

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 512 765 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN(43) Date de publication:
09.03.2005 Bulletin 2005/10(51) Int Cl.7: **C22C 5/02, G04B 37/22,
A44C 27/00**(21) Numéro de dépôt: **03405645.7**(22) Date de dépôt: **04.09.2003**(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK

- Oulevey, Frédéric
CH 1267 Vich (CH)
- Saudan, Michèle
CH 1010 Morges (CH)

(71) Demandeur: **ROLEX SA**
1211 Genève 24 (CH)(74) Mandataire: **Gaglione, Renaud**
Moinas & Savoye S.A.,
42, rue Plantamour
1201 Geneve (CH)(72) Inventeurs:
• **Baur, Jaques**
CH 1272 Genolier (CH)Remarques:Revendications modifiées conformément à la règle
86 (2) CBE.(54) **Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie résistant à la décoloration**(57) Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie
fabriquée dans un alliage comprenant en poids au
moins 75% d'or et au moins 6% de cuivre.Selon l'invention, l'alliage comprend également en-
tre 0,5% et 4% de platine.

De préférence, la teneur pondérale du cuivre est

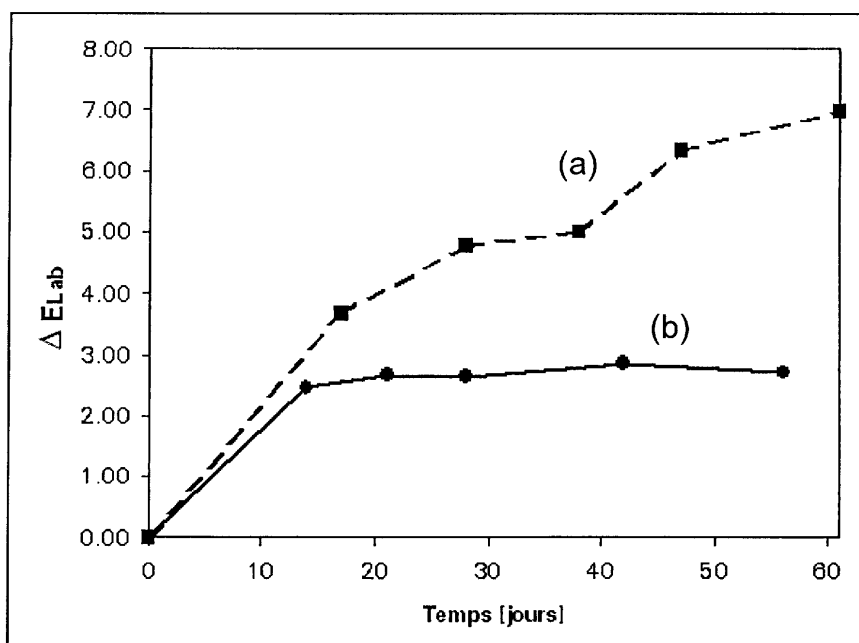
comprise entre 15% et 18%. De préférence encore, elle
est supérieure à 18% et plus particulièrement comprise
entre 20% et 22% pour une teneur en platine comprise
entre 1,5% et 3%.Dans un autre mode d'exécution, l'alliage comprend
en outre au plus 4% en poids de palladium pour une
teneur pondérale du cuivre comprise entre 6% et 15%.

Fig. 1

EP 1 512 765 A1

Description

[0001] L'invention se rapporte à une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage comprenant en poids au moins 75% d'or et au moins 6% de cuivre.

[0002] La couleur de tels alliages d'or dépend de leurs teneurs en cuivre et en argent. Une teneur en cuivre supérieure à 18% et une teneur en argent de l'ordre de 4% leur confère une couleur rouge. La couleur évolue vers le rose puis vers le jaune si la teneur en cuivre décroît de 18% à 15% puis de 15% à 6% et si la teneur en argent augmente de 4% à 15%. La couleur est définie de façon conventionnelle par un point de l'espace CIELAB formé d'un axe vert-rouge en abscisses, d'un axe bleu-jaune en ordonnées et d'un axe représentatif du contraste (cf. norme ISO 7724 établie par la Commission internationale de l'Eclairage). Les couleurs des alliages d'or sont définies dans l'espace tri-chromatique selon la norme ISO 8654.

[0003] La demanderesse a constaté que des boîtiers ou des bracelets de montres fabriqués dans ces alliages d'or usuels avaient tendance à subir une modification progressive de leur couleur sous l'action de l'eau du robinet, de l'eau de mer, de l'eau des piscines, de l'eau salée ou encore de l'eau savonneuse.

