



(11) **EP 2 251 444 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**17.11.2010 Bulletin 2010/46**

(51) Int Cl.:  
**C22C 5/02<sup>(2006.01)</sup> C22F 1/14<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Numéro de dépôt: **09405077.0**

(22) Date de dépôt: **06.05.2009**

(84) Etats contractants désignés:  
**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 SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL BA RS**

(71) Demandeur: **ROLEX SA**  
**1211 Genève 26 (CH)**

(72) Inventeurs:  
• **Reigner, Michèle**  
**1110 Morges (CH)**  
• **Ricard, Jean-François**  
**74160 Saint-Julien-en-Genevois (CH)**

(74) Mandataire: **Stona, Daniel et al**  
**Moinas & Savoye S.A.**  
**42, rue Plantamour**  
**1201 Genève (CH)**

(54) **Alliage d'or gris sans nickel et sans cuivre**

(57) La présente invention concerne un alliage d'or gris sans nickel et sans cuivre présentant une dureté convenant en particulier aux horlogers, bijoutiers et joailliers.

Cet alliage est constitué de (en pourcentages massiques) :

- plus de 75% d'Au ;
- de plus de 18% à moins de 24% de Pd ;
- de plus de 1% à moins de 6% d'au moins un élément

choisi parmi In, Mn, Hf, Nb, Pt, Sn, Ta, V, Zn et Zr ;

- éventuellement, au plus 0,5% d'au moins un élément choisi parmi Si, Ga et Ti ; et

- éventuellement, au plus 0,2% d'au moins un élément choisi parmi Ru, Ir et Re.

L'invention a également trait à un procédé de préparation de cet alliage.

**EP 2 251 444 A1**

**Description**

**[0001]** La présente invention concerne un alliage d'or gris sans nickel et sans cuivre présentant une dureté convenant en particulier aux horlogers, bijoutiers et joailliers. L'invention a également trait à un procédé de préparation de cet alliage.

**Arrière-plan de l'invention**

**[0002]** Il existe sur le marché deux principaux types d'alliages d'or gris, les alliages au nickel et les alliages au palladium, dans lesquels ces deux éléments interviennent comme blanchissants.

**[0003]** Le nickel avec son potentiel allergène tend à être abandonné. De plus, ses alliages exhibent une dureté et une déformabilité réduites qui se prêtent mal aux domaines de la bijouterie et de l'horlogerie.

**[0004]** De très nombreuses propositions ont donc été avancées pour remplacer le nickel.

**[0005]** Ainsi, les demandes de brevet EP 1 227 166 (alliage AuCuMn), EP 1 010 768 (alliage AuCuPd) et JP 3130334 (alliage AuPdAgCu), proposent des alliages contenant du cuivre.

**[0006]** L'ajout de cuivre permet de durcir les alliages mais il présente des inconvénients, notamment, une vitesse de refroidissement trop faible (lors de coulées en lingotière), et lors du traitement thermique, un durcissement non contrôlable et un risque de fissuration.

**[0007]** De plus, l'augmentation de la concentration en cuivre se fait au détriment d'autres éléments ayant des effets blanchissants.

**[0008]** En outre, le cuivre comporte un risque d'oxydation.

**[0009]** En ce qui concerne le palladium, ses alliages sans ajout de cuivre sont trop mous compte tenu de la proportion substantielle qu'il faut introduire pour blanchir l'or.

**[0010]** Par ailleurs, lors du choix d'un alliage, d'autres paramètres importants sont la couleur et l'éclat du métal. La plupart des alliages contenant du Pd et/ou du Cu requièrent un dépôt galvanique de rhodium afin de se rapprocher de la couleur visée. L'épaisseur de ce revêtement (quelques microns) reste sensible au frottement et la couleur du substrat réapparaît ponctuellement, ce qui ne permet pas de réaliser des objets en or destinés à durer.

