



(11)

EP 2 954 080 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.03.2017 Bulletin 2017/11

(51) Int Cl.:
C22C 5/02 (2006.01) **A44C 27/00** (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14705988.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2014/052372

(22) Date de dépôt: **06.02.2014**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2014/122234 (14.08.2014 Gazette 2014/33)

(54) **PIECE D'HORLOGERIE EN ALLIAGE D'OR ROSE**

ROSÉGOLD-LEGIERUNG FÜR UHR

PINK-GOLD ALLOY FOR TIMEPIECE

(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**

(30) Priorité: **06.02.2013 EP 13154296**
13.02.2013 EP 13155142
10.01.2014 EP 14150827

(43) Date de publication de la demande:
16.12.2015 Bulletin 2015/51

(73) Titulaire: **ROLEX SA**
1211 Genève 26 (CH)

(72) Inventeurs:
• **DUBOS, Pascal**
CH-1188 Saint-George (CH)
• **RICARD, Jean-François**
F-74160 Saint Julien-en-Genevois (FR)

(74) Mandataire: **Moinas & Savoye SARL**
19A, rue de la Croix-d'Or
1204 Genève (CH)

(56) Documents cités:
JP-A- H11 335 755 SU-A1- 448 239

EP 2 954 080 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Introduction

[0001] L'invention concerne un alliage d'or rose, particulièrement adapté pour une pièce d'horlogerie, et une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie en tant que telle comprenant un tel alliage, comme une montre.

Etat de l'Art

[0002] La couleur d'alliages d'or dépend de leurs teneurs en éléments d'alliage. Pour des alliages AuCuAg 18ct par exemple, une teneur en cuivre supérieure à 180‰ et une teneur en argent de l'ordre de 40‰ leur confère une couleur rouge. La couleur évolue vers le rose puis vers le jaune si la teneur en cuivre décroît de 180‰ à 150‰ puis de 150‰ à 60‰ et si la teneur en argent augmente de 40‰ à 150‰. Nous avons constaté que des boîtiers ou des bracelets de montres fabriqués dans ces alliages d'or usuels avaient tendance à subir une modification progressive de leur couleur sous l'action de l'eau du robinet, de l'eau de mer, de l'eau des piscines, de l'eau salée ou encore de l'eau savonneuse.

[0003] JP11-335755 décrit un alliage d'or rose avec une composition pondérale de 75% Au, 22% Cu, 1,5% Au, 1,0 Pd et 0,5 In.

[0004] L'un des buts de l'invention est d'améliorer la résistance à une modification de couleur d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage d'or rose et soumise, en cours d'utilisation, à des milieux aqueux faiblement agressifs.

[0005] Un autre but de l'invention est de définir un alliage d'or de couleur rose dont le rose présente un aspect esthétique le plus attractif possible.

Brève description de l'invention

[0006] A cet effet, l'invention repose sur une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie tel que définie dans la revendication 1.

[0007] L'invention est précisément définie par les revendications.

Brève description des figures

[0008] Ces objets, caractéristiques et avantages de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faits à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

La figure 1 montre trois courbes expérimentales de décoloration obtenues respectivement sur un alliage 13Pd (courbe 1), 5In (courbe 2) et 20Pd10In (courbe 3).

La figure 2 représente un tableau de résultats de test

de décoloration obtenus après 20 jours sur différents alliages.

Les figures 3 et 4 représentent des tableaux de résultats de test de décoloration obtenus après 40 jours sur différents alliages.

La figure 5 représente la décoloration obtenue après 40 jours en fonction de la somme des composants palladium et indium de différents alliages.

La figure 6 illustre la décoloration obtenue après 40 jours pour différents alliages en fonction de leurs taux de palladium et d'indium.

La figure 7 positionne schématiquement plusieurs alliages sur un graphe pour illustrer la couleur obtenue pour ces différents alliages.

[0009] Des modes de réalisation de l'invention vont maintenant être présentés, à partir d'exemples précis et de résultats d'expériences empiriques. Pour cela, des lingots sont préparés par coulée statique sous vide (fusion dans un creuset en graphite et refroidissement sous azote). Des échantillons sont tronçonnés depuis le lingot à l'état brut de coulée. La surface est préparée par polissage. Un échantillon typique présente une section carrée 20mm x 20mm x 5mm. Tous les tests sont réalisés sur des alliages bruts de coulée, sans déformation ou traitement thermique ultérieurs, et sans adjonction des affineurs de grains habituels.

[0010] L'analyse cristallographique des échantillons est réalisée avec un diffractomètre à rayons X avec anode de Cu. Un contrôle métallographique et une analyse des stoechiométries des phases sont réalisés par microscopie électronique à balayage MEB - EDX.

[0011] Les variations de couleur sont mesurées avec un spectrocolorimètre avec sphère d'intégration. La couleur est définie de façon conventionnelle par un point de l'espace CIELAB formé d'un axe vert-rouge en abscisses, d'un axe bleu-jaune en ordonnées et d'un axe représentatif du contraste (cf. rapport CIE15:2004 établi par la Commission internationale de l'Eclairage). Les mesures ont toutes été réalisées en utilisant la convention suivante : illuminant D65 et observateur standard 10° (CIE1964). Les écarts de couleur ΔE sont définis par le DE2000 (équation 8.36, paragraphe 8.3, rapport CIE15:2004). Une mesure de l'écart de couleur est effectuée entre des échantillons à neuf (coulés et polis) et des échantillons ayant subi un vieillissement accéléré au brouillard salin, avec une exposition selon la norme NIHS 96-50 à une température de 45°C avec une solution saline à 50g/l de NaCl pur. L'alliage 750Au250Cu sert de base de référence.

