



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **710 184 B1**

(51) Int. Cl.: **C25D 3/62** (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande:	01494/07	(73) Titulaire(s): G. ALIPRANDINI Laboratoires, chemin de Bézaley 45 1247 Anières (CH) The Swatch Group Research and Development Ltd, Rue des Sors 3 2074 Marin (CH)
(22) Date de dépôt:	21.09.2007	
(24) Brevet délivré:	31.03.2016	(72) Inventeur(s): Giuseppe Aliprandini, 1247 Anières (CH) Michel Caillaud, 25130 Villers-le-lac (FR)
(45) Fascicule du brevet publié:	31.03.2016	(74) Mandataire: ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA, Rue des Sors 7 2074 Marin (CH)

(54) **Procédé d'obtention d'un dépôt d'alliage d'or jaune par galvanoplastie sans utilisation de métaux ou métalloïdes toxiques.**

(57) L'invention se rapporte à un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 800 micromètres et comporte du cuivre. Selon l'invention, le dépôt comprend de l'indium comme troisième composé principal.

L'invention concerne le domaine des procédés galvanoplastiques.

Description

[0001] L'invention se rapporte à un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or en couche épaisse ainsi que son procédé de production.

[0002] Dans le domaine décoratif du placage, on connaît des procédés pour la production de dépôts électrolytiques d'or, de couleur jaune, dont le titre est supérieur ou égal à 9 carats, ductile à une épaisseur de 10 microns, et de grande résistance au ternissement. Ces dépôts sont obtenus par une électrolyse dans un bain galvanique alcalin contenant, en plus de l'or et du cuivre, du cadmium à raison de 0,1 à 3 g/l. Les dépôts obtenus par ces procédés connus présentent cependant des teneurs en cadmium comprises entre 1 et 10%. Le cadmium facilite le dépôt de couches épaisses, c'est-à-dire entre 1 et 800 microns et permet d'obtenir un alliage de couleur jaune en diminuant la quantité de cuivre contenue dans l'alliage; toutefois le cadmium est extrêmement toxique et interdit dans certains pays.

[0003] D'autres dépôts jaunes connus sont des alliages comportant de l'or et de l'argent.

[0004] On connaît aussi des alliages d'or de 18 carats sans cadmium, contenant du cuivre et du zinc. Cependant, ces dépôts sont de teinte trop rose (titre trop riche en cuivre). Enfin, ces dépôts ont une mauvaise résistance à la corrosion ce qui implique un ternissement rapide.

[0005] Le but de la présente invention est de pallier tout ou partie les inconvénients cités précédemment en proposant un procédé permettant le dépôt en couche épaisse d'un alliage d'or de couleur jaune n'ayant ni de zinc ni de cadmium comme constituants principaux.

[0006] A cet effet, l'invention se rapporte à un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 800 micromètres et comporte du cuivre caractérisé en ce qu'il comprend de l'indium comme troisième composé principal.

[0007] Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention:

- le dépôt est sensiblement exempt de métaux ou métalloïdes toxiques;
- le dépôt comporte une teinte comprise entre les domaines 1N et 3N (selon norme ISO 8654);
- le dépôt est brillant et possède une très grande résistance à la corrosion.

[0008] L'invention se rapporte également à un procédé de dépôt galvanoplastique d'un alliage d'or sur une électrode plongée dans un bain comportant de l'or métal sous forme d'aurocyanure alcalin, des composés organométalliques, un mouillant, un complexant, du cyanure libre caractérisé en ce que les métaux d'alliage sont du cuivre sous forme de cyanure double de cuivre et potassium, et de l'indium sous forme complexé aminocarboxylique ou aminophosphonique permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant.

[0009] Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention:

- le bain comporte de 1 à 10 g.l⁻¹ d'or métal sous forme d'aurocyanure alcalin et préférentiellement 5 g.l⁻¹;
- le bain comporte de 30 à 80 g.l⁻¹ de cuivre métal sous forme de cyanure double alcalin et préférentiellement 50 g.l⁻¹;
- le bain comporte de 10 mg.l⁻¹ à 5 g.l⁻¹ d'indium métal sous forme complexé et préférentiellement comporte 1 g.l⁻¹;
- le bain comporte de 15 à 35 g.l⁻¹ de cyanure libre;
- le mouillant comporte une concentration comprise entre 0,05 et 10 ml.l⁻¹ et préférentiellement de 3 ml.l⁻¹;
- le mouillant est choisi parmi les types polyoxyalcoylénique, étherphosphate, lauryl sulfate, diméthylodécylamine-N-oxyle, diméthylodécyl ammonium propane sulfonate ou tout autre type susceptible de mouiller en milieu cyanure alcalin;
- le complexant aminocarboxylique comporte une concentration comprise entre 0,1 à 20 g.l⁻¹;
- le bain comporte une amine de concentration comprise entre 0,01 et 5 ml.l⁻¹;
- le bain comporte un dépolarisant de concentration comprise entre 0,1 mg.l⁻¹ à 20 mg.l⁻¹;
- le bain comporte des sels conducteurs du type phosphates, carbonates, citrates, sulfates, tartrates, gluconates et/ou phosphonates;
- la température du bain est maintenue entre 50 et 80 °C;
- le pH du bain est maintenu entre 8 et 12;
- le procédé est réalisé à des densités de courant comprise entre 0,2 et 1,5 A.dm⁻².