**[0011]** Afin de ne pas nécessiter de rhodiage, un alliage d'or doit garantir, d'après la norme ASTM Method D1925, une valeur YI :  $D1925 < 19$  (YI : « yellowness index »), considérée comme « good white » ou « premium » et intégrée à la catégorie Grade 1 (voir également [http://www.utilisegold.com/jewellery technology/colours/white guide](http://www.utilisegold.com/jewellery%20technology/colours/white%20guide) et Proceedings of Santa Fe Symposium 2005, pp. 103-120).

**[0012]** La valeur YI peut être transposée dans le système CIELab, CIE étant le sigle de la Commission Internationale de l'Eclairage et Lab les trois axes de coordonnées, l'axe L mesurant la composante blanc-noir (noir = 0 et blanc = 100), l'axe a mesurant la composante rouge-vert (rouge = valeurs positives, vert = valeurs négatives) et l'axe b mesurant la composante jaune-bleu (jaune = valeurs positives, bleu = valeurs négatives). (Cf. norme ISO 7724 établie par la Commission Internationale de l'Eclairage).

**[0013]** Les couleurs des alliages d'or sont définies dans l'espace tri-chromatique selon la norme ISO 8654. Une valeur YI < 19 correspond en première approximation à  $[-2 \leq a \leq 2 ; b \leq 10]$ .

**Exposé sommaire de l'invention**

**[0014]** Le but de la présente invention est de proposer un alliage d'or gris sans nickel et sans cuivre présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes ainsi qu'une grande blancheur (de Grade 1) tout en ne nécessitant pas de rhodiage.

**[0015]** Ce but est atteint par un alliage constitué de (en pourcentages massiques) :

- plus de 75% d'Au ;
- de plus de 18% à moins de 24% de Pd ;
- de plus de 1% à moins de 6% d'au moins un élément choisi parmi In, Mn, Hf, Nb, Pt, Sn, Ta, V, Zn et Zr ;
- éventuellement, au plus 0,5% d'au moins un élément choisi parmi Si, Ga et Ti ; et
- éventuellement, au plus 0,2% d'au moins un élément choisi parmi Ru, Ir et Re ;
- la somme de tous ces pourcentages étant bien entendu égale à 100%.

**[0016]** En effet, les longues et intenses recherches menées par les inventeurs leur ont permis de découvrir qu'un tel alliage répond à l'ensemble des critères requis pour des alliages destinés à la bijouterie et à l'horlogerie en particulier, aussi bien du point de vue de l'éclat et de la couleur que de celui de la résistance à la corrosion et de la capacité à être travaillé et poli, tout en offrant une dureté comparable ou supérieure aux ors gris contenant du cuivre.

**[0017]** L'alliage d'or gris selon l'invention peut être préparé suivant un procédé dans lequel :

- on place les composants de l'alliage d'or gris dans un creuset ;

## EP 2 251 444 A1

- on chauffe le creuset jusqu'à fusion des composants ;
- on coule l'alliage fondu ;
- on le laisse se solidifier ;
- on lui fait subir une trempe à l'eau ;
- 5 - on lui fait subir au moins un laminage à froid ; et on le recuit sous atmosphère réductrice.

### Exposé détaillé de l'invention

[0018] La composition générale de l'alliage d'or gris selon l'invention est indiquée ci-dessus.

10 [0019] La composition préférée de l'alliage d'or gris selon l'invention est la suivante (exprimée en pourcentages massiques) :

- plus de 75% d'Au ;
- de 19% à 23,5% de Pd ;
- 15 - de 1,4% à 5,9% d'au moins un élément choisi parmi In, Mn, Hf, Nb, Pt, Sn, Ta, V, Zn et Zr ;
- éventuellement, au plus 0,5% d'au moins un élément choisi parmi Si, Ga et Ti ; et
- éventuellement, au plus 0,1% d'au moins un élément choisi parmi Ru, Ir et Re.

20 [0020] D'autres caractéristiques de l'alliage d'or gris selon l'invention, qui sont avantageuses individuellement ou en combinaison, s'énoncent comme suit :

- l'alliage comprend au moins 20% de Pd ;
- il comprend au moins 1,5% de Zr ou de Nb ;
- il comprend de 0,002% à 0,006% (20 à 60 ppm) de Re ;
- 25 - il comprend environ 75,1% d'Au.