[0012] La convention suivante est utilisée pour les désignations des alliages :

- Pour les alliages 18ct (750Au), indication de la te-

neur des éléments d'addition en pourmille poids avant le symbole de l'élément. La teneur en cuivre n'est pas indiquée car elle correspond au solde. Toutefois, cette teneur en cuivre sera avantageusement supérieure ou égale à 180‰, voire supérieure ou égale à 200‰. Exemple : 10In correspond à un alliage 750Au240Cu10In ;

- Pour les alliages non 18ct, indication de la teneur en Au en pourmille poids avant l'élément puis indication des éléments d'addition selon le point précédent ;
- Les plages de valeur qui seront mentionnées par la suite peuvent inclure ou exclure leurs bornes, ce qui ne sera pas toujours précisé.

[0013] Le tableau en figure 2 et le graphique de la figure 1 synthétisent les résultats obtenus après vieillissement au brouillard salin pour différents lingots massifs en alliage d'or. Les tableaux en figures 3 et 4 présentent d'autres résultats obtenus sur des alliages après un vieillissement de 40 jours au brouillard salin.

[0014] L'alliage 13Pd est très intéressant, du point de vue de la couleur obtenue et de la décoloration. Cette décoloration en fonction du temps est représentée par la courbe 1 de la figure 1.

Plus généralement, un alliage composé d'au moins 750‰ d'or, de cuivre, et avec un taux de Palladium (Pd) défini par : $Pd \leq 20\%$ ou $Pd \leq 15\%$, ou $5\% \leq Pd \leq 15\%$, ou $8\% \leq Pd \leq 15\%$, ou $11\% \leq Pd \leq 15\%$, est avantageux.

[0015] Les alliages AuCuIn sont intéressants, car les résultats mettent en évidence que In permet de former un alliage monophasé avec Au et Cu. En particulier, l'alliage 5In dérive peu, comme cela apparaît sur la courbe 2 de la figure 1, et montre déjà une amélioration par rapport à la référence d'un alliage 250Cu. En effet, les essais réalisés montrent qu'il y a un optimum au niveau de la dérive de couleur entre 5 et 20‰ d'In, en particulier autour de 10‰, avec un intervalle préféré entre $7\% \leq In \leq 15\%$. Plus généralement, un alliage composé d'au moins 750‰ d'or, de cuivre, et avec un taux d'Indium (In) défini par : $In \leq 20\%$ ou $In \leq 15\%$, ou $5\% \leq In < 20\%$, ou $7\% \leq In \leq 15\%$, est avantageux.

[0016] Les alliages quaternaires ou quaternaires comprenant du palladium sont aussi très intéressants. Notamment, comme cela ressort des résultats des figures 2 à 4 portant sur la résistance dans le temps à la décoloration, les alliages 20Pd10In, 10Pd 5In 5Ca, 15Pd 10In 5Ca, 5Pd 10In 5Ca, 10Pd, 5In, 20Pd 10In 0,1Si, 20Pd 10In 1Ca, 20Pd 10In 0,5Ca, 20Pd 10In 0,02Si présentent des dérivées faibles et sont intéressants. Les alliages AuCuPdIn, comme par exemple l'alliage 20Pd 10In ou l'alliage 10Pd 5In, sont particulièrement intéressants.

[0017] Plus généralement, un alliage composé d'au moins 750‰ d'or, de cuivre, de Palladium et d'Indium est intéressant, particulièrement lorsque la somme des taux de Pd et d'In est inférieure ou égale à 45‰, voire 40‰, voire 35‰, voire 30‰, et/ou lorsque la somme des taux de Pd et d'In est comprise dans l'intervalle entre 15‰ et 40‰, voire entre 20‰ et 35‰, et/ou lorsque l'al-

liage comprend au moins 1‰ de Pd et 1‰ de In, voire au moins 5‰ de Pd et 5‰ de In.

[0018] Plus généralement, un alliage composé d'au moins 750‰ d'or, de cuivre, de Palladium et d'au moins un élément Y, Y étant choisi parmi Ca, Zr, ou In est intéressant, particulièrement lorsque la somme des taux de Palladium et du ou des élément(s) Y est inférieure ou égale à 40‰, voire 35‰, voire 30‰, voire 25‰, voire 20‰, voire 17‰, voire 15‰, voire 13‰, et/ou lorsque la somme des taux de Pd et du ou des élément(s) Y est comprise dans l'intervalle entre 15‰ et 40‰, voire entre 20‰ et 35‰, et/ou lorsque l'alliage comprend au moins 1‰ de Pd et 1‰ du ou des éléments Y, voire au moins 5‰ de Pd et 5‰ du ou des éléments Y.

[0019] Plus généralement, un alliage composé d'au moins 750‰ d'or, de cuivre, de Palladium et d'au moins un élément Y, Y étant choisi parmi In, Ca, Sr, Si, Ti, Zr, ou Mg est intéressant, particulièrement lorsque la somme des taux de Palladium et du ou des élément(s) Y est inférieure ou égale à 40‰, voire 35‰, voire 30‰, voire 25‰, voire 20‰, voire 17‰, voire 15‰, voire 13‰, et/ou lorsque la somme des taux de Pd et du ou des élément(s) Y est comprise dans l'intervalle entre 15‰ et 40‰, voire entre 20‰ et 35‰, et/ou lorsque l'alliage comprend au moins 1‰ de Pd et 1‰ du ou des éléments Y, voire au moins 5‰ de Pd et 5‰ du ou des éléments Y.

