



(11) **EP 2 312 021 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
20.04.2011 Bulletin 2011/16

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

(21) Numéro de dépôt: **09173198.4**

(22) Date de dépôt: **15.10.2009**

(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 SM TR**

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

(72) Inventeurs:
• **Henzirohs, Christophe
2605, Sonceboz (CH)**

• **Plankert, Guido
8113, Boppelsen (CH)**

(74) Mandataire: **Couillard, Yann Luc Raymond et al
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 plongeée 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.

EP 2 312 021 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.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 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 complexé ;
- 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 polyoxyalcoïlenique, étherphosphate, lauryl sulfate, diaméthylodécylamine-N-oxide, diméthylodécyl 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 ;
- le bain respecte une proportion de 9,08 % d'or, de 90,85 % de cuivre et de 0,07 % d'argent.

[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-Diméthylodécyl 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'imidazolidinthione 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 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 complexé.
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, diaméthylodécylamine-N-oxide, diméthylodécyl ammonium propane sulfonate.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain comporte une amina 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. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain respecte une proportion de 9,08 % d'or, de 90,85 % de cuivre et de 0,07 % d'argent.
15. Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or obtenu à partir d'un procédé conforme à l'une des re-

vendications 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.

5

16. Dépôt électrolytique sous forme d'un alliage d'or obtenu à partir d'un procédé conforme à la revendication 14 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.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 09 17 3198

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	GB 1 400 492 A (OXY METAL FINISHING CORP) 9 juillet 1975 (1975-07-09) * page 1, ligne 80 - page 3, ligne 10; revendications 1-3,6-11; exemples 1-7 *	1-6,8-16	INV. C25D3/62
X	EP 1 728 898 A2 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [US]) 6 décembre 2006 (2006-12-06) * alinéas [0002] - [0022], [0037] - [0043], [0047], [0050], [0051], [0053], [0056], [0060], [0064]; exemple 3 *	1-13,15	
X	EP 0 566 054 A1 (LEARONAL INC [US]) 20 octobre 1993 (1993-10-20) * page 3, ligne 10 - page 4, ligne 19; revendications 1-23,34-37; exemples I-IX *	1-6, 8-13,15	
X	EP 0 416 342 A1 (DEGUSSA [DE]) 13 mars 1991 (1991-03-13) * colonne 2, ligne 38-53 *	1-6, 10-13	
X	DATABASE WPI Thomson Scientific, London, GB; AN 1987-240265 XP002574602 & JP 62 164890 A (SEIKO INSTR & ELECTRONICS) 21 juillet 1987 (1987-07-21) * abrégé *	1-3,5, 10-12,15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C25D
A	US 5 340 529 A (DEWITT TROY C [US] ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) * colonne 2, ligne 50-65 * * colonne 4, ligne 60-65 * * colonne 5, ligne 1-8 *	15-16	
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 29 mars 2010	Examineur Suárez Ramón, C
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)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 09 17 3198

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 6 576 114 B1 (GIORIA JEAN-MICHEL [CH]) 10 juin 2003 (2003-06-10) * colonne 1, ligne 40-65 *	1-16	
A	EP 0 193 848 A1 (EMMENEGGER HEINZ) 10 septembre 1986 (1986-09-10) * colonne 2, ligne 48 - colonne 3, ligne 17 *	9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 29 mars 2010	Examineur Suárez Ramón, C
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 03/92 (P04C02)

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

EP 09 17 3198

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.

29-03-2010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 1400492	A	09-07-1975	CH	540344 A	15-08-1973
			CH	529843 A	31-10-1972
			CH	558836 A	14-02-1975
			DE	2233783 A1	01-02-1973
			FR	2145734 A1	23-02-1973

EP 1728898	A2	06-12-2006	CN	1896334 A	17-01-2007
			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		

US 5340529	A	23-08-1994	AUCUN		

US 6576114	B1	10-06-2003	AT	220736 T	15-08-2002
			AU	7320996 A	29-05-1997
			CA	2235408 A1	15-05-1997
			CN	1200774 A	02-12-1998
			DE	69622431 D1	22-08-2002
			DE	69622431 T2	30-01-2003
			EP	0871801 A1	21-10-1998
			ES	2179952 T3	01-02-2003
			WO	9717482 A1	15-05-1997
			TW	446760 B	21-07-2001

EP 0193848	A1	10-09-1986	CH	662583 A5	15-10-1987
			DE	3665078 D1	21-09-1989
			DE	193848 T1	18-12-1986
			US	4687557 A	18-08-1987

EPO FORM P0450

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