



(11) **EP 2 546 371 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
16.01.2013 Bulletin 2013/03

(51) Int Cl.:
C22C 5/02 (2006.01) C22F 1/14 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12176002.9**

(22) Date de dépôt: **11.07.2012**

(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

- **Copponnex, Thierry**
74350 Cercier (FR)
- **Huang Guo, Kangping**
2074 Marin (CH)
- **Simonet, Laurence**
2000 Neuchâtel (CH)

(30) Priorité: **12.07.2011 CH 11652011**

(74) Mandataire: **P&TS SA (AG, Ltd.)**
Av. J.-J. Rousseau 4
P.O. Box 2848
2001 Neuchâtel (CH)

(71) Demandeur: **Cendres + Métaux SA**
2504 Bienne (CH)

(72) Inventeurs:

- **Baltzer, Niklaus**
2504 Biel (CH)

(54) **Or gris 18 carats**

(57) La présente invention concerne un alliage d'or gris 18 carats comprenant en poids: au moins 75% d'or; entre 13% et 23% de Cr; et entre 2% et 12% de Pd et au moins un élément choisi parmi: Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, Ni. L'alliage est caractérisé par un indice de jaune inférieur à 10, présentant ainsi une couleur blanche comparable à celle des ors rhodiés. L'alliage possède éga-

lement une bonne aptitude au polissage le rendant particulièrement attractif pour des applications en bijouterie et en horlogerie. L'invention concerne également une pièce d'horlogerie, de bijouterie, de joaillerie ou un instrument d'écriture, comportant au moins un composant réalisé avec ledit alliage.

EP 2 546 371 A1

DescriptionDomaine technique

5 **[0001]** La présente invention concerne un or gris 18 carats présentant une couleur blanche comparable à celle des ors rhodiés et possédant une bonne aptitude au polissage pour des applications en bijouterie, en horlogerie, en joaillerie, ou pour des instruments d'écriture.

Etat de la technique

10 **[0002]** Les alliages d'or gris (également dénommés or blanc) 18 carats se composent habituellement d'or, de cuivre et d'éléments qui ont le pouvoir de blanchir l'or. Ces éléments blanchissants se trouvent souvent dans le groupe VIII du tableau périodique des éléments, comme Ni, Pd, Co et Fe. L'effet blanchissant de certains métaux sur l'or a fait l'objet d'études dès les années 70, tel que décrit dans la référence 1: "Improvement of 18 carat white gold alloys", G.P. O'Connor, Gold Bull. 11, 2 (1978).

15 **[0003]** Sur le marché actuel, les alliages d'or gris se distinguent en deux catégories: les ors au palladium et les ors au nickel. Le nickel apporte une couleur intéressante et est économiquement avantageux, mais son effet allergisant l'a quasiment proscrit des applications de luxe (bijouterie, horlogerie).

20 **[0004]** Pour blanchir l'or sans nickel, différentes pistes sont explorées avec leurs inconvénients. Par exemple, on peut augmenter la teneur en éléments platineux. Cette solution est chère et ne permet pas d'obtenir un or assez blanc. Une autre solution consiste à rhodier la surface du produit final. Dans ce cas, une couleur blanche est bien obtenue mais comme il s'agit d'un traitement superficiel, la couche colorée est sensible à l'usure due au frottement et la couleur blanche est susceptible d'être détériorée avec le temps.

25 **[0005]** Dès 2003, la demanderesse a étudié différents systèmes métallurgiques dans le but de développer un or gris 18 carats. Les alliages étudiés sont basés sur le système Au-Pd avec des éléments additifs habituels tels que Ag, Ga, Zn, Sn, Fe et Rh, mais sans nickel et sans cuivre. Il s'agit d'une composition classique pour un alliage de joaillerie. Dans cette première étude, l'alliage le plus blanc obtenu se compose de 75%Au, 21 %Pd, 2%Ag et 2%Rh. Le Tableau 1 donne les mesures colorimétriques sur l'échelle L*a*b*, selon le modèle C.I.E. 1976, de différentes compositions d'alliages 18cts gris présents sur le marché. La valeur du Yellowness Index (YI), ou indice de jaune, est également précisée.