[0020] Les alliages quaternaires ou quaternaires avec In sont aussi intéressants. Plus généralement, un alliage composé d'au moins 750‰ d'or, de cuivre, d'Indium et d'au moins un élément Y, Y étant choisi parmi Ca, Sr, Si, Ti, Zr, Mg ou Pd est intéressant, particulièrement lorsque la somme des taux d'Indium et du élément Y est inférieure ou égale à 40‰, voire 35‰, voire 30‰, voire 25‰, voire 20‰, voire 17‰, voire 15‰, voire 13‰, et/ou lorsque la somme des taux de In et du ou des élément(s) Y est comprise dans l'intervalle entre 15‰ et 40‰, voire entre 20‰ et 35‰, et/ou lorsque l'alliage comprend au moins 1‰ de In et 1‰ du ou des éléments Y, voire au moins 5‰ de In et 5‰ du ou des éléments Y.

[0021] Les alliages ternaires suivants titrant 18ct ou plus sont particulièrement intéressants :

- AuCuPd avec $Pd < 20\%$, plus particulièrement avec $5\% \leq Pd < 20\%$, plus particulièrement avec $5\% \leq Pd \leq 15\%$
- AuCuIn avec $In < 20\%$, plus particulièrement avec $5\% \leq In < 20\%$, plus particulièrement avec $7\% \leq In \leq 15\%$

[0022] Les alliages quaternaires AuCuPdIn titrant 18ct ou plus sont particulièrement intéressants :

- en particulier avec la somme des taux de Pd et d'In inférieure ou égale à 45‰, voire 40‰, voire 35‰, voire 30‰ ;
- et/ou avec la somme des taux de Pd et d'In comprise dans l'intervalle entre 15‰ et 40‰, voire entre 20‰ et 35‰ ;

- et/ou avec au moins 1‰ de Pd et 1‰ de In, voire au moins 5‰ de Pd et 5‰ de In ;
- en particulier l'alliage 20Pd10In ou l'alliage 10Pd5In.

[0023] Les alliages quaternaires ou quaternaires titrant 18 ct ou plus suivants sont aussi particulièrement intéressants :

- AuCuXY, où X est Pd ou In, et Y est au moins un élément parmi Pd (si $X \neq Pd$), In (si $X \neq In$), Ca, Sr, Si, Ti, Zr, ou Mg,
- en particulier avec la somme des taux $X+Y \leq 40\%$
- et/ou avec les concentrations pour Pd, In et élément(s) Y : $Pd, In \leq 40\%$ et $Y (Y \neq In, Pd) \leq 10\%$;
- et/ou avec au moins 1‰ de Pd et 1‰ du ou des éléments Y, voire au moins 5‰ de Pd et 5‰ du ou des éléments Y.

[0024] Les alliages quaternaires AuCuPdInX où X est choisi parmi Ca, Sr, Si, Ti, Zr, Mg sont aussi intéressants.

[0025] Enfin, il est à noter que d'autres alliages comprenant plus de quatre éléments peuvent être aussi intéressants, par exemple cinq ou six, obtenus en remplaçant l'élément Y des composés quaternaires mentionnés précédemment par n éléments $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$, les éléments Y_i étant de préférence choisis parmi Ca, Sr, Si, Ti, Zr, Mg, Pd ou In, et de sorte que la somme des taux de tous les éléments hors Au et Cu soit inférieure ou égale à 40%. De tels alliages incluent notamment les alliages comprenant les composants Au, Cu, Pd, In, et X, où X est au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, Si, Ti, Zr, Mg.

[0026] Finalement, on note que les alliages combinant à la fois du Palladium et de l'Indium sont particulièrement avantageux par rapport aux alliages ne comprenant que l'un ou l'autre de ces composants, comme l'illustrent la courbe 3 de la figure 1 et les résultats des différents tableaux des figure 2 à 4.

[0027] Notamment, il apparaît qu'un alliage comprenant en poids au moins 750‰ d'or, comprenant également du cuivre, du palladium et de l'indium, la somme des taux de palladium et d'indium étant inférieure ou égale à 45‰, voire inférieure ou égale à 35‰, voire inférieure ou égale à 30‰, et/ou la somme des taux de palladium et d'indium étant comprise entre 20‰ et 35‰, est avantageux. Un tel alliage peut comprendre un taux d'Indium défini par : $7\% \leq \text{taux de In} \leq 15\%$. D'autre part, un tel alliage peut comprendre de l'or, du cuivre, du palladium et du calcium et/ou du silicium, de sorte que la somme des taux de tous les éléments hors or et cuivre soit inférieure ou égale à 40‰.

[0028] Les figures 5 et 6 illustrent de manière complémentaire l'intérêt de combiner du palladium et de l'indium et permettent de visualiser les quantités optimales.

[0029] La figure 5 illustre la décoloration obtenue après 40 jours pour différents alliages, en fonction de la somme des taux de palladium et d'indium qu'ils comprennent. Il apparaît que les meilleurs résultats sont obtenus pour

une somme supérieure ou égale à 15‰, sont encore améliorés pour une somme supérieure ou égale à 20‰. Les intervalles 20‰-35‰ regroupent plusieurs alliages très performants, et l'intervalle réduit 25‰-33‰ regroupe des résultats encore optimisés.

[0030] La figure 6 donne des indications complémentaires sur le partage de ces taux entre les deux composants palladium et indium. Il apparaît que les meilleurs résultats sont obtenus pour un taux de palladium compris entre 15‰ et 30‰, voire entre 19‰ et 29‰, et un taux d'indium compris entre 1‰ et 15‰ inclus. En remarque, on note que, dès l'utilisation d'une faible quantité d'indium, par exemple comprise entre 1‰ et 10‰, ou entre 1‰ et 6‰, et même entre 1‰ et 4‰, il existe un effet significatif avantageux du fait de sa combinaison avec le palladium.