[0004] La littérature spécialisée rapporte une étude de ternissement accéléré effectuée sur un alliage destiné à la fabrication de pièces de joaillerie et comprenant 75% d'or, 12% de cuivre et 12% d'argent. Les tests se déroulent en phase gazeuse ou en phase liquide. Le ternissement est déterminé quantitativement par la différence de couleur de l'alliage avant et après le test. Les réactifs au contact desquels l'alliage est exposé comprennent essentiellement du soufre pur ou des composés du soufre. Le ternissement observé est attribué à la formation de sulfure d'argent Ag_2S . (cf. "Tarnishing of AuAgCu alloys", 43, pp. 48-55, 1992, Werkstoffe und Korrosion).

[0005] Une autre étude a porté sur un alliage comprenant au plus 71% d'or, entre 12% et 14% de cuivre, entre 7,5% et 25% d'argent, entre 0,6% et 4% de platine et entre 0,9% et 3,7% de palladium pour en déterminer le caractère biocompatible en vue de l'utiliser pour la fabrication de prothèses dentaires. Des tests de corrosion sont effectués à température ambiante dans une solution aqueuse contenant de l'acide lactique et du chlorure de sodium, à un pH acide d'environ 2,3. Une augmentation de la concentration des ions métalliques montre que le cuivre et l'argent passent en solution. La déplétion des deux constituants est corroborée par une analyse des premières couches atomiques de la surface de l'alliage effectuée par spectroscopie Auger. Dans les conditions pH-métriques expérimentées, la déplétion du cuivre apparaît d'autant plus importante que la teneur en or et en platine décroît. En revanche, la teneur en platine n'a pas d'effet notable sur la dissolution de l'argent (cf. "Biocompatibility of dental alloys", 3(10), 2001,

Advanced engineering materials).

[0006] Enfin, une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage comprenant au moins 75% d'or et entre 15% et 23% de cuivre est connue de la demande de brevet japonais JP 10245646 publiée en 1998. L'alliage comprend en outre entre 0,3% et 5% de palladium pour présenter une plus grande résistance à la fissuration lors du moulage de la pièce.

[0007] L'un des buts de l'invention est d'améliorer la résistance à une modification de couleur d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage d'or et soumise, en cours d'utilisation, à des milieux aqueux faiblement agressifs.

[0008] A cet effet, l'invention a pour objet une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage comprenant en poids au moins 75% d'or et au moins 6% de cuivre, caractérisée en ce que l'alliage comprend également entre 0,5% et 4% de platine.

[0009] La teneur en platine permet d'augmenter la résistance à une modification de la couleur de la pièce soumise à l'action de l'eau du robinet, de l'eau de mer, de l'eau des piscines, de l'eau salée ou encore de l'eau savonneuse.

[0010] Dans un mode particulier d'exécution de l'invention, la pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie est fabriquée dans un alliage comprenant en outre 4% au plus de palladium pour renforcer l'effet de résistance à une modification de couleur. C'est par exemple le cas pour un alliage de couleur jaune comprenant entre 6% et 15% de cuivre.

[0011] D'autres avantages apparaîtront à la lumière de la description d'un mode particulier de réalisation de l'invention illustrée par les dessins.

[0012] La figure 1 montre deux courbes expérimentales de décoloration obtenues respectivement sur un alliage rouge selon l'invention, courbe (b), et sur un alliage rouge 5N selon l'art antérieur, courbe (a).

[0013] Les figures 2a et 2b montrent deux profils de concentration obtenus respectivement sur les deux alliages ayant subis le test de décoloration illustré par la figure 1.

[0014] Le tableau I rapporte les résultats de tests de décoloration obtenus sur différents alliages selon l'invention.

[0015] Un alliage de référence 5N de couleur rouge comprenant 75% d'or, 21,5% de cuivre et 4,5% d'argent est soumis à un test de décoloration. L'alliage est immergé dans une solution neutre saturée de chlorure de sodium à une température de 40 degrés °C pendant plusieurs dizaines de jours. La couleur est mesurée selon la norme ISO 7724. La cinétique de décoloration est illustrée par la courbe (a) de la figure 1. En abscisse, on porte le temps d'immersion en jour et en ordonnées, la norme du vecteur ΔElab reliant les points représentatifs de la couleur de l'alliage dans l'espace CIELAB, entre l'instant initial et les différents temps d'immersion. Par rapport à la plage de temps explorée, la décoloration apparaît continue et monotone avec le temps d'immer-

sion.