30 Ce paramètre, calculé à partir des trois coordonnées L*a*b*, est couramment employé pour caractériser la couleur blanche d'un alliage (What is a white gold ? Progress on the issues !", Dr Christopher W. Corti, Santa Fe Symposium Proceedings, May 2005). Sur la base de ce paramètre, le World Gold Council a défini plusieurs grades d'or gris : Non-White (YI>32) ; Off-White (24.5<YI<32) ; Standard-White (19<YI<24.5) ; Premium-White (YI<19).

Tableau 1

Composition d'alliage	L*	a*	b*	YI	Situation du marché
Au750, Ni155, Cu40,Zn55	85	0.4	5.9	12.2	Produit du marché
Au750, Ni50, Pd50, Ag110, Cu40	78.2	0.7	5.9	14.1	Produit du marché
Au750, Pd120, Ag40, Cu90	80	2.8	8.2	20.6	Produit courant du marché
Au750, Pd120, Ag40, Cu90 ; rhodié	90	1.0	2.2	5.6	Produit le plus courant du marché
Au750, Pd210, In35, Ga5	79	1.6	6.1	15.2	Produit du marché
Au750, Pd210, Ag20, Rh20	79.4	1.4	5.2	13.1	CM prototype 2003, trop cher

45 **[0006]** La demanderesse a également étudié le développement d'un or gris dans le système Au-In. Elle a notamment étudié la faisabilité d'une exploitation industrielle de l'alliage Au75In25 comme alliage pour la bijouterie. Selon le diagramme de phases du système Au-In, Au75In25 se trouve dans la zone (Ψ) qui est une phase intermétallique (Au₃In₂). Cette composition donne à l'alliage une couleur extraordinairement blanche, mais sa structure intermétallique lui confère une très grande fragilité. Cet alliage est malheureusement pratiquement inexploitable. L'ajout d'éléments comme Sn, Al, Zn, Cr et Nb a également été considéré de sorte à obtenir des alliages d'or ternaires 18 carats basés sur le système Au-In. Il a été montré que l'ajout d'un élément comprenant l'un de: Sn, Al, Zn, Cr et Nb engendre cependant, soit une perte de couleur, soit une structure inhomogène, et n'améliore pas suffisamment la ductilité de l'alliage.

55 **[0007]** Le pouvoir blanchissant du chrome sur l'or est une caractéristique connue qui est citée dans un certain nombre de publications telles que la référence 1, la référence 2: "Mechanical properties of Au-Fe-Cr white gold", T. Suzuki, Y. Kaneko, S. Hashimoto, J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 11 (2003); et la référence 3: "White gold alloys for investment

casting", M. Poliero, Gold Technology, No 31 (2001). A partir de ce constat, la demanderesse a choisi d'orienter ses recherches vers le système Au-Cr.

[0008] L'emploi de Cr pour blanchir l'or (combiné à Ag, Cu, Ni et Fe) a notamment connu de la demande de brevet DE10027605. Ce document décrit des teneurs en Cr n'excédant pas 14% en poids.

[0009] La demande de brevet WO2009/092920 cite également l'utilisation de Cr pour blanchir l'or. En particulier, il divulgue la combinaison de l'or à un métal réfractaire des colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique (dont le Cr), sans préciser les teneurs en élément réfractaire.

[0010] Si le pouvoir blanchissant du Cr a déjà été démontré, son emploi est limité étant donné sa miscibilité partielle avec l'or. En effet, si la limite de solubilité du Cr dans l'au est dépassée, l'alliage devient inhomogène. Les précipités de Cr présents dans la matière détériorent l'aptitude au polissage de l'alliage qui devient alors inexploitable pour une application en bijouterie/horlogerie. La difficulté du développement d'un or gris au Cr consiste alors à introduire des éléments d'alliage additionnels permettant d'augmenter la solubilité du Cr dans l'or, sans altérer la couleur blanche.

Bref résumé de l'invention

[0011] Un but de la présente invention est de proposer un alliage d'or gris 18 carats exempt des limitations des ors gris connus.

[0012] Un autre but de l'invention est d'obtenir un alliage d'or 18 carats de couleur blanche, dans la masse, comparable à celle d'un or rhodié, et ayant une bonne qualité de surface après un polissage miroir.

[0013] Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen d'un alliage d'or gris comprenant en poids: essentiellement 75% d'or; entre 13% et 23% de Cr; et entre 2% et 12% d'au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni.

[0014] Dans un mode de réalisation, la composition du Cr est comprise entre 15% et 20% et la composition dudit au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni est comprise entre 5% et 10%.