[0031] Outre les considérations précédentes très importantes portant sur le maintien de la couleur d'un alliage dans le temps, il est aussi nécessaire de prendre en compte la qualité de la couleur elle-même obtenue pour un alliage considéré, et particulièrement l'esthétique de la couleur rose obtenue. En effet, l'ajout des différents composants mentionnés précédemment a un effet non seulement sur le maintien dans le temps de la couleur, mais aussi sur la couleur elle-même de l'alliage. Par exemple, l'ajout de palladium dans un alliage d'or rose a pour effet de désaturer la couleur rose, même de faire tendre la couleur de l'alliage vers le gris, et l'ajout d'indium a pour effet une dérive vers le jaune d'un alliage rose.

[0032] La figure 7 illustre schématiquement ces remarques. On note en abscisse la coordonnée a^* et en ordonnée la coordonnée b^* . En remarque, cette couleur peut se mesurer par rapport à des couleurs de référence, et peut aussi faire l'objet d'un examen visuel, l'effet esthétique obtenu étant particulièrement notable par une observation visuelle. Le premier alliage de référence est un alliage d'or jaune 18 carats conventionnel, positionné sur la partie gauche et haute du diagramme, à proximité de l'axe des ordonnées, correspondant à une forte dominante jaune. Le second alliage de référence est un alliage d'or 18 carats très rouge, comprenant 250‰ de cuivre, positionné sur la partie droite et basse du diagramme, à proximité de l'axe des abscisses. On note que l'ajout d'une quantité relativement importante de palladium, comme l'illustre l'exemple de l'alliage 40Pd, a pour effet de fortement atténuer la saturation de la couleur, pour finalement donner un alliage très pâle, d'apparence grisâtre. Après plusieurs essais, il apparaît utile d'utiliser une quantité de palladium inférieure ou égale à 29‰ pour conserver une couleur rose satisfaisante, ce qui se manifeste par un positionnement dans la zone 5 mise en évidence sur la figure 7. Ainsi, un alliage 20Pd se positionne par exemple au niveau d'une couleur rose satisfaisante. On note que l'ajout d'une faible quantité d'indium à cet alliage 20Pd a peu d'effet sur la couleur, comme l'illustre schématiquement le positionnement de l'alliage 20Pd10In sur la figure 7, qui est très proche de

l'alliage 20Pd. En remarque, si nous avons ajouté 10Pd à l'alliage 20Pd, pour obtenir un alliage 30Pd, en remplacement des 10In ajoutés, la désaturation de la couleur rose aurait été très marquée. Cela permet aussi de conclure que du point de vue de la couleur, il est avantageux de combiner de l'indium et du palladium, plutôt que de considérer une seule quantité équivalente de palladium. Il apparaît de plus que, pour conserver une couleur rose satisfaisante, la somme des taux des deux composants ne doit pas être trop importante, sinon le rose sera dégradé par rapport au rose recherché. Il est ainsi préférable de rester inférieur ou égal à 35%, voire 33%, 30%, 29% ou 25%, ces valeurs représentant différents paliers, tous satisfaisants, mais permettant successivement d'améliorer le résultat. En complément, il est aussi intéressant de choisir une quantité minimale suffisante de la somme des taux des composants palladium et indium, pour éviter que la couleur rose ne tende vers le rouge. Pour cela, il apparaît qu'un minimum de 15% est fortement recommandé, et qu'il faut choisir de préférence une valeur supérieure ou égale à 20%, voire 25%. En synthèse de ces considérations, la somme des taux de palladium et d'indium est avantageusement comprise dans les intervalles entre 15%-35%, voire entre 20% et 35%, ou même entre 25% et 33%, qui représentent des choix intéressants pour l'obtention d'une couleur rose satisfaisante d'un alliage d'or, ces bornes pouvant être incluses ou exclues.

[0033] Finalement, les alliages d'or rose combinant du palladium et de l'indium sont intéressants car ils permettent à la fois d'atteindre une couleur d'esthétique satisfaisante et qui se décolore peu avec le temps. Les quantités précises pour chacun de ces deux composants et leur somme représentent des compromis entre la réduction de la décoloration et l'esthétique de la couleur rose recherchée. Nous notons toutefois que les intervalles pour cette somme des taux de palladium et d'indium qui permettent à la fois d'atteindre une couleur rose satisfaisante et une faible décoloration se trouvent entre 15% et 35%, voire entre 20% et 35%, voire entre 25% et 33%, comme cela ressort des analyses précédentes. Dans ces intervalles, un taux de palladium élevé, supérieur ou égal à 15%, voire supérieur ou égal à 19%, est favorable à la réduction de la décoloration. Au contraire, un taux de palladium faible, inférieur ou égal à 20%, voire inférieur ou égal à 19% ou 18%, est favorable à l'esthétique de la couleur rose. En compromis, un taux de palladium compris entre 19% et 25% inclus forme une bonne solution.

[0034] Les considérations précédentes peuvent être adaptées à toute quantité de cuivre supérieure ou égale à 180%, notamment aussi pour une quantité de cuivre relativement faible, par exemple comprise entre 180% et 200%. Toutefois, nous notons qu'il est possible d'assouplir certaines des plages précédentes dans l'hypothèse où une quantité de cuivre importante est imposée, notamment supérieure ou égale à 200%. En effet, dans ce cas, une couleur rose peut être plus aisément obtenue,

même en utilisant des quantités plus importantes des composants palladium et indium tendant à la dégrader, comme explicité précédemment. Il en résulte que si la quantité de cuivre Cu est supérieure ou égale à 200%, il est possible d'obtenir des alliages convenables avec un taux de palladium compris entre 4% et 35% et un taux d'indium compris entre 1% et 16%.

[0035] Ainsi, l'invention porte sur une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comprenant un alliage comprenant en poids au moins 750% d'or, caractérisée en ce que l'alliage comprend également au moins 200% de cuivre, entre 4% et 35% de palladium et entre 1% et 16% d'indium.