[0021] Les éléments tels que Si et Ti sont connus de l'homme du métier pour améliorer, lorsqu'ils sont ajoutés en petites quantités, l'état de surface et l'éclat et diminuer les risques de corrosion, sans modifier sensiblement la dureté ni affecter la couleur.

30 [0022] Les éléments comme Ir, Re ou Ru sont connus pour améliorer les propriétés métallurgiques, en particulier garantir la finesse du grain et éviter les porosités, sans modifier sensiblement la dureté ni affecter la couleur.

[0023] Quelle que soit sa formulation, l'alliage selon l'invention répond toujours aux conditions suivantes :

$$-2 \leq a \leq 2$$
$$b \leq 10 \text{ et}$$

35

[0024] HV recuit (indice de dureté Vickers après recuit) > 85.

[0025] Ces propriétés sont celles que doit posséder un alliage d'or gris pour satisfaire aux exigences des horlogers, bijoutiers et joailliers.

40

### Préparation de l'alliage selon l'invention

[0026] Les alliages selon l'invention sont préparés dans les conditions suivante :

- 45 • les principaux éléments entrant dans la composition de l'alliage ont de préférence une pureté de 99,95% à l'exception de l'or avec 99,99% et du Zr avec 99,8% ;
- l'alliage est obtenu par fusion des éléments dans un creuset (par exemple en ZrO<sub>2</sub>). Le chauffage est obtenu par induction dans un four étanche sous pression partielle (par exemple d'argon à 800 mbar). L'alliage en fusion est ensuite coulé dans une lingotière en graphite. Après solidification, la lingotière est sortie du four étanche et le lingot
- 50 est démoulé, refroidi par une trempe à l'eau et éventuellement écrouté ;
- le lingot est ensuite laminé une ou plusieurs fois à froid, jusqu'à obtention d'un taux d'écroissage de 75 à 80% ;
- le recuit est réalisé sous atmosphère réductrice (de préférence 80% N<sub>2</sub>-20% H<sub>2</sub>) durant 30 minutes à 850°C.

### Exemples

55

[0027] Dans les exemples qui vont suivre, le Tableau I regroupe des alliages en or gris 18 carats de l'état de la technique que l'on trouve dans le commerce.

[0028] Outre la composition des alliages donnée en % massiques, ce tableau donne des indications relatives à l'indice

## EP 2 251 444 A1

de dureté Vickers HV de l'alliage à l'état coulé (HV coulée), écroui à 75% (HV 75%) et recuit (HV recuit), ainsi qu'à la couleur mesurée dans le système CIELab.

5

TABLEAU I (Etat de la technique)							
	Ors 18 carats gris Commerciaux (% en poids)	L	a	b	HV coulée	HV 75%	HV recuit
1	Au 75 Ni 14,5 Cu 5,5 Zn 5	84,3	-0,8	8,6	-	320	225
2	Au 75 Pd 15 Cu 5 Ni 5	79,8	1,1	8,7	-	250	165
3	Au 75 Pd 15 Cu 5 Mn 5	78,1	1,5	8,3	-	290	155
4	Au 75 Ni 11 Cu 9,5 Zn 4,5	85,1	0,3	8,4	223	307	-
5	Au 75 Pd 13 Cu 7,5 Ni 5 Zn 2	82,2	1,43	7,75	-	-	-
6	Au 75 Pd 14,9 Cu 2,6 Ag 7,5	80	1,3	7,8	70	175	90
7	Au 75 Cu 19, 9 Mn 4, 9 <sup>(1)</sup>	86,17	5,03	12,15	135	274	155
8	Au 75 Pd 14 Cu 7,4 In 3,5 <sup>(2)</sup>	81	2,0	7,63	145	250	188
9	Au 75,1 Pd 24,9	79,37	1,34	4,87	72	150	83
(1) : d'après EP1277166 (2) : d'après EP1010768							

10

15

20

25 **[0029]** On constate que les conditions précitées :

$$-2 \leq a \leq 2$$

$$b \leq 10 \text{ et}$$

$$\text{HV recuit} > 85$$

30

ne sont pas toujours cumulativement remplies.

