

(19)



(11)

EP 3 502 286 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.06.2019 Bulletin 2019/26

(51) Int Cl.:

C22C 5/04 (2006.01)

A44C 27/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **17208872.6**

(22) Date de dépôt: **20.12.2017**

(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

Etats de validation désignés:

MA MD TN

(71) Demandeur: **Omega SA**

2502 Bienne (CH)

(72) Inventeurs:

- **Leoni, Edwina**
2608 Courtelary (CH)

• **Kissling, Gregory**

2532 Macolin (CH)

• **Vincent, Denis**

2000 Neuchâtel (CH)

• **Lauper, Stéphane**

2016 Cortaillod (CH)

• **Dubach, Alban**

2502 Bienne (CH)

• **Villard, Gaëtan**

1304 Cossonay (CH)

(74) Mandataire: **ICB SA**

Faubourg de l'Hôpital, 3

2001 Neuchâtel (CH)

(54) **ALLIAGE DE PLATINE**

(57) L'invention se rapporte à un alliage de platine sans nickel, sans cobalt comprenant, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 0.5 à 4.5 % d'Ir, de 0.01 à 2% d'Au, de 0 à 2 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des

éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

EP 3 502 286 A1

Description

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un alliage de platine sans nickel, sans cobalt. L'invention se rapporte également à une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé avec un tel alliage.

Arrière-plan de l'invention

[0002] Il existe sur le marché plusieurs familles d'alliages à base de platine utilisées en horlogerie et bijouterie. Ces alliages ont la particularité d'être principalement utilisés par un titre internationalement reconnu de 95%, ce qui limite fortement la teneur des éléments d'addition. Les éléments d'addition vont donc répondre à une contrainte technique spécifique à l'élément. Les premiers éléments d'addition classiques sont le ruthénium, le cobalt, le cuivre, l'iridium. Ils peuvent être associés à un deuxième élément tel que le gallium, l'indium, l'étain, l'or, le rhodium, le tungstène ou le palladium. Les alliages de platine au ruthénium ont une utilisation universelle pour la bijouterie et l'horlogerie notamment pour les produits usinés. Les alliages de platine au cobalt répondent à la technique de la coulée par cire perdue. Les alliages au cuivre répondent à une demande économique du marché. Les alliages à l'iridium sont utilisés en bijouterie pour leur éclat. De ce fait, chaque alliage ne répond qu'à un nombre très limité de contraintes.

[0003] L'inconvénient d'un alliage de platine à l'iridium est qu'au titre de 95%, l'alliage est très mou et ne répond pas aux contraintes horlogères. Pour répondre à ces contraintes, certains utilisent des alliages platine/iridium à des titres plus bas en platine tels que 90%, 85%, voire 80%. L'inconvénient de cette situation est qu'ils ne sont plus poinçonnables au titre de 95 %.

[0004] Le Tableau 1 ci-après mentionne les duretés des alliages de platine en fonction de la teneur en iridium à l'état recuit.

Tableau 1 : Dureté à l'état recuit des alliages au platine.

Pt80Ir20	Pt85Ir15	Pt900Ir10	Pt95Ir50
242 HV	172 HV	120 HV	76 HV

[0005] Plusieurs alliages au platine à l'iridium existent sur le marché décrits ci-dessous.

[0006] Le brevet FR 2381832 A1 se rapporte à des alliages d'au moins 95% de platine, comprenant de l'iridium ainsi que du gallium entre 1.5% et 3.5% ou de l'indium entre 0.5 et 3.5% en poids, ce qui baisse le point de fusion des alliages et permet de les couler plus facilement.

[0007] Le brevet JP1515724C se rapporte à des alli-

ges comprenant 80-85% de platine, 0.05% à 5% de mischmétal et 1 à 15 % en total d'éléments comprenant entre autre de l'iridium, l'introduction de mischmétal améliorant la dureté et la coulabilité de l'alliage.

[0008] Le brevet JP1509078C se rapporte à des alliages comprenant 90-95% de platine, 0.01% à 3% de Ca ou borure de calcium et 1 à 15 % en total d'éléments comprenant entre autre de l'iridium. L'introduction de bore et borure de calcium est utile pour améliorer la coulabilité ainsi que pour affiner la taille des grains de l'alliage.

[0009] Le brevet JP S61134134A se rapporte à des alliages comprenant 84% à 96% de platine, 1 à 15% de palladium, 0.5 à 5% de Co et 0.1 à 5% d'iridium, la combinaison Pd-Co augmentant la dureté des alliages.

[0010] Les alliages décrits dans ces quatre brevets peuvent présenter chromatiquement des valeurs de a^* et de b^* trop élevées et un titre platine parfois inférieur à 95%, ces deux caractéristiques ne permettant pas de prétendre d'utiliser lesdits alliages dans le domaine de l'horlogerie et bijouterie.

Résumé de l'invention

[0011] La présente invention a donc pour but d'améliorer substantiellement les alliages de platine au titre de 95 % à l'iridium en fournissant un alliage de platine sans nickel, sans cobalt, ayant des caractéristiques mécaniques répondants aux critères horlogers tout en gardant la couleur et la luminosité propres aux alliages de platine à l'iridium.