[0036] Dans tous les cas, si on souhaite garantir l'effet anti-décoloration (antivieillessement avec le temps) optimal, il devient alors avantageux de choisir un taux de palladium relativement élevé, qui peut alors se trouver entre 19% et 35%, voire entre 21% et 35%. Si on veut aussi éviter une trop grande dégradation de l'esthétique de la couleur rose, on peut abaisser le seuil supérieur du taux de palladium, plus proche de 30% si possible et de préférence strictement sous 30%. Les plages optimales tenant compte de ces contraintes sont alors un taux de palladium compris entre 23% et 31% inclus, voire entre 23% et 29% inclus, voire entre 23% et 27% inclus, pour converger autour d'une valeur de 25% qui apparaît un bon compromis. En remarque, on note que, dès l'utilisation d'une faible quantité d'indium, par exemple comprise entre 1% et 10%, ou entre 1% et 6%, et même entre 1% et 4%, il existe un effet significatif avantageux du fait de sa combinaison avec le palladium selon les taux ci-dessus.

[0037] Les considérations précédentes ont été réalisées à partir d'exemple d'or rose de 18 carats, soit 750% d'or. En variante, les résultats restent pertinents pour une quantité d'or supérieure, notamment comprise entre 750% et 800%, voire 750% et 770%.

[0038] Les compositions ci-dessus ne mentionnent que les éléments majoritaires de l'alliage, auxquels on peut ajouter au moins un élément affineur de grains selon les connaissances de l'homme du métier, ce qui donne d'autres variantes de réalisation de l'invention. Cet élément affineur de grains peut être présent, par exemple, au plus au taux de 2%, voire 1%, d'au moins un élément choisi à titre d'exemple parmi Ru, Ir, Re, Co, V et Mo. Notamment, les éléments comme Ir, Re ou Ru permettent de garantir la finesse du grain et d'éviter les porosités, sans modifier sensiblement la dureté, ni affecter la couleur, ce qui est avantageux par rapport à l'objet recherché.

[0039] D'autre part, comme cela a été explicité précédemment, les alliages pourraient comprendre en outre d'autres composants, en plus des composants mentionnés précédemment Au, Cu, Pd et In, et des éventuels affineurs de grain, parmi Ca, Sr, Si, Ti, Zr, Mg. Avantageusement, la somme des taux de tous les éléments de l'alliage hors or et cuivre est inférieure ou égale à 40%. En variante, l'alliage peut consister en ces seuls quatre

composants Au, Cu, Pd, In, avec un (ou plusieurs) éventuel(s) affineur(s) de grain.

[0040] Les différentes figures illustrent d'autre part un effet technique particulier obtenu avec l'ajout de calcium Ca et/ou de silicium Si, en très faible quantité, sur la réduction de la décoloration des alliages cités à titre d'exemple. Une très faible quantité, notamment inférieure ou égale à 10‰, voire 7‰, voire 5‰, pour le calcium, et/ou inférieure ou égale à 2‰, voire 0,5‰ pour le silicium, suffit pour significativement réduire la décoloration avec le temps des alliages illustrés, sans avoir d'effet notable sur la couleur elle-même, dès lors qu'un taux de cuivre suffisant, de préférence supérieur ou égal à 180‰, plus préférentiellement supérieur ou égal à 200‰, est utilisé. En remarque, cet effet des composants Ca et Si se vérifie aussi sur tout autre alliage d'or rose, ne comprenant pas obligatoirement du palladium et/ou de l'indium.

[0041] En remarque supplémentaire, on note qu'un tel alliage d'or rose selon les modes de réalisation de l'invention ne comprend avantageusement pas d'argent, qui induirait l'effet négatif de jaunir la couleur de l'alliage et même de faire tendre cette couleur vers une couleur verdâtre inesthétique, l'éloignant alors du rose recherché. De plus, comme cela apparaît en bas du tableau de la figure 3 à partir d'un essai effectué avec un exemple d'alliage 40Ag, il apparaît que l'argent n'a pas d'effet très efficace sur la tenue dans le temps de la couleur, en comparaison aux autres alliages étudiés. Il y a donc deux bonnes raisons d'exclure l'argent de toutes les réalisations proposées ci-dessus. Toutefois, des alliages comprenant de l'argent en faible quantité ne sont pas totalement exclus puisqu'ils pourraient quand même reprendre les avantages mentionnés précédemment, s'ils sont prépondérants sur l'effet de l'argent. On obtient sensiblement la même conclusion pour le manganèse. D'autres essais ont par ailleurs montré que le zinc, le chrome, ou le fer n'ont aucun effet sur la tenue dans le temps de la couleur.

[0042] Enfin, dans tous les modes de réalisation précédents, les alliages décrits seront donc particulièrement performants pour réaliser tout ou partie d'une pièce d'horlogerie, comme un boîtier de montre, un bracelet, une montre, etc., ou une pièce de bijouterie ou de joaillerie. Naturellement, cette réalisation d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, signifie la fabrication de tout ou une partie significative de l'épaisseur d'une pièce d'horlogerie, et non un simple revêtement de surface. Les essais étudiés et décrits précédemment portent d'ailleurs sur des volumes massifs de certains alliages. Ainsi, les pièces considérées comprennent une quantité importante d'alliage, se présentent avantageusement sous la forme d'un alliage massif apte à être déformé et à être poli, comprenant notamment au moins une partie d'épaisseur supérieure ou égale à 0,1 mm.

