

(19)



(11)

EP 3 783 124 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

24.02.2021 Bulletin 2021/08

(51) Int Cl.:

C22C 5/02 (2006.01)

C22C 9/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19193469.4**

(22) Date de dépôt: **23.08.2019**

(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:

KH MA MD TN

- **KISSLING, Gregory**
2532 Macolin (CH)
- **CHARBON, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)
- **FAYS, Vincent**
2034 Peseux (CH)
- **LAUPER, Stéphane**
2016 Cortaillod (CH)

(71) Demandeur: **Omega SA**

2502 Bienne (CH)

(74) Mandataire: **ICB SA**

**Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)**

(72) Inventeurs:

- **VINCENT, Denis**
2000 Neuchâtel (CH)

(54) **PIECE D'HORLOGERIE, DE BIJOUTERIE OU DE JOAILLERIE EN OR**

(57) L'invention concerne un alliage d'or sans zinc comprenant en poids entre 37% et 38,5% d'or, entre 4 et 32% de palladium et/ou d'argent, entre 25% et 54% de cuivre et entre 0% et 10% de gallium. L'invention se rapporte également à la pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie réalisée dans cet alliage.

EP 3 783 124 A1

DescriptionDomaine de l'invention

5 **[0001]** L'invention concerne un alliage d'or 9 carats présentant une bonne déformabilité, ainsi qu'une résistance à la corrosion sous contrainte et une résistance au ternissement améliorées.

[0002] L'invention concerne également une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie réalisée dans cet alliage d'or.

10 Arrière-plan de l'invention

[0003] Les ors 9 carats contiennent majoritairement du zinc pour des raisons d'éclat. Malheureusement, la plupart de ces alliages sont sensibles à la corrosion sous contrainte selon la publication « Stress Corrosion in Gold Alloys » de Jennifer M.M. Dugmore et Charles D. DesForges. Dans le domaine de l'horlogerie, ces alliages se fissurent à l'air libre et ne peuvent plus être laminés aux dimensions souhaitées. Dans le domaine de la bijouterie / joaillerie et dans un cas particulier de sertissage, ces alliages ne peuvent plus être sertis sous risque de perdre une pierre.

15 **[0004]** Le zinc a aussi malheureusement l'inconvénient de polluer les fours lors des coulées et des recuits de recristallisation. Ceci gêne les affineurs d'or qui sont sans cesse soumis au nettoyage incessant de leurs fours évitant toute contamination sur d'autres alliages.

20 **[0005]** Dans le domaine de l'horlogerie/bijouterie/joaillerie de luxe, ces alliages sont donc peu utilisés, bien qu'ils présentent l'avantage d'être moins onéreux que des alliages de teinte identique en or 18 carats.

[0006] A notre connaissance, il n'existe aucun alliage du marché d'or 9 carats qui ait été développé avec des caractéristiques de ternissement, de déformabilité et de résistance à la corrosion sous contrainte par rapport aux alliages d'or standards du marché.

25 Résumé de l'invention

[0007] La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur susmentionné en fournissant un alliage d'or 9 carats, présentant une résistance au ternissement, une déformabilité ainsi qu'une résistance à la corrosion sous contrainte améliorées par rapport aux alliages d'or 9 carats de teinte de l'art antérieur.

30 **[0008]** L'invention a également pour but de fournir un alliage d'or 9 carats sans zinc, en vue de faciliter sa mise en œuvre.

[0009] A cet effet, l'invention concerne un alliage d'or sans zinc comprenant en poids entre 37,5% et 38,5% d'or, entre 4% et 32% d'argent et/ou de palladium, entre 25,0 % et 54,0 % de cuivre et entre 0 et 10,0% de gallium.

35 **[0010]** Avantagusement, l'invention concerne un alliage d'or constitué en poids de 37,5% à 38,5% d'or, de 4% à 32% d'argent et/ou de palladium, de 25,0 % à 54,0 % de cuivre, de 0 à 10,0% de gallium et de 0 à 0.05% d'un élément choisi parmi l'iridium, le rhénium et le ruthénium.

[0011] La présente invention se rapporte également à la pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie réalisée dans cet alliage.

