(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 505 691 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
03.10.2012 Bulletin 2012/40

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

(21) Numéro de dépôt: **11160669.5**

(22) Date de dépôt: **31.03.2011**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and Development Ltd.**
2074 Marin (CH)

(72) Inventeurs:
- **Henzirohs, Christophe**
  2605, Sonceboz (CH)
- **Plankert, Guido**
  8113, Boppelsen (CH)
- **Froehlicher, Thomas**
  CH-2525 Le Landeron (CH)

(74) Mandataire: **Couillard, Yann Luc Raymond et al**
ICB
Ingénieurs Conseils en Brevets
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Procédé d'obtention d'un dépôt d'alliage d'or 18 carats 3N**

(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, des composés organométalliques, un mouillant, un complexant, du cyanure libre, les métaux d'alliage sont du cuivre métal et de l'argent métal permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant. Selon l'invention, le bain respecte une proportion en masse d'environ 21,53% d'or, 78,31 % de cuivre et 0,16% d'argent.

L'invention concerne le domaine des dépôts galvaniques.

EP 2 505 691 A1

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 $g.1^{-1}$.

[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 en proposant un procédé de fabrication permettant le dépôt en couche épaisse d'un alliage d'or de 18 carats de couleur jaune 3N 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, des composés organométalliques, un mouillant, un complexant, du cyanure libre, les métaux d'alliage sont du cuivre métal et de l'argent métal permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant caractérisé en ce que le bain respecte une proportion en masse d'environ 21,53% d'or, 78,31 % de cuivre et 0,16% d'argent.

[0007] Ainsi, de manière étonnante, le bain même à très forte concentration de cuivre permet, selon l'invention, d'obtenir un dépôt sensiblement selon une proportion de 75% d'or, de 19% de cuivre et de 6% d'argent correspondant à un dépôt à 18 carats de teinte jaune 3N et non pas rose 5N.

[0008] Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention :

- le bain comporte de 1 à 10 $g.l^{-1}$ d'or métal sous forme de cyanure double d'or et de potassium ;
- le bain comporte de 10 à 60 $g.l^{-1}$ de cuivre métal sous forme d'iodure de cuivre ;
- le bain comporte de 10 $mg.l^{-1}$ à 1 $g.l^{-1}$ d'argent métal sous forme de cyanure double d'argent et de potassium ;
- le bain comporte de 3 à 35 $g.l^{-1}$ de cyanure ;
- 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, diaméthydodécylamine-N-oxide, diméthyldodécyl 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 et 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 90°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 $A.dm^{-2}$.

[0009] 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 selon une proportion en masse de 75% d'or, 19% de cuivre et 6% d'argent permettant d'obtenir une teinte brillante 3N.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0010] L'invention concerne un dépôt électrolytique d'un alliage d'or de teinte 3N qui, de manière surprenante, comporte des composés principaux par ordre d'importance qui sont Au-Cu-Ag et dont les proportions ne sont pas connues pour obtenir la teinte 3N, c'est-à-dire jaune brillant.

[0011] Dans un exemple de dépôt ci-dessus, on a un alliage d'or, exempt de métaux ou métalloïdes toxiques, en particulier exempt de cadmium et de zinc, 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.

[0012] Ce dépôt est obtenu par une électrolyse dans un bain électrolytique du type :

- Au : 5,5 $g.l^{-1}$
- Cu :20 $g.l^{-1}$
- Ag : 40 $mg.l^{-1}$
- CN : 5 $g.l^{-1}$

- pH : 10,5
- Température : 80°C
- Densité de Courant : 0,3 $A.dm^{-2}$
- Mouillant : 0,05 $ml.l^{-1}$ NN-Diméthyldodécyl N-Oxyde
- Iminodiacétique : 20 $g.l^{-1}$
- Ethylènediamine : 0.5 $ml.l^{-1}$
- Gallium, sélénium ou tellure : 10 $mg.l^{-1}$.

[0013] Par conséquent, le bain respecte une proportion en masse d'environ 21,53% d'or, 78,31 % de cuivre et 0,16% d'argent entre ces trois matériaux principaux.

[0014] 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.