[0015] Dans un autre mode de réalisation, l'alliage comprend entre 2% et 12% de Pd et au maximum 5% d'au moins un élément choisi parmi: Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge et Mn.

[0016] Dans un autre mode de réalisation, la composition du Cr est comprise entre 13% et 18%. La composition du Pd est comprise entre 5% et 10%

[0017] Encore dans un autre mode de réalisation, l'alliage peut également comprendre au maximum 1 % d'un élément choisi parmi: Ir, Rh, Re, W, Mo, Nb, Ta, Ni, V, Ti, Zn, Zr, Si et B.

[0018] Encore dans un autre mode de réalisation, l'alliage comprend en poids 75% Au, 17%Cr, et 8%Pd. Cet alliage est caractérisé par une couleur $L^*a^*b^*$ ayant la composante L^* d'environ 82, la composante a^* d'environ 0.56 et la composante b^* d'environ 3.7.

[0019] Encore dans un autre mode de réalisation, l'alliage comprend en poids: au moins 75% d'or; entre 13% et 17% de Cr; entre 5% et 10% de Pd; et entre 1 % et 5% de Fe.

[0020] Encore dans un autre mode de réalisation, la composition du Cr est comprise entre 13% et 16%; la composition du Pd est comprise entre 5% et 8%; et la composition du Fe est comprise entre 1 % et 4%.

[0021] Encore dans un autre mode de réalisation, l'alliage comprend en poids essentiellement 75% Au, essentiellement 15% Cr, essentiellement 7% Pd, et essentiellement 3% Fe. Cet alliage est caractérisé par une couleur $L^*a^*b^*$ avec une composante L^* d'environ 82, une composante a^* d'environ 0.45 et une composante b^* d'environ 3.0.

[0022] La présente divulgation concerne également une pièce d'horlogerie, de bijouterie, de joaillerie ou un instrument d'écriture, comportant au moins un composant réalisé avec l'alliage de l'invention.

[0023] Cette solution présente notamment l'avantage par rapport à l'art antérieur d'obtenir un alliage d'or 18 carats permettant d'élaborer des compositions combinant une couleur proche des ors rhodiés et une aptitude au polissage permettant la réalisation de pièces de bijouterie, d'horlogerie, joaillerie, ou d'instruments d'écriture.

Exemple(s) de mode de réalisation de l'invention

[0024] La bonne qualité de surface est directement liée à l'homogénéité de l'alliage. Si l'alliage présente une structure multiphasée, des inhomogénéités apparaîtront en surface du poli-miroir.

[0025] Dans un mode de réalisation, un alliage d'or gris 18 carats comprenant en poids: au moins 75% d'or; entre 13% et 23% de Cr; entre 2% et 12% d'au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni. Dans une variante, la composition du Cr peut être comprise entre 15% et 20% et la composition dudit au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni est comprise entre 5% et 10%.

[0026] Dans un autre mode de réalisation, l'alliage comprend entre 2% et 12% de Pd et au maximum 5% d'au moins un élément choisi parmi: Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge et Mn. Dans ce cas, la composition du Cr peut être comprise entre 13% et 18%. La composition du Pd peut être comprise entre 5% et 10%.

[0027] Encore dans un autre mode de réalisation, l'alliage comprend en outre au maximum 1 % d'un élément choisi

EP 2 546 371 A1

parmi les éléments affineurs: Ir, Rh, Re, W, Mo, parmi les éléments neutres: Nb, Ta, Ni, V, Ti, Zn, et parmi les éléments désoxydants: Zr, Si et B. Ici, l'expression "éléments neutre" signifie des éléments qui n'ont pas d'effet notable sur les principales caractéristiques de l'alliage tel que décrit ci-dessus et comprenant ces éléments neutres.

[0028] De façon encore préférée, l'alliage d'or gris 18 carats comprend en poids: au moins 75% Au, essentiellement 17%Cr, et essentiellement 8%Pd.

[0029] L'effet blanchissant du Pd est largement employé dans les ors gris 18 carats conventionnels. Aussi, le Cr présentant une solubilité importante dans le Pd, cet élément a été introduit en tant qu'élément d'addition secondaire dans différentes proportions afin d'améliorer l'homogénéité de la matière. L'emploi de cet élément permet, en effet, de maintenir des teneurs élevées en Cr sans altérer la couleur blanche. L'aptitude au polissage s'est vue améliorée mais n'est pas optimale car des précipités de Cr sont parfois présents dès la coulée. Dans ce système Au-Cr-Pd, la composition la plus favorable contient essentiellement 17% Cr et essentiellement 8% Pd (voir Tableau 2).

