



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91810773.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25D 3/62**

㉒ Date de dépôt : **01.10.91**

③⑩ Priorité : **08.10.90 CH 3238/90**

⑦② Inventeur : **Aeby, Pierre-André**
59 rue des Alpes
CH-1580 Avenches (CH)

④③ Date de publication de la demande :
15.04.92 Bulletin 92/16

⑦④ Mandataire : **Kirker, Gaylord Emile**
c/o KIRKER & Cie S.A. 14, Rue du Mont-Blanc
Case postale 1736
CH-1211 Genève 1 (CH)

⑧④ Etats contractants désignés :
AT CH DE DK FR GB IT LI SE

⑦① Demandeur : **METAUX PRECIEUX SA**
METALOR
Avenue du Vignoble
CH-2009 Neuchâtel (CH)

⑤④ **Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or contenant du cuivre et du zinc ainsi que son procédé de production.**

⑤⑦ 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 imminodiacétique et un tensio-actif. Cette électrolyse peut être suivie d'un traitement thermique à au moins 150°C pendant au moins 1 heure.

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.

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.

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.

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.

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 et un tensio-actif.

L'électrolyse est de préférence suivie d'un traitement thermique à au moins 150°C pendant au moins 1 heure afin d'obtenir un dépôt de qualité optimale.

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, ou un sel d'étain.

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

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.

Le traitement thermique est effectué de préférence à une température inférieure à 250°C pendant un temps compris entre 2 et 24 heures.

On va décrire maintenant trois 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.

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:

	Or ($\text{KAu}(\text{CN})_2$)	5,0 g/l
	Cuivre (CuCN)	30,0 g/l
5	Zinc (ZnO)	6,8 g/l
	NaHCO_3	20,0 g/l
	NaCN	73,5 g/l
10	NaOH	25,0 g/l
	Acide imminodiacétique	50,0 g/l
	Tensio-actif PS-236	1,0 g/l
	dérivé du butynediol	1,0 g/l
15	pyridinio-propanesulfonate	1,0 g/l

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.

Ce dépôt est obtenu par une électrolyse dans un bain électrolytique.

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

25	Or ($\text{KAu}(\text{CN})_2$)	2,5 g/l
	Cuivre (CuCN)	30,0 g/l
	Zinc (ZnO)	6,8 g/l
30	NaHCO_3	20,0 g/l
	NaCN	69,5 g/l
	NaOH	25,0 g/l
35	Acide imminodiacétique	50,0 g/l
	Tensio-actif PS-236	1,0 g/l
	dérivé du butynediol	1,0 g/l
40	pyridinio-propanesulfonate	1,0 g/l

Dans un troisième 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.

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

55

	Or ($\text{KAu}(\text{CN})_2$)	5,0 g/l
	Cuivre (CuCN)	30,0 g/l
5	Zinc (ZnO)	6,0 g/l
	NaHCO_3	20,0 g/l
	NaCN	70,0 g/l
10	NaOH	25,0 g/l
	Acide imminodiacétique	50,0 g/l
	Tensio-actif (solution à	4,0 ml/l
15	25% de phosphate de sodium	
	lauryl éther)	
	Sn^{4+} (stannate de sodium)	40,0 mg/l

20 Dans ces trois 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 thermo-plongeurs 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

25 avec un courant de 1 A/dm². Ces conditions permettent d'obtenir un rendement cathodique de 68 mg A/min avec une vitesse de déposition de 1µm en 2,4 min pour les premier et troisième exemples (dépôt de 18 carats), et un rendement cathodique de 49 mg A/mn avec une vitesse de 1µm en 3,3 min pour le second exemple (dépôt de 14 carats).

30

Revendications

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.
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 imminodiacétique et un tensio-actif.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'électrolyse est suivie d'un traitement thermique à au moins 150°C pendant au moins 1 heure.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le tensio-actif est un ester phosphonique d'un alcool linéaire ou, un ester phosphorique d'un alcool linéaire ou un de ses sels.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le bain contient en outre un brillanteur.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le brillanteur est un dérivé du butynediol, un pyridinio-propanesulfonate ou un mélange des deux, ou un sel d'étain.
7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'électrolyse est effectuée à une température comprise entre 60 et 75°C.

55

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le pH du bain galvanique est compris entre 9,0 et 10,0.

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

10. Procédé selon l'une des revendications 3 à 9, 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.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55