**[0030]** De plus, l'alliage n° 6 présente une valeur HV à peine satisfaisante, bien qu'il contienne du cuivre.

**[0031]** L'alliage n°9, qui n'est composé que d'or et de palladium et est donc dépourvu de cuivre, présente une valeur HV recuit très basse.

35

**[0032]** Le Tableau II suivant regroupe des alliages d'or gris selon l'invention qui sont ternaires.

40

TABLEAU II (invention)							
	Ors 18 carats ternaires (% en poids)	L	a	b	HV coulée	HV 75%	HV recuit
10	Au 75,1 Pd 21,0 In 3,9	78,79	1,49	5,68	80	175	115
11	Au 75,1 Pd 22,0 V 2,9	81,04	1,33	5,36	115	195	127
12	Au 75,1 Pd 20,0 V 4,9	82,15	1,10	5,03	125	230	157
13	Au 75,1 Pd 21,0 Ta 3,9	80,15	1,35	5,14	135	213	164
14	Au 75,1 Pd 23,0 V 1,9	79,34	1,38	5,05	90	182	112
15	Au 75,1 Pd 22,0 Sn 2,9	79,54	1,37	5,14	128	202	118
16	Au 75,1 Pd 22,0 Zn 2,9	79,36	1,37	4,84	80	156	108
17	Au 75,1 Pd 23,5 Zr 1,4	80,06	1,30	4,73	87	179	119
18	Au 75,1 Pd 23,0 Zr 1,9	79,72	1,32	5,10	91	180	127
19	Au 75,1 Pd 22,5 Zr 2,4	79,76	1,22	4,83	105	202	136
20	Au 75,1 Pd 22,0 Zr 2,9	79,91	1,19	4,67	135	220	157
21	Au 75,1 Pd 21,5 Zr 3,4	80,14	1,15	4,54	164	249	194

45

50

55

## EP 2 251 444 A1

(suite)

	Ors 18 carats ternaires (% en poids)	L	a	b	HV coulée	HV 75%	HV recuit	
5	22	Au 75,1 Pd 21,0 Zr 3,9	-	-	-	179	-	-
	23	Au 75,1 Pd 23,0 Mn 1,9	79,10	1,35	5,12	72	150	100
	24	Au 75,1 Pd 22,0 Mn 2,9	79,77	1,33	4,86	73	156	105
10	25	Au 75,1 Pd 21,0 Mn 3,9	79,03	1,32	4,95	90	182	104
	26	Au 75,1 Pd 20,0 Mn 4,9	78,73	1,28	5,02	135	217	150
	27	Au 75,1 Pd 23,5 Nb 1,4	80,34	1,37	5,15	97	173	124
15	28	Au 75,1 Pd 23,0 Nb 1,9	81,28	1,35	4,86	132	200	151
	29	Au 75,1 Pd 22,5 Nb 2,4	80,76	1,32	4,76	120	192	144
	30	Au 75,1 Pd 22,0 Nb 2,9	81,02	1,34	5,17	138	221	168
	31	Au 75,1 Pd 21,5 Nb 3,4	80,94	1,34	5,70	138	221	168
20	32	Au 75,1 Pd 21,0 Nb 3,9	81,00	1,29	5,15	135	230	208

**[0033]** Chacun des alliages ternaires n° 10 à 32 selon l'invention présente donc des valeurs L, a, b et HV recuit satisfaisantes.