[0030] Le système Au-Cr-Pd-Fe a également été étudié. Dans ce système, le Fe présente en effet une solubilité importante dans le Cr et le Pd à haute température. De plus, c'est un élément connu pour blanchir l'or (voir références 2 et 3). La substitution de quelques pourcents massiques de Cr au profit du Fe a permis d'améliorer notablement l'homogénéité de la matière et ainsi l'aptitude au polissage, tout en conservant une couleur très intéressante.

[0031] Dans un autre mode de réalisation, l'alliage d'or gris 18 carats comprend en poids: au moins 75% d'or; entre 13% et 17% de Cr; entre 5% et 10% de Pd; et entre 1 % et 5% de Fe. De façon préférée, la composition du Cr est comprise entre 13% et 16%; et la composition du Pd est comprise entre 5% et 8%. De façon encore préférée, l'alliage d'or comprend en poids: au moins 75 % Au, essentiellement 15% Cr, et essentiellement 7% Pd et essentiellement 3% Fe. Ce dernier alliage présente le meilleur compromis entre couleur et aptitude au polissage.

[0032] Des exemples de compositions d'alliages conventionnels et de l'alliage selon l'invention sont mentionnés dans le Tableau 2. En particulier, le Tableau 2 rapporte des résultats de mesures sur l'échelle L*a*b* selon la modèle C.I.E. 1976 et le Yellowness Index (YI), ou indice de jaune, mesuré selon la norme ASTM D-1925 pour chacun de ces alliages, ainsi que des observations sur la qualité du polissage. Plus particulièrement, le tableau 2 rapporte des mesures colorimétriques et observations sur la qualité du polissage de quatre alliages d'or gris conventionnels (nos. 1 à 4) et sept exemples d'alliages d'or selon l'invention (nos. 5 à 11). Les compositions sont exprimées en % en poids. Par exemple, les mesures ont montré notamment que l'alliage comprenant en poids: au moins 75% d'or; entre 13% et 23% de Cr; entre 2% et 12% d'au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni, est caractérisé par un indice de jaune étant inférieur à 10. On obtient également un indice de jaune inférieur à 10 pour les autres alliages de l'invention. Ici, la coloration est dans la masse de l'alliage et ne peut être détériorée par l'usure en surface.

Tableau 2

	Compositions des alliages (% en poids)	L	a*	b*	YI	Aptitude au polissage et observations diverses
1	Au75.0, Ni15.5, Cu4.0, Zn5.5	85	0.1	5.9	12.2	Produit du marché, avec nickel
2	Au75.0, Pd12.0, Ag4.0, Cu9.0	80	2.8	8.2	20.6	Produit du marché, pas assez blanc
3	Au75.0, Pd12.0, Ag4.0, Cu9.0 ; rhodié	90	1.0	2.2	5.6	Produit du marché, avec rhodiage
4	Au75.0, In25.0	85.7	0.13	2.58	5.9	Bonne aptitude au polissage, très fragile
5	Au75.0, Cr20.0, Pd5.0	80.9	0.35	3.4	8.1	Difficile à polir
6	Au75.0, Cr17.0, Pd8.0	81.8	0.56	3.7	8.9	Aptitude au polissage dépendante de la coulée
7	Au75.0, Cr17.0, Ni8.0	81	0.25	3.8	8.9	Aptitude au polissage dépendante de la coulée
8	Au75.0, Cr17.0, Pd5.0, Fe3.0	82.5	0.27	2.7	6.4	Difficile à polir
9	Au75.0, Cr15.0, Pd7.0, Fe3.0	82	0.45	3.0	7.2	Bonne aptitude au polissage
10	Au75.0, Cr15.0, Ni7.0, Fe3.0	80.7	0.30	4.2	9.8	Bonne aptitude au polissage
11	Au75.0, Cr13.0, Pd7.0, Fe5.0	83.5	0.70	4.1	9.7	Bonne aptitude au polissage

[0033] Pour l'alliage comprenant en poids: au moins 75% Au, essentiellement 17% Cr, et essentiellement 8% Pd, une couleur L*a*b* est mesurée avec la composante L* d'environ 82, la composante a* d'environ 0.56 et la composante b*

EP 2 546 371 A1

d'environ 3.7.