Revendications

1. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comprenant un alliage constitué en poids d'au moins 750‰ d'or, **caractérisée en ce que** l'alliage est également constitué de :
 - au moins 200‰ de cuivre,
 - entre 19‰ et 35‰ de palladium,
 - entre 1‰ et 16‰ d'indium,
 - éventuellement au moins un élément affineur de grains, notamment choisi parmi Ru, Ir, Re, Co, V et Mo,
 - éventuellement au moins un élément Y choisi parmi du calcium (Ca), du strontium (Sr), du silicium (Si), du titane (Ti), du zirconium (Zr) ou du magnésium (Mg).
2. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend entre 21‰ et 35‰, voire entre 23‰ et 31‰, voire entre 23‰ et 27‰, de palladium et entre 1‰ et 16‰ d'indium, voire entre 1‰ et 10‰ d'indium, voire entre 1‰ et 6‰ d'indium, voire entre 1‰ et 4‰ d'indium.
3. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'alliage ne comprend pas d'argent et/ou **en ce que** l'alliage ne comprend pas de manganèse.
4. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la pièce présente au moins une partie massive composée dudit alliage et comprenant une épaisseur supérieure ou égale à 0,1 mm.
5. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la somme des taux de palladium et d'indium de l'alliage est inférieure ou égale à 45‰, voire inférieure ou égale à 35‰, voire inférieure ou égale à 30‰, voire inférieure ou égale à 25‰, et/ou la somme des taux de palladium et d'indium est comprise entre 15‰ et 35‰, voire entre 20‰ et 35‰, voire 25‰ et 33‰.
6. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le taux des éléments affineurs de grains est inférieur ou égal à 2‰, ou inférieur ou égal à 1‰.
7. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'alliage consiste en
 - de l'or, du cuivre, du palladium, de l'indium, ou en

- de l'or, du cuivre, du palladium, de l'indium et au moins un élément affineur de grains, ou en
- de l'or, du cuivre, du palladium, de l'indium, et au moins un élément Y choisi parmi du calcium (Ca), du strontium (Sr), du silicium (Si), du titane (Ti), du zirconium (Zr) ou du magnésium (Mg), ou en
- de l'or, du cuivre, du palladium, de l'indium, et au moins un élément Y choisi parmi du calcium (Ca), du strontium (Sr), du silicium (Si), du titane (Ti), du zirconium (Zr) ou du magnésium (Mg), et au moins un élément affineur de grains.
8. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'alliage comprend du calcium, avec un taux de calcium inférieur ou égal à 10‰, voire 7‰, voire 5‰ et/ou du silicium, avec un taux de silicium inférieur ou égal à 2‰, voire inférieur ou égal 0,5 ‰.
9. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la somme des taux de tous les éléments de l'alliage hors or et cuivre est inférieure ou égale à 40‰.
10. Montre, **caractérisée en ce qu'elle** comprend une pièce d'horlogerie selon l'une des revendications précédentes.
3. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung kein Silber umfasst und/oder dass die Legierung kein Mangan umfasst.
4. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stück mindestens einen massiven Teil zusammengesetzt aus der genannten Legierung aufweist und eine Dicke größer oder gleich 0,1 mm umfasst.
5. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Summe der Anteile an Palladium und Indium in der Legierung kleiner oder gleich 45‰, bevorzugt kleiner oder gleich 35‰, bevorzugt kleiner oder gleich 30‰, bevorzugt kleiner oder gleich 25‰ ist und/oder die Summe der Anteile an Palladium und Indium zwischen 15‰ und 35‰, bevorzugt zwischen 20‰ und 35‰, bevorzugt zwischen 25‰ und 33‰ liegt.
6. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Kornverfeinerungselemente kleiner oder gleich 2‰ oder kleiner oder gleich 1‰ ist.
7. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung besteht aus:

Patentansprüche

1. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück umfassend eine Legierung, die gewichtsbezogen mindestens aus 750‰ Gold besteht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung darüber hinaus besteht aus:
- mindestens 200‰ Kupfer,
 - zwischen 19‰ und 35‰ Palladium,
 - zwischen 1‰ und 16‰ Indium,
 - gegebenenfalls mindestens einem Kornverfeinerungselement, insbesondere gewählt aus Ru, Ir, Re, Co, V und Mo,
 - gegebenenfalls mindestens einem Element Y gewählt aus Kalzium (Ca), Strontium (Sr), Silizium (Si), Titan (Ti), Zirkonium (Zr) oder Magnesium (Mg).
2. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung zwischen 21‰ und 35‰, bevorzugt zwischen 23‰ und 31‰, bevorzugt zwischen 23‰ und 27‰ Palladium und zwischen 1‰ und 16‰, bevorzugt zwischen 1‰ und 10‰, bevorzugt zwischen 1‰ und 6‰, bevorzugt zwischen 1‰ und 4‰ Indium umfasst.
8. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung Kalzium umfasst, mit einem Anteil an Kalzium kleiner oder gleich 10‰, bevorzugt 7‰, bevorzugt 5‰ und/oder Silizium, mit einem Anteil an Silizium kleiner oder gleich 2‰, bevorzugt kleiner oder gleich 0,5‰.
9. Zeitmesser, Schmuck- oder Juwelierstück gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch ge-**

kennzeichnet, dass die Summe der Anteile aller Elemente der Legierung außer Gold und Kupfer kleiner oder gleich 40‰ ist.

10. Uhr, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Zeitmesser gemäß einem der vorangehenden Ansprüche umfasst.

Claims

1. A timepiece or jewelry part comprising an alloy constituted of at least 750‰ gold by weight, **characterized in that** the alloy is also constituted of :

- at least 200‰ copper,
- between 19‰ and 35‰ palladium,
- between 1‰ and 16‰ indium,
- optionally at least one grain refining element, especially selected from Ru, Ir, Re, Co, V and Mo,
- optionally at least one element Y selected from calcium (Ca), strontium (Sr), silicon (Si), titanium (Ti), zirconium (Zr) or magnesium (Mg)

2. The timepiece or jewelry part as claimed in the preceding claim, **characterized in that** the alloy comprises between 21‰ and 35‰, or even between 23‰ and 31‰, or even between 23‰ and 27‰ palladium and between 1‰ and 16‰ indium, or even between 1‰ and 10‰ indium, or even between 1‰ and 6‰ indium, or even between 1‰ and 4‰ indium.

