



CH 680927 A5



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 680927 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 25 D 3/56

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 A5

⑳ Numéro de la demande: 3238/90

㉔ Date de dépôt: 08.10.1990

㉔ Brevet délivré le: 15.12.1992

㉔ Fascicule du brevet
publié le: 15.12.1992

㉔ Titulaire(s):
Métaux Précieux SA Metalor, Neuchâtel

㉔ Inventeur(s):
Aeby, Pierre-André, Avenches

㉔ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

㉔ Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or contenant du cuivre et du zinc ainsi que son procédé de production.

㉔ On décrit un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or dont le titre est supérieur ou égal à 14 carats contenant du zinc et du cuivre ainsi que son procédé de fabrication. Ce dépôt est exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, de teinte comprise entre les domaines 1N et 3N (selon norme ISO 8654), ductile jusqu'à une épaisseur de 10 microns et brillant. De plus, ce dépôt a une très grande résistance au ternissement. Son procédé de production comprend une électrolyse dans un bain galvanique alcalin contenant du cyanure d'or et de potassium, du cyanure de cuivre, de l'oxyde de zinc, du cyanure de sodium, de l'hydroxyde de sodium, de l'acide iminodiacétique et un tensio-actif, cette électrolyse étant suivie d'un traitement thermique à au moins 150 °C pendant au moins 1 heure.



CH 680927 A5

Description

L'invention concerne un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or dont le titre est supérieur ou égal à 14 carats, contenant du zinc et du cuivre, ainsi que son procédé de production.

5 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 14 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 0,5 à 3 g/l. Les dépôts obtenus par ces procédés connus présentent cependant des teneurs en cadmium comprises entre 4 et 10%. Le cadmium facilite le dépôt de couches épaisses 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.

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) et il n'est pas possible d'obtenir des placages ductiles à une épaisseur de 10 microns et résistants au ternissement.

15 Ces inconvénients sont dus au fait que le zinc est beaucoup plus difficile à codéposer avec l'or et le cuivre, que le cadmium.

L'invention vise à fournir un dépôt électrolytique d'or dont le titre peut atteindre 18 carats, contenant du cuivre, exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, mais possédant des qualités identiques aux dépôts électrolytiques contenant du cadmium jusqu'à une épaisseur de 10 microns.

20 L'invention a pour objet un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or dont le titre est supérieur ou égal à 14 carats contenant du zinc et du cuivre, caractérisé en ce qu'il est exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, et en ce qu'il est de teinte comprise entre les domaines 1N et 3N (selon norme ISO 8654), ductile jusqu'à une épaisseur de 10 microns, brillant, et qu'il a une très grande résistance au ternissement.

25 L'invention a aussi pour objet un procédé pour la production d'un tel dépôt électrolytique. Ce procédé consiste à effectuer une électrolyse dans un bain galvanique alcalin contenant de 1 à 10 g/l d'or sous forme de cyanure d'or et de potassium, de 20 à 40 g/l de cuivre sous forme de cyanure de cuivre, de 5 à 10 g/l de zinc sous forme d'oxyde de zinc, du cyanure de sodium, de l'hydroxyde de sodium, de l'acide imminodiacétique, un tensio-actif, électrolyse suivie d'un traitement thermique à au moins 150°C pendant au moins 1 heure.

Le bain peut contenir en outre un brillanteur. Celui-ci est, de préférence, un dérivé du butynediol, un pyridinio-propanesulfonate ou un mélange des deux.

Le tensio-actif est de préférence un ester phosphonique d'un alcool linéaire.

35 L'électrolyse est effectuée de préférence à une température comprise entre 60 et 75°C dans un bain galvanique alcalin dont le pH est compris entre 9,0 et 10,0.

L'électrolyse peut être réalisée avec une densité de courant comprise entre 0,5 et 2,0 A/dm².

L'électrolyse peut être suivie d'un traitement thermique à une température inférieure à 250°C pendant un temps compris entre 2 et 24 heures.

40 On va décrire maintenant deux exemples du dépôt électrolytique selon l'invention et de son procédé de préparation.

Dans un premier exemple de dépôt, on a un alliage d'or de 18 carats, exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, en particulier exempt de cadmium, de teinte 1N jaune pâle, de dureté comprise entre 250 et 300 HV 0.005, ductile jusqu'à une épaisseur de 10 microns, de brillance excellente et ayant une très grande résistance à l'usure et au ternissement.