[0034] Pour l'alliage comprenant en poids: au moins: 75% Au, essentiellement 15%Cr, essentiellement 7%Pd, et essentiellement 3% Fe, une couleur $L^*a^*b^*$ est mesurée avec la composante L^* d'environ 82, la composante a^* d'environ 0.45 et la composante b^* d'environ 3.0.

[0035] Parmi les alliages testés, les compositions AuCr17Pd8 (au moins 75% Au, essentiellement 17%Cr, et essentiellement 8%Pd) et AuCr15Pd7Fe3 (au moins 75% Au, essentiellement 15%Cr, essentiellement 7%Pd, et essentiellement 3% Fe) sont les plus intéressantes. La composition contenant du Fe (AuCr15Pd7Fe3) présente cependant les caractéristiques les plus prometteuses pour une application dans le domaine du luxe (bijouterie, horlogerie) car elle associe à la fois une couleur très blanche et une bonne aptitude au polissage.

[0036] Des résultats de tests de corrosion selon la norme dentaire (ISO 10271-2001) ont été effectués sur sept alliages pour évaluer le taux de libération (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$) des ions des éléments sensibles comme Ni et Cr (Tableau 3). Pour une application dentaire, la norme ISO 10271-2001 limite le taux de libération total à $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$. D'après ces essais, les deux alliages AuCr17Pd8 et AuCr15Pd7Fe3 présentent une très bonne résistance à la corrosion.

Tableau 3

Alliage	$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$
AuCr17Pd8	0.22
AuCr15Pd7Fe3	0.44
AuCr14Pd6Fe5	0.63
AuNi25	6.08
AuNi20Pd5	10.00
AuNi20Fe5	468.08
AuPd21Fe3Ge	54.93

[0037] Le Tableau 4 donne un résumé de nos études dans les systèmes Au-Cr-X et Au-Cr-Pd-Fe ainsi que les caractéristiques des deux alliages préférés. Ici, X correspond à au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni.

Tableau 4

Système	Ternaire : Au-Cr-X	Quaternaire : Au-Cr-Pd-Fe
Variations de compositions	13-23wt%Cr, 2-12wt%X	13-17wt%Cr, 5-10wt%Pd, 1-5wt%Fe
Compositions préférées	15-20wt%Cr, 5-10wt%X	13-16wt%Cr, 5-8wt%Pd, 1-5wt% Fe
Meilleures compositions et leurs caractéristiques		
Composition, wt%	75%Au, 17%Cr, 8%Pd	75%Au, 15%Cr, 7%Pd, 3%Fe
Couleur, $L^*/a^*/b^*$, YI	82/0.56/3.7, 8.9	83/0.45/3.0, 7.2
Corrosion, $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$	0.22	0.44
Dureté, HV	400HV	270HV
Aptitude au polissage	oui	oui, bonne
Applications envisageables		
Casting		joaillerie
Semi- produits		horlogerie, joaillerie
Procédés de fabrication de type additif (Selective Laser Melting, ...)		horlogerie, joaillerie

[0038] L'étude du système ternaire Au-Cr-Pd a permis d'élaborer des alliages 18 carats présentant une couleur blanche comparable à celle des ors rhodiés. La meilleure composition correspond à: au moins 75%Au, essentiellement 17%Cr et essentiellement 8%Pd.

EP 2 546 371 A1

[0039] Le système quaternaire Au-Cr-Pd-Fe a permis de réaliser des alliages 18cts avec des propriétés encore plus attractives en termes de couleur, aptitude au polissage, ductilité et prix. La meilleure composition correspond à: au moins: 75%Au, essentiellement 15%Cr, essentiellement 7%Pd et essentiellement 3%Fe.

[0040] Le Cr est introduit comme élément blanchissant principal. Le Pd et le Fe sont introduits afin d'améliorer la solubilité du chrome dans l'or, sans altérer la couleur blanche recherchée. Seule la combinaison des trois éléments d'alliage Cr, Pd et Fe a permis d'élaborer des compositions combinant une couleur proche des ors rhodiés et une aptitude au polissage permettant la réalisation de pièces de bijouterie, d'horlogerie, de joaillerie, ou d'instruments d'écriture.