**[0034]** Le Tableau III suivant est relatif à des alliages quaternaires et quaternaires selon l'invention.

<b>TABLEAU III (invention)</b>								
	Ors 18 carats quaternaires et quaternaires (% poids)	L	a	b	HV coulée	HV 75%	HV recuit	
30	33	Au 75,1 Pd 21,0 Nb 1,9 Zr 2,0	80,76	1,18	4,53	167	260	169
	34	Au 75,1 Pd 21,0 Nb 1,9 Mn 2,0	80,41	1,33	4,79	133	213	147
	35	Au 75,1 Pd 21,0 Zr 2,0 Mn 1,9	79,95	1,24	4,55	150	237	153
35	36	Au 75,1 Pd 19,0 Nb 2,0 Zr 2,0 Mn 1,9	80,77	1,13	4,16	170	285	255
	37	Au 75,1 Pd 20,0 Zr 2,0 Pt 2,4 Ga 0,5	79,86	1,20	4,65	185	226	192
	38	Au 75,1 Pd 20,0 Zr 2,5 Pt 2,4	79,96	1,14	4,31	153	209	188

**[0035]** On constate que les alliages selon l'invention quaternaires n° 33 à 35 et 38 et quaternaires n° 36 et 37 ont tous des valeurs L, a, b et HV recuit satisfaisantes.

**[0036]** Dans le tableau IV suivant sont reportés les effets des affineurs de grains couramment employés dans les or gris 18 carats, sur un alliage selon l'invention composé de 75,3 Au, 21,7 Pd et 3,0 Zr (en % en poids).

**[0037]** On constate que les valeurs L, a et b d'un tel alliage ne sont pas affectées par l'ajout de l'affineur de grains.

**[0038]** L'indice de grains est établi selon la norme ASTM E 112.

<b>TABLEAU IV (invention)</b>				
	Affineur de grains	Concentration (ppm)	indice de grains (ASTM E 112)	
50	39	Iridium	500	2
	40	Iridium	1000	3
	41	Ruthénium	500	4
55	42	Ruthénium	1000	7

(suite)

TABLEAU IV (invention)			
	Affineur de grains	Concentration (ppm)	indice de grains (ASTM E 112)
43	Rhénium	20	5
44	Rhénium	50	6

**[0039]** De plus, tous les alliages du tableau IV présentent une dureté satisfaisante après recuit.

**[0040]** Par ailleurs, les alliages 39 et 40 montrent une structure de grains en colonnes orientées dans le sens de la solidification. Les autres alliages exhibent une microstructure équiaxe. Le ruthénium a l'effet d'affineur de grain le plus prononcé, cependant, on relève de nombreuses inclusions pouvant pénaliser le polissage. Le rhénium montre une capacité d'affinement du grain sans formation d'inclusions. L'ajout de rhénium à hauteur de 20 à 60 ppm confère par conséquent une excellente aptitude au polissage.

### Revendications

1. Alliage d'or gris sans nickel et sans cuivre, constitué de (en pourcentages massiques) :

- plus de 75% d'Au ;
- de plus de 18% à moins de 24% de Pd ;
- de plus de 1% à moins de 6% d'au moins un élément choisi parmi In, Mn, Hf, Nb, Pt, Sn, Ta, V, Zn et Zr ;
- éventuellement, au plus 0,5% d'au moins un élément choisi parmi Si, Ga et Ti ; et
- éventuellement, au plus 0,2% d'au moins un élément choisi parmi Ru, Ir et Re.

2. Alliage d'or gris selon la revendication 1, constitué de (en pourcentages massiques) :

- plus de 75% d'Au ;
- de 19% à 23,5% de Pd ;
- de 1,4% à 5,9% d'au moins un élément choisi parmi In, Mn, Hf, Nb, Pt, Sn, Ta, V, Zn et Zr ;
- éventuellement, au plus 0,5% d'au moins un élément choisi parmi Si, Ga et Ti ; et
- éventuellement, au plus 0,1% d'au moins un élément choisi parmi Ru, Ir et Re.