3. The timepiece or jewelry part as claimed in either of the preceding claims, **characterized in that** the alloy does not comprise silver and/or wherein the alloy does not comprise manganese.

4. The timepiece or jewelry part as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the piece or part has at least one solid portion composed of said alloy and comprising a thickness greater than or equal to 0.1 mm.

5. The timepiece or jewelry part as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the sum of the contents of palladium and indium in the alloy is less than or equal to 45‰, or even less than or equal to 35‰, or even less than or equal to 30‰, or even less than or equal to 25‰, and/or the sum of the contents of palladium and indium is between 15‰ and 35‰, or even between 20‰ and 35‰, or even 25‰ and 33‰.

6. The timepiece or jewelry part as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the content of the grain refining elements is less than or equal to 2‰, or less than or equal to 1‰.

7. The timepiece or jewelry part as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the alloy consists of:

- gold, copper, palladium, indium, or of
- gold, copper, palladium, indium and at least one grain refining element, or of
- gold, copper, palladium, indium, and at least one element Y selected from calcium (Ca), strontium (Sr), silicon (Si), titanium (Ti), zirconium (Zr) or magnesium (Mg) or of
- gold, copper, palladium, indium, and at least one element Y selected from calcium (Ca), strontium (Sr), silicon (Si), titanium (Ti), zirconium (Zr) or magnesium (Mg) and at least one grain refining element.

8. The timepiece or jewelry part as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the alloy comprises calcium, with a calcium content less than or equal to 10‰, or even 7‰, or even 5‰, and/or silicon, with a silicon content less than or equal to 2‰, or even less than or equal to 0.5‰.

9. The timepiece or jewelry part as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the sum of the contents of all the elements of the alloy apart from gold and copper is less than or equal to 40‰.

10. A watch, **characterized in that** it comprises a timepiece as claimed in one of the preceding claims.

Fig. 1

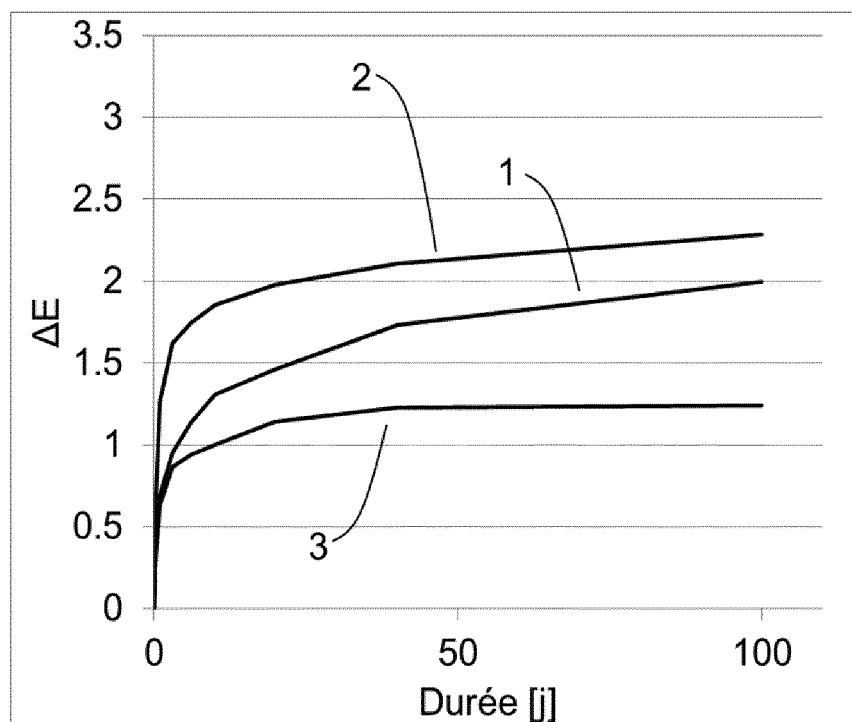


Fig. 2

Alliage	ΔE après 20 jours
10Pd 5In 5Ca	0,9
15Pd 10In 5Ca	0,94
5Pd 10In 5Ca	1,04
20Pd 10In	1,14
10Pd 5In	1,28
13Pd	1,46
20In	1,95
5In	1,98
250Cu	2,18

Fig. 3

Alliage	ΔE après 40 jours
30Pd 2,5In	0,99
25Pd 1In	1,05
30Pd 15In	1,05
30Pd	1,2
25Pd 5In	1,2
15In	1,72
13Pd	1,73
20In	2,02
5In	2,1
40Ag	2,23
250Cu	2,64

Fig. 4

Alliage	ΔE après 40 jours
20Pd 10In 0,1Si	0,91
20Pd 10In 1Ca	0,96
10Pd 5In 5Ca	1,05
20Pd 10In 0,5Ca	1,07
20Pd 10In 0,02Si	1,14
20Pd 10In	1,23
10Pd 5In	1,39
250Cu	2,64

