



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **701 980 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: 001586/2009

(22) Date de dépôt: 15.10.2009

(43) Demande publiée: 15.04.2011

(24) Brevet délivré: 31.07.2024

(45) Fascicule du brevet publié: 31.07.2024

(73) Titulaire(s):
The Swatch Group Research and Development Ltd,
Rue des Sors 3
2074 Marin (CH)

(72) Inventeur(s):
Christophe Henzirohs, 2605 Sonceboz (CH)
Guido Plankert, 8113 Boppelsen (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

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

(57) L'invention se rapporte 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. Selon l'invention, les métaux d'alliage sont du cuivre sous forme de cyanure double de cuivre et potassium, et de l'argent sous forme cyanure permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant.

L'invention concerne le domaine des dépôts galvaniques.

Description

Domaine de l'invention

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

Arrière plan de l'invention

[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⁻¹.

[0003] 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.

[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

Résumé de l'invention

[0005] Le but de la présente invention est de pallier tout ou partie les inconvénients cités précédemment un procédé de fabrication 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 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'argent sous forme cyanure, ledit bain respectant une proportion en pourcentage en poids de 9,08 % d'or, de 90,85 % de cuivre et de 0,07 % d'argent permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant.

[0007] 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 ;
- le bain comporte de 30 à 80 g.l⁻¹ de cuivre métal sous forme de cyanure double alcalin ;
- le bain comporte de 10 mg.l⁻¹ à 1 g.l⁻¹ d'argent métal sous forme de cyanure ;
- 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;
- le mouillant est choisi parmi les types polyoxyalcoilenique, étherphosphate, lauryl sulfate, diaméthylododécylamine-N-oxide, diméthylododécyl ammonium propane sulfonate ;
- 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 une densité de courant comprise entre 0,05 et 1,5 A.dm⁻².

[0008] L'invention se rapporte également à un dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or obtenu à partir d'un procédé conforme à l'une des revendications précédentes dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 800 microns et qui comporte du cuivre caractérisé en ce qu'il comprend de l'argent comme troisième composé principal permettant d'obtenir une teinte brillante 3N, préférentiellement selon une proportion de 75 % d'or, de 21 % de cuivre et de 4 % d'argent.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0009] L'invention concerne un dépôt électrolytique d'un alliage d'or de teinte 3N qui, de manière surprenante, comporte des composés principaux Au-Cu-Ag dont les proportions ne sont pas connues pour obtenir la teinte 3N, c'est-à-dire jaune brillant.

[0010] Dans un exemple de dépôt ci-dessus, on a un alliage d'or, exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, en particulier exempt de cadmium, de teinte 3N jaune, d'une épaisseur de 200 microns, de brillance excellente et ayant une très grande résistance à l'usure et au ternissement.

[0011] Ce dépôt est obtenu par une électrolyse dans un bain électrolytique du type :

- Au : 5,5 g.l⁻¹
- Cu : 55 g.l⁻¹
- Ag : 40 mg.l⁻¹
- KCN : 26 g.l⁻¹
- pH : 10,5
- Température : 65°C
- Densité de Courant : 0,3 A.dm⁻²
- Mouillant : 0,05 ml.l⁻¹ NN-Diméthyl-dodecyl N-Oxide
- Iminodiacétique : 20 g.l⁻¹
- Ethylènediamine : 0.5 ml.l⁻¹
- Gallium, sélénium ou tellure : 10 mg.l⁻¹

[0012] L'électrolyse est de préférence suivie d'un traitement thermique à une température comprise entre 200 et 450 degrés Celsius pendant 1 à 30 minutes afin d'obtenir un dépôt de qualité optimale.

[0013] Ces conditions permettent d'obtenir un rendement cathodique de 98 mg.A.min⁻¹ avec une vitesse de déposition d'environ 10 µm par heure dans le cas de l'exemple.

[0014] Ainsi, de manière étonnante, le bain selon l'invention permet d'obtenir un dépôt sensiblement selon une proportion de 75 % d'or, de 21 % de cuivre et de 4 % d'argent correspondant à un dépôt de teinte 3N à 18 carats qui est une proportion très différente des dépôts électrolytiques habituels pour cette teinte qui sont plutôt des dépôts selon sensiblement 75 % d'or, 12,5 % de cuivre et 12,5 % d'argent.

[0015] 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, un sel d'étain, de l'huile de castor sulfonées, du méthylimidozole, de l'acide dithiocarboxylique tels que du thiourée, de l'acide thiobarbiturique, de l'imidazolidinethione ou de l'acide thiomalique.

[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 thermo-plongeurs 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] 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 Zr, Se, Te, Sb, Sn, Ga, As, Sr, Be, Bi en quantité négligeable.

[0018] De plus, le mouillant peut être de tout type susceptible de mouiller en milieu cyanuré 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 métaux d'alliage sont du cuivre sous forme de cyanure double de cuivre et potassium, et de l'argent sous forme cyanure, ledit bain respectant une proportion en pourcentage en poids de 9,08 % d'or, de 90,85 % de cuivre et de 0,07 % d'argent permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain comporte de 1 à 10 g.l⁻¹ d'or métal sous forme d'aurocyanure alcalin.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain comporte de 30 à 80 g.l⁻¹ de cuivre métal sous forme de cyanure double alcalin.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte de 10 mg.l⁻¹ à 1 g.l⁻¹ d'argent métal sous forme de cyanure.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain comporte de 15 à 35 g.l⁻¹ de cyanure libre.
6. 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.
7. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que le mouillant est choisi parmi les types polyoxyalcoilenique, étherphosphate, lauryl sulfate, diaméthylododécylamine-N-oxide, diméthylododécyl ammonium propane sulfonate.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du bain est maintenue entre 50 et 80°C.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH du bain est maintenu entre 8 et 12.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à une densité de courant comprise entre 0,05 et 1,5 A.dm⁻².
14. 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 microns et qui comporte du cuivre caractérisé en ce qu'il comprend de l'argent comme troisième composé principal permettant d'obtenir une teinte brillante 3N.
15. Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or obtenu à partir d'un procédé selon la revendication 11 dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 800 microns et qui comporte du cuivre caractérisé en ce qu'il comprend de l'argent comme troisième composé principal selon une proportion de 75 % d'or, 21 % de cuivre et 4 % d'argent permettant d'obtenir une teinte brillante 3N.