[0012] Un autre de but de la présente invention est de fournir un alliage platine au titre de 95% à l'iridium sans nickel, sans cobalt, présentant un compromis intéressant entre une bonne aptitude à l'usinage, au casting, au sertissage et au polissage.

[0013] A cet effet, la présente invention se rapporte à un alliage de platine sans nickel, sans cobalt, comprenant, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 0.5 à 4.5 % d'Ir, de 0.01 à 2% d'Au, de 0 à 2% de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

[0014] Avec un alliage répondant à la définition susmentionnée, on obtient un alliage de platine répondant à l'ensemble des critères requis pour des alliages destinés à être utilisés dans le domaine horloger et de la bijouterie, notamment pour ce qui concerne sa couleur et son éclat ainsi que son aptitude à être usiné, coulé, poli et serti.

[0015] La présente invention concerne également une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé dans un alliage tel que défini ci-dessus. Ce composant est par exemple une boîte de montre, un cadran, un bracelet, un fermoir de bracelet, une couronne, un index, une applique, une aiguille, un bijou, ou un accessoire.

[0016] La présente invention concerne également l'uti-

lisation d'un alliage tel que défini ci-dessus dans une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie.

Description détaillée de modes de réalisation préférés

[0017] L'alliage de la présente invention est un alliage de platine au titre de 95% sans nickel, sans cobalt.

[0018] Selon l'invention, l'alliage de platine comporte, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 0.5 à 4.5 % d'Ir, de 0.01 à 2% d'Au, de 0 à 2 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

[0019] Selon une première variante, l'alliage de platine comporte, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 2.2 à 4.4 % d'Ir, de 0.01 à 0.8 % d'Au, de 0.01 à 1.5 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

[0020] Selon une deuxième variante, l'alliage de platine comporte, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 2.9 à 4.3 % d'Ir, de 0.05 à 0.6% d'Au, de 0.01 à 1 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

[0021] Selon une troisième variante, l'alliage de platine comporte, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 3.5 à 4.2 % d'Ir, de 0.05 à 0.6 % d'Au, de 0.06 à 0.5 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

[0022] Les éléments d'addition, tel que Ru, Rh et Ga peuvent être utilisés pour améliorer la dureté, Sn permet d'abaisser la température de fusion, Re et Pd possèdent le même comportement que les éléments platineux.

[0023] Les alliages de platine selon invention trouvent une application particulière pour la réalisation de pièce d'horlogerie de bijouterie ou de joaillerie. Dans cette application, cet alliage permet notamment d'avoir une couleur éclatante ainsi qu'une dureté suffisante pour être usiné, coulé, serti et poli.

[0024] Pour préparer l'alliage de platine selon l'invention on procède de la façon suivante :

Les principaux éléments entrant dans la composition de l'alliage ont une pureté entre 999 et 999.9 pour mille et sont désoxydés.

[0025] On place les éléments de la composition de l'alliage dans un creuset que l'on chauffe jusqu'à fusion des éléments.

[0026] Le chauffage est réalisé dans un four à induction étanche sous pression partielle d'azote.

[0027] L'alliage fondu est coulé dans une lingotière.

[0028] Après solidification, on fait subir au lingot une

trempe à l'eau.

[0029] Le lingot trempé est ensuite laminé à froid puis recuit. Le taux d'écrouissage entre chaque recuit est de 66 à 80 %.

[0030] Chaque recuit dure 20 à 30 minutes et se fait entre 900°C et 1100°C sous une atmosphère réductrice composée de N₂ et H₂.

[0031] Le refroidissement après les recuits se fait par une trempe à l'eau.

[0032] Les exemples qui vont suivre ont été réalisés conformément aux conditions exposées dans le Tableau 2 ci-dessous et se rapportent tous à des alliages de platine 95% ou à des références d'alliages au platine du marché. Les proportions indiquées sont exprimées en pourcentage en poids.

Tableau 2 : Tableau des compositions des alliages testés.

	Pt	Ir	Au	Ge
1 (comp)	80	20		
2 (comp)	85	15		
3 (comp)	90	10		
4 (comp)	95	5		
5 (inv)	95.3	3.5	1	0.2
6 (inv)	95.3	4	0.5	0.2
7 (inv)	95.3	4.5	0.01	0.19
8 (inv)	95.3	4.2	0.01	0.49
9 (inv)	95.3	3.7	0.01	0.99

[0033] On trouvera dans le Tableau 3 ci-dessous différentes propriétés des alliages obtenus selon les exemples N°1 à N°9 du Tableau 2.

[0034] Le Tableau 3 donne en particulier les indications relatives à la dureté Vickers de l'alliage à l'état recuit, ainsi qu'à celles de la couleur mesurée dans un système de coordonnées à trois axes.

[0035] Ce système de mesure à trois dimensions dénommé 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 ; blanc =100), l'axe a mesurant la composante rouge-vert (rouge = valeurs positives +a ; vert =valeurs négatives -a) et l'axe b mesurant la composante jaune-bleu (jaune = valeurs positives +b ; bleu =valeurs négatives -b). (cf. norme ISO7724 établie par la Commission Internationale de l'Eclairage).