[0016] Un alliage de couleur rouge comprenant selon l'invention 76% d'or, 21% de cuivre et 3% de platine est testé dans les mêmes conditions que celles de l'alliage de référence. La cinétique de décoloration est illustrée par la courbe (b). Cette dernière montre que la norme du vecteur reliant les points représentatifs de la couleur de l'alliage selon l'invention entre l'instant initial et les différents temps d'immersion est inférieure à ce qu'il est pour l'alliage de référence dépourvu de platine. Autrement dit, la présence du platine a augmenté la résistance à la décoloration de l'alliage selon l'invention. Au plan quantitatif, on définit un facteur d'amélioration par le rapport entre les modifications de couleur de l'alliage de référence et de l'alliage selon l'invention, considérées après une même durée d'immersion. Dans le cas présent, le facteur d'amélioration est de 3 environ après un temps d'immersion de 60 jours.

[0017] Des analyses ont été effectuées par Rutherford Backscattered Spectroscopy pour explorer une profondeur de matière significative par rapport au trajet des ondes lumineuses dans les deux alliages testés précédemment, la part des ondes lumineuses réfléchies déterminant la couleur de l'alliage.

[0018] Les figures 2a et 2b montrent les profils de concentration obtenus respectivement sur l'alliage 5N de référence et sur l'alliage selon l'invention, après 60 jours d'immersion dans la solution de test. Pour l'alliage 5N de référence, on observe figure 2a, une diminution de la concentration en cuivre en proportion de celle de l'or sur une profondeur de matière comprise entre les 10 premiers et les 20 premiers nanomètres ainsi que le maintien de la concentration en argent sur cette même profondeur. En revanche, figure 2b, la concentration en cuivre en proportion de celle de l'or diminue moins fortement et moins profondément pour l'alliage selon l'invention.

[0019] Il ressort de ces analyses que la décoloration de l'alliage 5N de référence est due à une dissolution du cuivre dans une couche profonde de quelques dizaines de nanomètres. La teneur en platine permet de limiter la dissolution du cuivre dans l'alliage selon l'invention et ainsi d'augmenter la résistance de ce dernier à la décoloration dans la solution de test.

[0020] La cinétique de décoloration de l'alliage selon l'invention tend, par référence à la courbe (b) de la figure 1, vers une valeur limite à partir du quinzième jour environ. L'existence de cette valeur limite procède de l'équilibre thermodynamique stable que la composition de l'alliage confère à matière. L'obtention d'une telle stabilisation de la couleur de l'alliage demeure un résultat tout à fait inattendu dans les conditions du test de décoloration utilisé. Ce test peut être utile au plan industriel pour procéder à la finition d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage comprenant en poids au moins 75% d'or, au moins 6% et entre 0,5% et 4% de platine, par lequel on immerge la pièce dans une solution saline saturée à pH neutre pen-

dant une durée et à une température déterminées pour atteindre la valeur d'équilibre de la couleur de la pièce. D'une manière générale, toute solution permettant la dissolution superficielle du cuivre pour atteindre la couleur d'équilibre pourrait être utilisée. Il convient de relever que la valeur limite de décoloration illustrée par la courbe (b) reste en deçà de la limite de perception par l'oeil d'une modification de couleur de la pièce.

[0021] Le tableau I rapporte les résultats du test de décoloration effectué sur des alliages de différentes compositions numérotés de 1 à 15. Une ligne du tableau indique la teneur de l'alliage en or, cuivre, platine et palladium ainsi que la valeur limite de décoloration ΔE_{Lab} et le facteur d'amélioration de la décoloration après un test d'immersion de 60 jours. Les conditions expérimentales sont identiques à celles expérimentées précédemment : immersion dans une solution saturée de chlorure de sodium à pH neutre et à température de 40 degrés Celsius.

[0022] Les alliages selon l'invention dont les compositions sont référencées de 15 à 9 dans le tableau I attestent d'un facteur d'amélioration de la résistance à la décoloration compris typiquement entre 2 et 4.

[0023] Un alliage comprenant 91,7% d'or et 8,3% de cuivre présente un facteur d'amélioration inférieur à l'unité, comme indiqué par la référence 8. Ce résultat montre que la simple recherche d'une augmentation de la teneur en or a un effet opposé à celui de l'augmentation de la résistance à la décoloration de l'alliage.