45 Ce dépôt est obtenu par une électrolyse dans un bain électrolytique suivie d'un traitement thermique à 200°C pendant 3 heures.

Cette électrolyse est effectuée dans un bain électrolytique contenant les composés suivants:

50	Or (KAu(CN) ₂)	5,0 g/l
	Cuivre (CuCN)	30,0 g/l
	Zinc (ZnO)	6,8 g/l
55	NaHCO ₃	20,0 g/l
	NaCN libre	73,5 g/l
	NaOH	25,0 g/l
	Acide imminodiacétique	50,0 g/l
60	Tensio-actif PS-236	1,0 g/l
	dérivé du butynediol	1,0 g/l
	pyridinio-propanesulfonate	1,0 g/l

65

Dans un second exemple de dépôt, on a un alliage d'or de 14 carats, exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, en particulier exempt de cadmium, de teinte 1N jaune pâle, de dureté comprise entre 250 et 300 HV 0.005, ductile jusqu'à une épaisseur de 10 microns, de brillance excellente et ayant une très grande résistance à l'usure et au ternissement.

5 Ce dépôt est obtenu par une électrolyse dans un bain électrolytique suivie d'un traitement thermique à 200°C pendant 3 heures.

Cette électrolyse est effectuée dans un bain électrolytique contenant les composés suivants:

10	Or (KAu(CN) ₂)	2,5 g/l
	Cuivre (CuCN)	30,0 g/l
	Zinc (ZnO)	6,8 g/l
	NaHCO ₃	20,0 g/l
15	NaCN libre	69,5 g/l
	NaOH	25,0 g/l
	Acide iminodiacétique	50,0 g/l
	Tensio-actif PS-236	1,0 g/l
20	dérivé du butynediol	1,0 g/l
	pyridinio-propanesulfonate	1,0 g/l

25 Dans ces deux exemples, le bain électrolytique, contenu dans une cuve en polypropylène ou en PVC avec revêtement calorifuge, a un pH de 9,5 et sa température est de 70°C. Le chauffage du bain est réalisé grâce à des thermoplongeurs en quartz, en PTFE, en porcelaine ou en acier inoxydable stabilisé. Sa densité est comprise entre 16 et 30°Bé à 20°C. Une bonne agitation cathodique ainsi qu'une circulation de l'électrolyte doit être maintenue. Les anodes sont en titane platiné ou en acier inoxydable. Ces électrolyses sont effectuées avec un courant de 1 A/dm². Ces conditions permettent d'obtenir un rendement cathodique de 66 mg A/min avec une vitesse de déposition de 1 µm en 2,4 min pour le premier exemple (dépôt de 18 carats), et un rendement cathodique de 49 mg A/min avec une vitesse de 1 µm en 3,3 min pour le second exemple (dépôt de 14 carats).

Revendications

35 1. Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or dont le titre est supérieur ou égal à 14 carats contenant du zinc et du cuivre, caractérisé en ce qu'il est exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, et en ce qu'il est de teinte comprise entre les domaines 1N et 3N (selon norme ISO 8654), ductile jusqu'à une épaisseur de 10 microns, brillant, et qu'il a une très grande résistance au ternissement.

40 2. Procédé pour la production d'un dépôt électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue une électrolyse dans un bain galvanique alcalin contenant de 1 à 10 g/l d'or sous forme de cyanure d'or et de potassium, de 20 à 40 g/l de cuivre sous forme de cyanure de cuivre, de 5 à 10 g/l de zinc sous forme d'oxyde de zinc, du cyanure de sodium, de l'hydroxyde de sodium, de l'acide iminodiacétique, un tensio-actif, électrolyse suivie d'un traitement thermique à au moins 150°C pendant au moins 1

45 heure.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le tensio-actif est un ester phosphonique d'un alcool linéaire.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le bain contient en outre un brillanteur.

50 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le brillanteur est un dérivé du butynediol, un pyridinio-propanesulfonate ou un mélange des deux.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'électrolyse est effectuée à une température comprise entre 60 et 75°C.

55 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le pH du bain galvanique est compris entre 9,0 et 10,0.

8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que l'électrolyse est réalisée avec une densité de courant comprise entre 0,5 et 2,0 A/dm².

60 9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que le traitement thermique s'effectue à une température inférieure à 250°C et pendant un temps compris entre 2 et 24 heures.