Revendications

1. Alliage d'or gris comprenant en poids: au moins 75% de Au; entre 13% et 23% de Cr; et entre 2% et 12% d'au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, Ni de telle sorte que l'alliage soit **caractérisé par** un indice de jaune inférieur à 10.
2. L'alliage selon la revendication 1, dont la composition du Cr est comprise entre 15% et 20% et la composition dudit au moins un élément choisi parmi: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, Ni est comprise entre 5% et 10%.
3. L'alliage selon la revendication 1, dans lequel ledit au moins un élément est le Pd et comprenant en outre au maximum 5% d'au moins un élément choisi parmi: Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge et Mn.
4. L'alliage selon la revendication 3, dans lequel la composition du Cr est comprise entre 13% et 18%.
5. L'alliage selon la revendication 4, dans lequel la composition du Pd est comprise entre 5% et 10%.
6. L'alliage selon l'une des revendications 3 à 5, comprenant en outre au maximum 1 % d'un élément choisi parmi: Ir, Rh, Re, W, Mo, Nb, Ta, Ni, Ti, Zn, Zr, Si et B.
7. L'alliage selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en poids: au moins 75% Au, essentiellement 17% Cr, et essentiellement 8% Pd.
8. L'alliage selon la revendication 7, **caractérisé par** une couleur $L^*a^*b^*$ ayant la composante L^* d'environ 82, la composante a^* d'environ 0.56 et la composante b^* d'environ 3.7.
9. L'alliage selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en poids: au moins 75% d'or; entre 13% et 17% de Cr; entre 5% et 10% de Pd; et entre 1% et 5% de Fe.
10. L'alliage selon la revendication 9, dans lequel la composition du Cr est comprise entre 13% et 16%; la composition du Pd est comprise entre 5% et 8%; et la composition du Fe est comprise entre 1 % et 4%.
11. L'alliage selon la revendication 9, comprenant en poids: au moins 75% Au, essentiellement 15% Cr, essentiellement 7% Pd, et essentiellement 3% Fe.
12. L'alliage selon la revendication 11, **caractérisé par** une couleur $L^*a^*b^*$ avec une composante L^* d'environ 82, une composante a^* d'environ 0.45 et une composante b^* d'environ 3.0.
13. L'alliage selon l'une des revendications de 1 à 12, utilisé pour des applications en horlogerie, bijouterie, joaillerie, ou des instruments d'écriture.
14. Pièce d'horlogerie, de bijouterie, de joaillerie ou instruments d'écriture comportant au moins un composant réalisé avec l'alliage selon l'une des revendications de 1 à 12.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 12 17 6002

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 6 057356 A (NIPPON KOGYO GINKOU KK) 1 mars 1994 (1994-03-01) * alinéa [0015] - alinéa [0017] * * alinéa [0022] * -----	1,2,4,8, 13,14	INV. C22C5/02 C22F1/14
X	JP 2002 256360 A (IJIMA KINGIN KOGYO KK) 11 septembre 2002 (2002-09-11) * alinéas [0007], [0016]; revendications *	3,5,6	
A,D	DE 100 27 605 A1 (HAFNER C GMBH & CO [DE]) 20 décembre 2001 (2001-12-20) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C C22F
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 30 août 2012	Examineur Doslik, Natasa
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 03.02 (P04C02)

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

EP 12 17 6002

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.

30-08-2012

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 6057356	A	01-03-1994	AUCUN	
JP 2002256360	A	11-09-2002	AUCUN	
DE 10027605	A1	20-12-2001	AUCUN	

EPC FORM P0480

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

- DE 10027605 [0008]
- WO 2009092920 A [0009]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **G.P. O'CONNOR.** Improvement of 18 carat white gold alloys. *Gold Bull.*, 1978, vol. 11, 2 [0002]
- **DR CHRISTOPHER W. CORTI; SANTA FE.** Progress on the issues !. *Symposium Proceedings*, Mai 2005 [0005]
- **T. SUZUKI ; Y. KANEKO ; S. HASHIMOTO.** Mechanical properties of Au-Fe-Cr white gold. *J. Japan Inst. Metals*, 2003, vol. 67 (11 [0007]
- **M. POLIERO.** White gold alloys for investment casting. *Gold Technology*, 2001 [0007]