тем, чтобы уменьшить или дополнительно уменьшить потускнение изделия так, что образец сплава, из которого изготовлено изделие, можно поместить вблизи над 20% раствором полисульфида аммония в течение по меньшей мере 30 мин при сохранении в основном непотускневшего вида, включающий поверхностную обработку указанного изделия алкантиолом, алкилтиогликолятом, диалкилсульфидом или диалкилдисульфидом.

2. Способ по п.1, в котором алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид содержат алкильные группы C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>.

3. Способ по п.1 или 2, в котором алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид находятся в органическом растворителе.

4. Способ по п.3, в котором растворитель, содержащий алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид, является в основном нейтральным.
5. Способ по п.3 или 4, в котором алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид находятся в растворителе на основе *n*-пропилбромид.
6. Способ по п.3 или 4, в котором алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид находятся (а) в композиции, получаемой растворением указанных алкантиола, алкилтиогликолята, диалкилсульфида или диалкилдисульфид в органическом растворителе и добавлением к указанному раствору относительно концентрированного водного раствора мыла или детергента, или (б) в водной дисперсии, получаемой растворением указанных алкантиола, алкилтиогликолята, диалкилсульфида или диалкилдисульфид в органическом растворителе, добавлением к указанному раствору относительно концентрированного водного раствора мыла или детергента и разбавлением полученной смеси водой.
7. Способ по п.1 или 2, в котором указанные алкантиол, алкилтиогликолят, диалкилсульфид или диалкилдисульфид находятся в композиции, получаемой растворением указанных алкантиола, алкилтиогликолята, диалкилсульфида или диалкилдисульфид непосредственно в водной смеси анионного поверхностно-активного вещества и нейтрального, амфотерного или цвиттерионного поверхностно-активного вещества, причем указанная смесь не содержит других растворителей кроме воды.
8. Способ по п.7, в котором указанная композиция содержит бетаин в качестве поверхностно-активного вещества.
9. Способ по п.8, в котором бетаин представляет собой кокоамидопропилбетаин.
10. Способ по любому из пп.7-9, дополнительно включающий анионное поверхностно-активное вещество.
11. Способ по п.10, в котором анионное поверхностно-активное вещество имеет формулу  $RO-(CH_2CH_2)_nSO_3M$ , в которой R представляет собой алкил  $C_{10}-C_{18}$ , *n* равен 2-6 и M представляет собой одновалентный катион.
12. Способ по п.11, в котором анионное поверхностно-активное вещество представляет собой одновалентную катионную соль лауретсульфата.
13. Способ по любому из пп.7-12, в котором композиция содержит амфотерное или цвиттерионное поверхностно-активное вещество и анионное поверхностно-активное вещество в массовом соотношении от 1:10 до 10:1.
14. Способ по п.9, в котором водная смесь содержит лауретсульфат натрия и кокоамидопропилбетаин.
15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором алкантиол или алкилтиогликолят выбирают из стеарилмеркаптана (октадецилмеркаптана), цетилмеркаптана (гексадецилмеркаптана), стеарилтиогликолята и цетилтиогликолята.
16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сплав состоит, кроме примесей и измельчителя зерна, из 92,5-98% серебра, 0,3-3% германия и 1-7,2% меди от массы сплава, вместе с 1-40 м.д. бора в качестве измельчителя зерна.
17. Способ по п.16, в котором тройной сплав состоит, кроме примесей и измельчителя зерна, из 92,5-96% серебра, 0,5-2% германия и 1-7% меди от массы сплава, вместе с 1-40 м.д. бора в качестве измельчителя зерна.
18. Способ по любому из пп.1-15, в котором сплав представляет собой четверной сплав серебра, меди, цинка и германия.
19. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий дополнительную стадию упаковки обработанного изделия.
20. Способ по п.19, в котором указанная упаковка включает декоративную коробку.
21. Способ по п.20, в котором упаковка включает внешнюю обертку для декоративной коробки.
22. Применение  $C_{12}-C_{24}$  алкантиола, алкилтиогликолята, диалкилсульфида или диалкилдисульфид при получении ингибитора потускнения для изделия из сплава серебро/германий с содержанием серебра по меньшей мере 77 мас.% и германия от 0,4 до 7%, остальное составляет, в основном, медь, с тем, чтобы уменьшить потускнение сплава так, что образец можно поместить вблизи над 20% раствором полисульфида аммония в течение по меньшей мере 30 мин при сохранении в основном непотускневшего вида.
23. Готовое изделие или полуфабрикат столовых приборов, посуды или ювелирных изделий из сплава серебра, содержащего германий в таком количестве, которое является эффективным для уменьшения пятна перегрева и/или потускнения, который был обработан  $C_{12}-C_{24}$  алкантиолом, алкилтиогликолятом, диалкилсульфидом или диалкилдисульфидом и проявляет такую устойчивость к потускнению, что образец сплава, из которого сделано изделие, можно поместить вблизи над 20% раствором полисульфида аммония в течение по меньшей мере 30 мин при сохранении, в основном, непотускневшего вида.