[0024] De même, l'ajout d'éléments comme l'aluminium, le niobium, le tantale, le titane ou le silicium en vue de former une couche d'oxyde propre à limiter la dissolution du cuivre dans la solution saline saturée à pH neutre ne conduit pas plus à une amélioration de la résistance à la décoloration des alliages. Au contraire, les alliages dont les compositions sont référencées de 7 à 3 dans le tableau I attestent d'un facteur d'amélioration au plus égal à 1.

[0025] Les résultats indiqués dans le tableau I, référence 2, montrent enfin que l'ajout de zinc dans le but de former une anode sacrificielle à la surface de l'alliage ne conduit pas non plus à une amélioration de la résistance à la décoloration.

[0026] Le facteur d'amélioration dépend de la teneur pondérale du cuivre dans les alliages selon l'invention. De préférence, cette teneur est comprise entre 15% et 18%. De préférence encore, elle supérieure à 18% et plus particulièrement comprise entre 20% et 22% pour une teneur en platine comprise entre 1,5% et 3%.

[0027] De surcroît, la teneur en platine comprise entre 0,5% et 4% confère aux pièces d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'invention une couleur qu'il était impossible d'obtenir jusqu'à présent. Alors que le cuivre a un effet rougissant et l'argent un effet verdissant, le platine a un effet blanchissant. L'ajout de platine ou de palladium à l'effet grisailant permet ainsi de passer graduellement de couleurs chaudes, discrètes et veloutées pour les teneurs les plus faibles à des couleurs plus

techniques et plus froides pour les teneurs les plus élevées.

[0028] Plus particulièrement, une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage comprenant en poids au moins 75% d'or, entre 20% et 22% de cuivre, entre 1,5% et 3% de platine et au plus 0,5% de l'un quelconque des éléments choisis parmi l'argent, le cadmium, le chrome, le cobalt, le fer, l'indium, le manganèse, le nickel ou le zinc possède une couleur nominale ayant dans l'espace CIELAB, une abscisse égale à 7,41 suivant l'axe vert-rouge, une ordonnée égale à 15,67 suivant l'axe bleu-jaune et une valeur de contraste égale à 86,75. En fonction de la composition exacte de l'alliage, ces coordonnées peuvent varier entre 5,71 et 8,51 suivant l'axe vert-rouge et entre 13,67 et 16,67 suivant l'axe bleu-jaune pour une valeur de contraste L variant entre 76,75 et 96,75.

[0029] L'invention s'applique à toute pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée à partir d'un alliage selon les procédés usuels à l'instar de l'usinage ou du moulage à la cire perdue.

Revendications

1. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, fabriquée dans un alliage comprenant en poids au moins 75% d'or et au moins 6% de cuivre, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend également entre 0,5% et 4% de platine.
2. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend au moins 18% de cuivre.
3. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend entre 20% et 22% de cuivre et entre 1,5% et 3% de platine.
4. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend entre 15% et 18% de cuivre.
5. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend entre 6% et 15% de cuivre et au plus 4% de palladium.
6. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend en poids au plus 0,5% de l'un quelconque des éléments choisis parmi l'argent, le cadmium, le chrome, le cobalt, le fer, l'indium, le manganèse, le nickel ou le zinc.