[0010] L'électrolyse est de préférence suivie d'un traitement thermique à au moins 450 degrés Celsius pendant au moins 30 minutes afin d'obtenir un dépôt de qualité optimale.

[0011] Le bain peut contenir en outre un brillant. Celui-ci est, de préférence, un dérivé du butynediol, un pyridinio-propanesulfonate ou un mélange des deux, un sel d'étain, de l'huile de castor sulfonée, du méthylimidazole, de l'acide dithiocarboxylique tels que du thiourée, de l'acide thiobarbiturique, de l'imidazolidinethione ou de l'acide thiomalique.

[0012] Dans un exemple de dépôt, on a un alliage d'or, exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, en particulier exempt de cadmium, de teinte 2N jaune, d'une épaisseur de 200 microns, de brillance excellente et ayant une très grande résistance à l'usure et au ternissement.

[0013] Ce dépôt est obtenu par une électrolyse dans un bain électrolytique du type:

Exemple 1:**[0014]**

- Au: 3 g.l⁻¹
- Cu: 45 g.l⁻¹
- In: 0,1 g.l⁻¹
- KCN: 22 g.l⁻¹
- pH: 10,5
- Température: 65 °C
- Densité de Courant: 0,5 A.dm⁻²
- Mouillant: 0,05 ml.l⁻¹ NN-Diméthyl dodécyl N-Oxyde
- Iminodiacétique: 20 g.l⁻¹
- Ethylènediamine: 0.5 ml l
- Sélénocyanate de potassium: 1 mg.l⁻¹

Exemple 2:**[0015]**

- 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
- Diéthylentriamine: 0,2 ml.l⁻¹
- Gallium, sélénium ou tellure: 5 mg.l⁻¹
- Hypophosphite de sodium: 0,1 g.l⁻¹
- Acide thiomalique: 50 mg.l⁻¹
- Densité de Courant: 0,5 A.dm⁻²
- Température: 70 °C
- pH: 10,5
- Mouillant: 2 ml.l⁻¹ étherphosphate

[0016] Dans ces exemples, le bain électrolytique, contenu dans une cuve en polypropylène ou en PVC avec revêtement calorifuge. Le chauffage du bain est réalisé grâce à des thermoplongeurs en quartz, en PTFE, en porcelaine ou en acier inoxydable stabilisé. Une bonne agitation cathodique ainsi qu'une circulation de l'électrolyte doit être maintenue. Les anodes sont en titane platiné, en acier inoxydable, en ruthénium, en iridium ou alliages de ces deux derniers.

[0017] Ces conditions permettent d'obtenir un rendement cathodique de 62 mg.A.min⁻¹ avec une vitesse de déposition de 1 µm en 3 minutes dans l'exemple 1 et, dans l'exemple 2, un dépôt brillant de 10 µm en 30 minutes.

[0018] Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à l'exemple illustré mais est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art. En particulier, le bain peut contenir les métaux suivants Ag, Cd, Zr, Se, Te, Sb, Sn, Ga, As, Sr, Be, Bi en quantité négligeable.

[0019] De plus, le mouillant peut être de tout type susceptible de mouiller en milieu cyanure alcalin.

Revendications

1. Procédé de dépôt galvanoplastique d'un alliage d'or sur une électrode plongée dans un bain comportant de l'or métal sous forme d'aurocyanure alcalin, des composés organométalliques, un mouillant, un complexant, du cyanure libre caractérisé en ce que les composés organométalliques comportent du cuivre sous forme de cyanure double de cuivre et potassium, et de l'indium sous forme complexé permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or-cuivre-indium du type jaune miroir brillant.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la forme complexe de l'indium est du type aminocarboxylique ou aminophosphonique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain comporte de 1 à 10 g.l⁻¹ d'or métal sous forme d'aurocyanure alcalin.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte de 30 à 80 g.l⁻¹ de cuivre métal sous forme de cyanure double alcalin.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte de 10 mg.l⁻¹ à 5 g.l⁻¹ d'indium métal sous forme complexé.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte de 15 à 35 g.l⁻¹ de cyanure libre.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mouillant comporte une concentration comprise entre 0,05 et 10 ml.l⁻¹.
8. Procédé selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que le mouillant est choisi parmi les types polyoxyalcoylénique, étherphosphate, lauryl sulfate, diaméthylodécylamine-N-oxide, diméthylodécyl ammonium propane sulfonate.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le complexant aminocarboxylique comporte une concentration comprise entre 0,1 à 20 g.l⁻¹.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte une amine de concentration comprise entre 0,01 et 5 ml.l⁻¹.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte un dépolarisant de concentration comprise entre 0,1 mg.l⁻¹ à 20 mg.l⁻¹.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte des sels conducteurs du type phosphates, carbonates, citrates, sulfates, tartrates, gluconates et/ou phosphonates.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du bain est maintenue entre 50 et 80 °C.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH du bain est maintenu entre 8 et 12.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à une densité de courant comprise entre 0,2 et 1,5 A.dm⁻².
16. Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or obtenu à partir d'un procédé selon l'une des revendications précédentes dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 800 micromètres et qui comporte du cuivre caractérisé en ce qu'il comprend de l'indium comme troisième composé principal permettant d'obtenir une teinte brillante comprise entre les domaines 1N et 3N.