Fig. 5

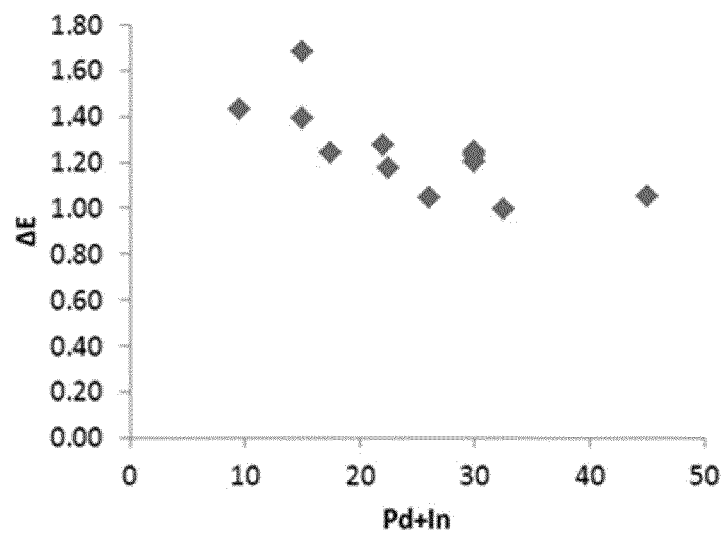


Fig. 6

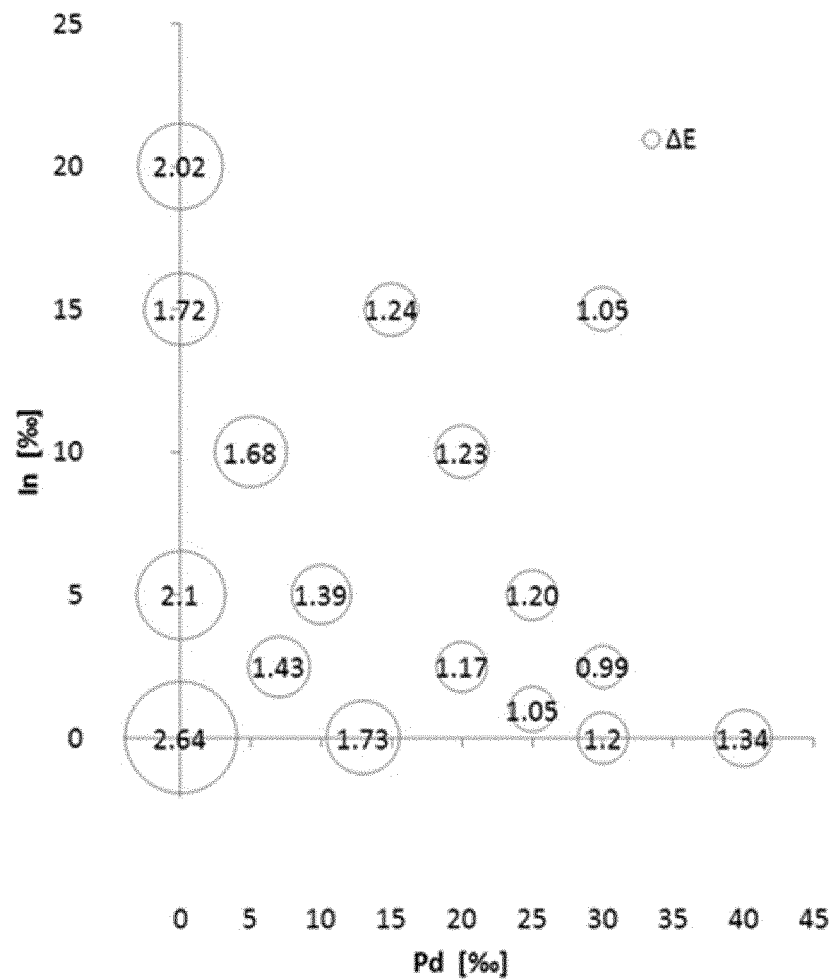
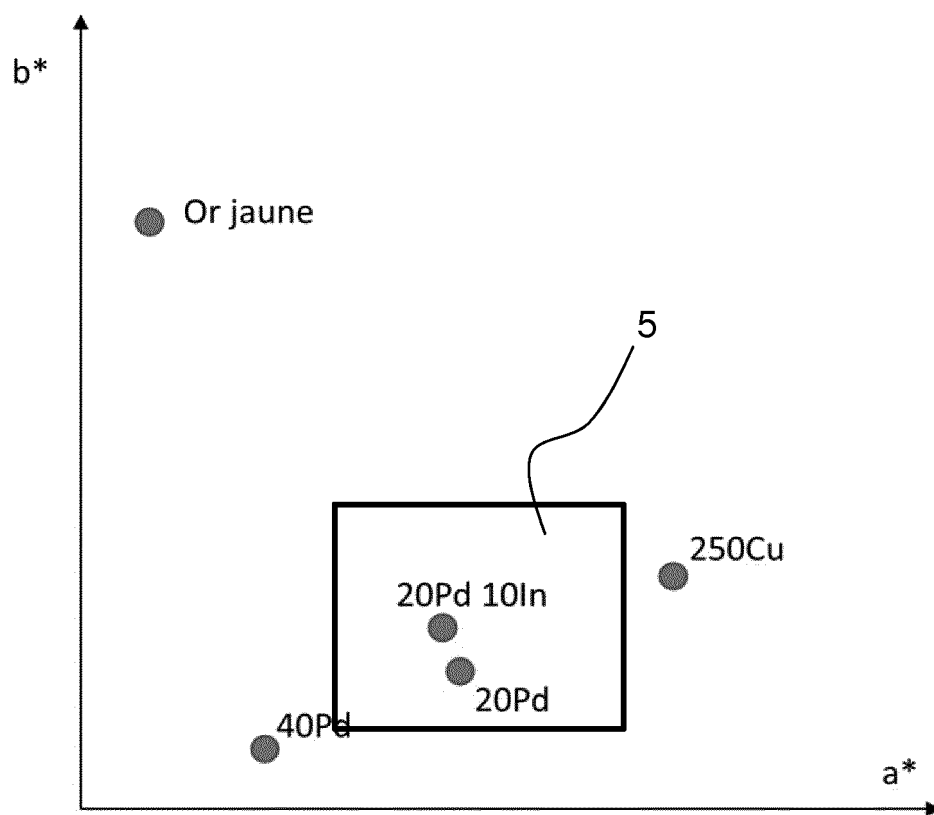


Fig. 7



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

- JP 11335755 A [0003]