3. Alliage d'or gris selon la revendication 1 ou 2, comprenant au moins 20% de Pd.

4. Alliage d'or gris selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant au moins 1,5% de Zr ou de Nb.

5. Alliage d'or gris selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant de 0,002% à 0,006% (20 à 60 ppm) de Re.

6. Alliage d'or gris selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant environ 75,1% d'Au.

7. Procédé de préparation d'un alliage d'or gris selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel :

- on place les composants de l'alliage d'or gris dans un creuset ;
- on chauffe le creuset jusqu'à fusion des composants ;
- on coule l'alliage fondu ;
- on le laisse se solidifier ;
- on lui fait subir une trempe à l'eau ;
- on lui fait subir au moins un laminage à froid ; et
- on le recuit sous atmosphère réductrice.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le chauffage est réalisé par induction dans un four étanche sous pression partielle de gaz rare.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le gaz rare est Ar.

## EP 2 251 444 A1

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, dans lequel le recuit est effectué sous une atmosphère réductrice constituée d'un mélange de  $N_2$  et  $H_2$ .
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le mélange de  $N_2$  et  $H_2$  est constitué d'environ 80% de  $N_2$  et 20% de  $H_2$ .
12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, dans lequel le recuit est effectué durant environ 30 minutes.
13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, dans lequel le recuit est réalisé à environ 850°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 09 40 5077

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	JP 08 003662 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 9 janvier 1996 (1996-01-09) * abrégé * * page 3 - page 4; tableaux 1,2 * -----	1-13	INV. C22C5/02 C22F1/14
A	DE 32 11 703 A1 (HAFNER C GMBH & CO [DE]) 20 octobre 1983 (1983-10-20) * le document en entier * -----	1-13	
A	JP 08 003663 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 9 janvier 1996 (1996-01-09) * abrégé * * page 3 - page 4; tableaux 1,2 * -----	1-13	
A	US 3 716 356 A (BURNETT A) 13 février 1973 (1973-02-13) * le document en entier * -----	1-13	
A	US 6 156 266 A (CASCOE PAUL J [US]) 5 décembre 2000 (2000-12-05) * le document en entier * -----	1-13	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C C22F
4	Lieu de la recherche <b>Munich</b>	Date d'achèvement de la recherche <b>7 octobre 2009</b>	Examineur <b>Patton, Guy</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)



### REVENDEICATIONS DONNANT LIEU AU PAIEMENT DE TAXES

La présente demande de brevet européen comportait lors de son dépôt les revendications dont le paiement était dû.

- Une partie seulement des taxes de revendication ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les revendications pour lesquelles aucun paiement n'était dû ainsi que pour celles dont les taxes de revendication ont été acquittées, à savoir les revendication(s):
- Aucune taxe de revendication n'ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les revendications pour lesquelles aucun paiement n'était dû.

### ABSENCE D'UNITE D'INVENTION

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir:

voir feuille supplémentaire B

- Toutes les nouvelles taxes de recherche ayant été acquittées dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour toutes les revendications.
- Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, la division de la recherche n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
- Une partie seulement des nouvelles taxes de recherche ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties qui se rapportent aux inventions pour lesquelles les taxes de recherche ont été acquittées, à savoir les revendications:
- Aucune nouvelle taxe de recherche n'ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications:
- 1(partie), 2-13
- Le present rapport supplémentaire de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications (Règle 164 (1) CBE)



**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

EP 09 40 5077

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1(partie),2-13  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-In  
---
2. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Mn  
---
3. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Hf  
---
4. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Nb  
---
5. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Pt  
---
6. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Sn  
---
7. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Ta  
---
8. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-V  
---
9. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Zn  
---
10. revendication: 1(partie)  
Alliage d'or gris sans Ni et sans Cu du type Au-Pd-Zr  
---

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

EP 09 40 5077

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.

07-10-2009

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 8003662	A	09-01-1996	AUCUN	
-----				
DE 3211703	A1	20-10-1983	AUCUN	
-----				
JP 8003663	A	09-01-1996	AUCUN	
-----				
US 3716356	A	13-02-1973	AUCUN	
-----				
US 6156266	A	05-12-2000	GB 2358024 A	11-07-2001
-----				

EPO FORM P0460

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

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- EP 1227166 A [0005]
- EP 1010768 A [0005] [0028]
- JP 3130334 B [0005]
- EP 1277166 A [0028]

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- *Proceedings of Santa Fe Symposium, 2005, 103-120*  
[0011]