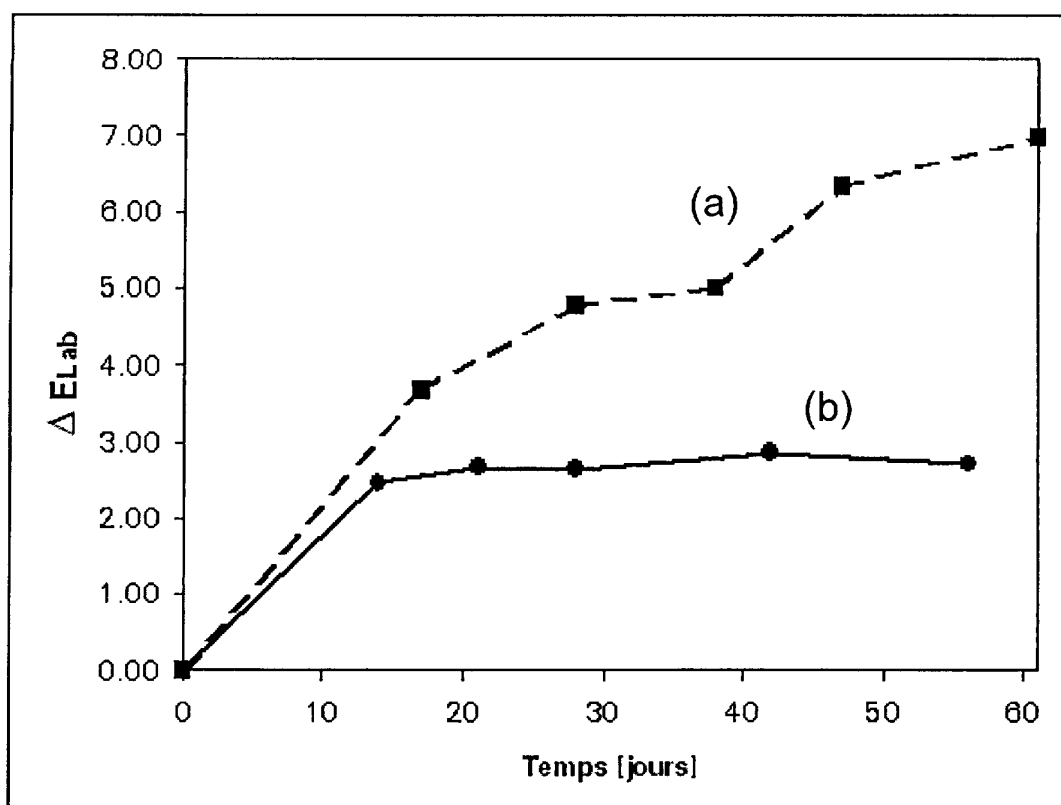


Fig. 1

Alliage	Au [%]	Cu [%]	Pt [%]	Pd [%]	autre [%]	ΔE_{Lab} (60 j)	Facteur d'amélioration
5N	750	215	0	0	45 (Ag)	7.0	1.
1	750	215	0	0	45 (Ag)	6.2	1.1
2	750	248	0	0	1.8 (Zn)	6.4	1.1
3	750.5	244.5	0	0	5 (Al)	9.6	0.7
4	750	240	0	0	10 (Nb)	6.5	1.1
5	750.5	244.5	0	0	5 (Ta)	7.9	0.9
6	750.5	244.5	0	0	5 (Ti)	7.1	1.0
7	750.5	249	0	0	0.5 (Si)	9.0	0.8
8	917	83	0	0	-	10.0	0.7
9	750	230	0	20	-	3.2	2.2
10	750	230	20	0	-	4.3	1.6
11	770	210	20	0	-	3.1	2.3
12	760	210	30	0	-	2.4	2.9
13	770	210	0	20	-	2.5	2.8
14	750	210	0	40	-	1.7	4.1
15	750	210	20	20	-	1.9	3.7