[0015] Ces conditions permettent d'obtenir un rendement cathodique de 95 $mg.A.min^{-1}$ avec une vitesse de déposition d'environ 10 μm par heure dans le cas de l'exemple.

[0016] Ainsi, de manière étonnante, le bain selon l'invention permet d'obtenir un dépôt sensiblement selon une proportion de 75% d'or, de 19% de cuivre et de 6% 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.

[0017] 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'imidazolidinthione ou de l'acide thiomalique.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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, des composés organométalliques, un mouillant, un complexant, du cyanure libre, les métaux d'alliage sont du cuivre métal et de l'argent métal permettant de déposer sur l'électrode un alliage d'or du type jaune miroir brillant **caractérisé en ce que** le bain respecte une proportion en masse d'environ 21,53% d'or, 78,31 % de cuivre et 0,16% d'argent.

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 de cyanure double d'or et de potassium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le bain comporte de 10 à 60 $g.l^{-1}$ de cuivre métal sous forme d'iodure de cuivre.

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 double d'argent et de potassium.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain comporte de 3 à 35 $g.l^{-1}$ de cyanure.

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 l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mouillant est choisi parmi les types polyoxyalcoilenique, étherphosphate, lauryl sulfate, diaméthydodécylamine-N-oxide, diméthyldodécyl 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 et 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 90°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 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 selon une proportion en masse de 75% d'or, 19% de cuivre et 6% d'argent permettant d'obtenir une teinte brillante 3N.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 11 16 0669

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	EP 1 728 898 A2 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [US]) 6 décembre 2006 (2006-12-06) * alinéas [0008], [0013] - [0022], [0032] * * alinéas [0037] - [0043], [0047], [0050], [0051] * * alinéas [0052] - [0058], [0063] - [0065]; exemples 1,2,4 * -----	1-4,6-14	INV. C25D3/62
X A	EP 0 566 054 A1 (LEARONAL INC [US]) 20 octobre 1993 (1993-10-20) * page 3, ligne 14-56 * * page 4, ligne 9-19 * * page 4, ligne 40-58; exemple I * * revendications 1-18 * -----	1-7,9-14 8	
X A	EP 0 416 342 A1 (DEGUSSA [DE]) 13 mars 1991 (1991-03-13) * abrégé * * page 2, ligne 20 - page 3, ligne 39 * -----	1-7,9-14 8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	JP 62 164890 A (SEIKO INSTR & ELECTRONICS) 21 juillet 1987 (1987-07-21) * abrégé * & MAEDA S ET AL: "Gold-silver-copper alloy plating soln. - contg. cyanide of alkali gold, silver and copper, potassium citrate, potassium thiosulphate and nonionic surfactant", WPI / THOMSON,, 21 juillet 1987 (1987-07-21), XP002574602, * abrégé * -----	1-14	C25D
E,D	EP 2 312 021 A1 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 20 avril 2011 (2011-04-20) * alinéas [0007], [0008], [0014] * * revendication 14 * -----	1-14	

1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
Munich	26 mai 2011	Haering, Christian

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 11 16 0669

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 members 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.

26-05-2011

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1728898 A2	06-12-2006	CN 1896334 A	17-01-2007
		HK 1097007 A1	23-07-2010
		JP 2006348383 A	28-12-2006
		SG 127854 A1	29-12-2006
EP 0566054 A1	20-10-1993	JP 6173074 A	21-06-1994
		US 5256275 A	26-10-1993
EP 0416342 A1	13-03-1991	AT 103018 T	15-04-1994
		BR 9004378 A	03-09-1991
		DD 297668 A5	16-01-1992
		DE 3929569 C1	18-04-1991
		DE 59004996 D1	21-04-1994
		DK 0416342 T3	05-04-1994
		ES 2050317 T3	16-05-1994
		FI 93661 B	31-01-1995
		HK 67794 A	22-07-1994
		JP 3100194 A	25-04-1991
		NO 903868 A	07-03-1991
		SG 79294 G	14-10-1994
		US 5006208 A	09-04-1991
JP 62164890 A	21-07-1987	AUCUN	
EP 2312021 A1	20-04-2011	CN 102041527 A	04-05-2011
		US 2011089040 A1	21-04-2011

EPO FORM P0460

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