[0036] Les valeurs colorimétriques sont mesurées avec un appareil MINOLTA CM 3610 d dans les conditions suivantes :

Illuminant : D65

Tilt : 10°

Mesure : SCI + SCE (spéculaire inclus + exclus)

UV : 100%

Focale de mesure : 4 mm

Etalonnage : corps noir et corps blanc

Tableau 3 : Tableau des couleurs et de dureté des alliages testés.

	L	a*	b*	HV
1 (comp)	88.4	0.6	3.4	242
2 (comp)	88.4	0.6	3.7	172
3 (comp)	87.6	0.6	4.0	130
4 (comp)	88.1	0.7	4.0	76
5 (inv)	87.6	0.7	4.2	145
6 (inv)	87.8	0.7	4.1	149
7 (inv)	87.5	0.7	4.3	145
8 (inv)	87.9	0.7	4	200
9 (inv)	87.7	0.7	4.1	210

[0037] Les alliages N° 1 à 3 sont des alliages binaires PtIr du marché qui présentent l'inconvénient de n'avoir pas de titre légal reconnu internationalement.

[0038] L'alliage N°4 est l'alliage Pt950Ir50 qui présente l'inconvénient d'avoir une dureté trop faible pour être utilisé dans le domaine horloger,

[0039] Les alliages N° 5 à 9 de l'invention ont été élaborés et testés en déformation pour répondre à la double contrainte d'éclat/blancheur et de capacité de déformation requise pour des alliages destinés à être utilisés dans le domaine horloger et de la bijouterie, soit pour présenter les valeurs chromatiques telles que $L \geq 87$, $a^* \leq 0.7$ et $b^* \leq 4.3$, ainsi qu'une dureté comprise entre 140 Hv et 220 Hv, et de préférence comprise entre 140 Hv et 160 Hv.

[0040] Les alliages des exemples comparatifs ne permettent pas de répondre à cette double contrainte.

% de Ge, et de 0 à 1 % d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

5

3. Alliage de platine selon la revendication 1 comprenant, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 2.9 à 4.3 % d'Ir, de 0.05 à 0.6 % d'Au, de 0.01 à 1 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

10

4. Alliage de platine selon la revendication 1 comprenant, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 3.5 à 4.2 % d'Ir, de 0.05 à 0.6 % d'Au, de 0.06 à 0.5 % de Ge, et de 0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

15

20

5. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé dans un alliage selon l'une des revendications de 1 à 4.

25

6. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le composant est choisi parmi le groupe comprenant une boîte de montre, un cadran, un bracelet, un fermoir de bracelet, une couronne, un index, une applique, une aiguille, un bijou, et un accessoire.

30

7. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 4 dans une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie.

35

40

Revendications

1. Alliage de platine sans nickel et sans cobalt, comprenant, exprimé en poids, les éléments suivants :

45

95.0 à 96 % de Pt,
0.5 à 4.5 % d'Ir
0.01 à 2% d'Au
0 à 2 % de Ge
0 à 1% d'au moins un des éléments d'addition Ru, Rh, Pd, Sn, Ga, Re, les pourcentages respectifs de l'ensemble des éléments de l'alliage se complétant jusqu'à 100%.

50

2. Alliage de platine selon la revendication 1 comprenant, exprimé en poids, de 95.0 à 96.0 % de Pt, de 2.2 à 4.4 % d'Ir, de 0.01 à 0.8 % d'Au, de 0.01 à 1.5

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 17 20 8872

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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,D	US 4 165 983 A (BOURNE ALAN A [GB] ET AL) 28 août 1979 (1979-08-28) * le document en entier * * tableau 1 *	1-7	INV. C22C5/04 A44C27/00
A	US 2005/284257 A1 (OSADA MASAMI [JP] ET AL) 29 décembre 2005 (2005-12-29) * le document en entier * * exemple 9 *	1-7	
A	JP 2005 029879 A (KUWAYAMA CORP) 3 février 2005 (2005-02-03) * le document en entier * * exemples 9, 10 *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C A44C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 mars 2018	Examineur von Zitzewitz, A
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 03.82 (P04C02)

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

EP 17 20 8872

5 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.

12-03-2018

10

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de
publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de
publication

15

US 4165983 A 28-08-1979

CA 1096205 A 24-02-1981
DE 2807587 A1 24-08-1978
FR 2381832 A1 22-09-1978
IT 1108628 B 09-12-1985
JP S53124116 A 30-10-1978
US 4165983 A 28-08-1979

US 2005284257 A1 29-12-2005

JP 4426406 B2 03-03-2010
JP 2006070337 A 16-03-2006
US 2005284257 A1 29-12-2005

JP 2005029879 A 03-02-2005 AUCUN

25

30

35

40

45

50

55

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

- FR 2381832 A1 [0006]
- JP 1515724 C [0007]
- JP 1509078 C [0008]
- JP S61134134 A [0009]