Tab. I

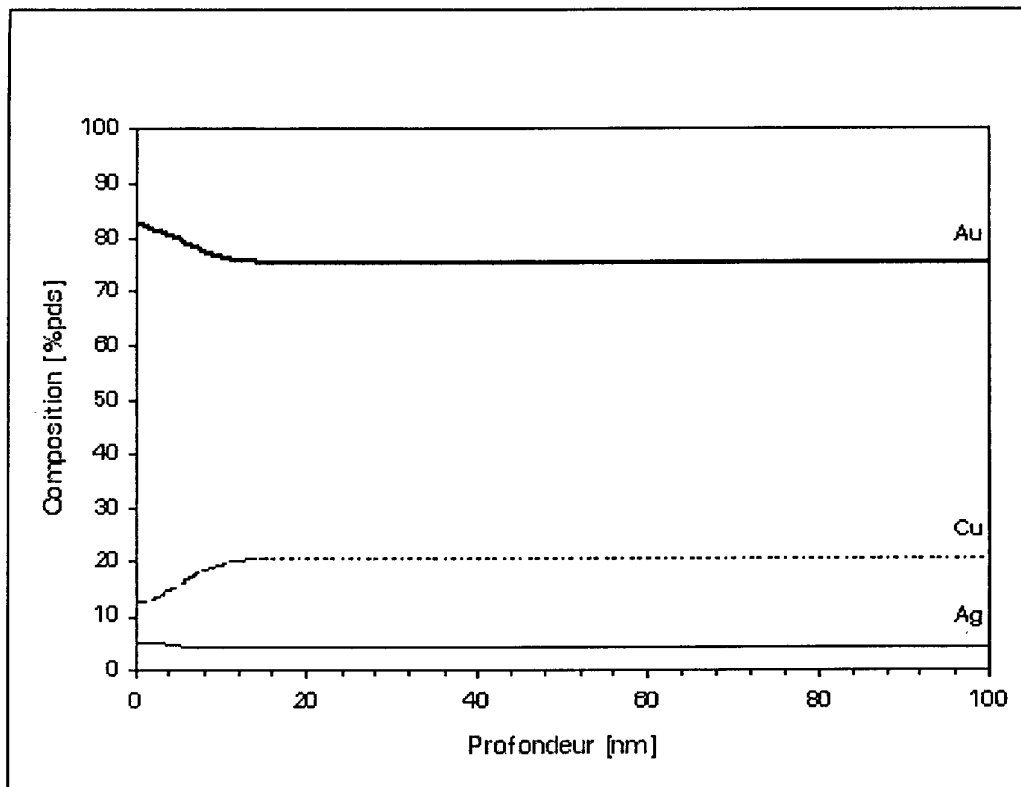


Fig. 2a

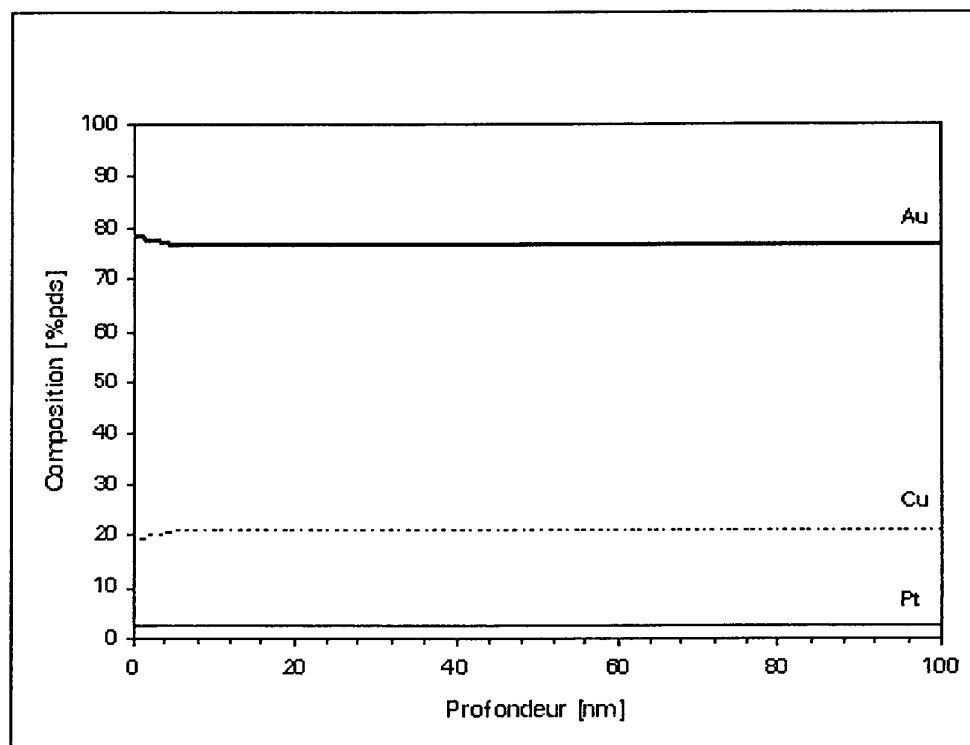


Fig. 2b



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 40 5645

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	DE 199 58 800 A (WIELAND EDELMETALLE) 4 janvier 2001 (2001-01-04)	1, 4	C22C5/02 G04B37/22
A	* revendications 1-6 *	2, 3, 5, 6	A44C27/00
A	CH 219 711 A (DEGUSSA) 28 février 1942 (1942-02-28) * le document en entier *	1-6	
A	GB 2 279 662 A (COOKSON PRECIOUS METALS LIMITE) 11 janvier 1995 (1995-01-11) * le document en entier *	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C22C G04B A44C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 avril 2004	Examineur Burns, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 40 5645

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-04-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE 19958800	A	04-01-2001	DE	19958800 A1	04-01-2001
CH 219711	A	28-02-1942	IT	384094 B	25-11-1940
GB 2279662	A	11-01-1995	AUCUN		

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82