40 **[0012]** On a constaté que les pièces d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie réalisées avec cet alliage sont très intéressantes du point de vue de leur couleur, de leur déformabilité et de leur résistance à la corrosion (en particulier la corrosion sous contrainte) ainsi qu'au ternissement.

[0013] Du point de vue de sa couleur, elles présentent une belle couleur proche de celle du bronze sans les désavantages liés à l'oxydation de ce matériau.

45 Description de l'invention

[0014] La présente invention se rapporte à un alliage d'or sans zinc plus particulièrement destiné à une application dans le domaine horloger, de la bijouterie ou de la joaillerie. Elle se rapporte ainsi également aux pièces d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie réalisées dans cet alliage. On entend par pièces d'horlogerie aussi bien des composants d'habillage tels qu'un boîtier, un cadran, une applique de cadran, un bracelet, etc. que des composants du mouvement tels qu'une platine, un pont ou un balancier.

50 **[0015]** L'alliage d'or selon l'invention comprenant en poids entre 37,5% et 38,5% d'or, de l'argent et/ou du palladium avec un total pour ces deux éléments compris entre 4 et 32%, entre 25,0 % et 54,0 % de cuivre et entre 0 et 10,0% de gallium. Il a pour particularité d'être sans zinc. Il est par ailleurs sans nickel, sans cobalt, sans fer et sans manganèse.

55 **[0016]** Avantagusement l'alliage à base d'or comprend entre 5 et 26% en poids d'argent et/ou de palladium.

[0017] De préférence, l'alliage à base d'or comprend entre 6% à 19.5% en poids d'argent et/ou de palladium.

[0018] Plus préférentiellement, l'alliage à base d'or comprend entre 7% et 17% en poids d'argent et/ou de palladium.

[0019] De manière particulièrement préférée, l'alliage à base d'or comprend entre 7% et 14.5% en poids d'argent

EP 3 783 124 A1

et/ou de palladium.

[0020] En outre, l'alliage à base d'or comprend en poids entre 0 et 0,05% (borne comprise) d'un élément choisi parmi l'iridium, le rhénium et le ruthénium et de manière avantageuse l'alliage comprend en poids 0.0025% d'iridium.

[0021] Pour préparer l'alliage d'or, les différents éléments de la composition sont mis en fusion avant d'être coulés. Le lingot de coulée est ensuite déformé avec un taux d'érouissage supérieur ou égal à 75% réparti en plusieurs passes avec des recuits intermédiaires réalisés à une température de 650°C pendant 30 minutes. Après refroidissement, les ébauches sont mises à dimension, par exemple, par usinage.

[0022] Les alliages obtenus après déformation et recuit présentent dans l'espace colorimétrique CIELAB (conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164) une valeur a^* comprise entre 1 et 8, de préférence entre 5.5 et 7.5, et une valeur b^* comprise entre 12 et 18, de préférence entre 14 et 16.

[0023] Ils présentent une dureté comprise entre 125 et 180 HV1, de préférence entre 130 et 180 HV1. Ils présentent un potentiel électrochimique supérieur ou égal à 0.52 volt, ce dernier étant obtenu en sommant le potentiel électrochimique de chaque élément de l'alliage multiplié par sa concentration atomique.

[0024] Le Tableau 1 montre la composition en %o poids des alliages du marché : N°843, N°844 et N°859 comprenant du zinc ainsi que de deux alliages de laboratoire N°846 et N°848 comprenant du zinc, ces cinq alliages étant des exemples comparatifs. Les alliages N°849-852, 854-858 et 860 sans zinc sont des alliages d'or 9 carats selon l'invention. Les valeurs colorimétriques mesurées, la dureté mesurée (HV1) et les potentiels électrochimiques calculés sont aussi présentés dans le Tableau 1. Les valeurs colorimétriques $L^*a^*b^*$ ont été mesurées avec un spectrophotomètre KONICA MINOLTA CM-2600d avec un illuminant D65 et un angle d'observation de 10°.

Tableau 1

		Compositions [%o poids]						Dureté	E_0	Colorimétrie (D65, 10°)		
		Cu.	Zn.	Ga.	Pd.	Ag.	Au.	[HV1]	[Volts]	L^*	a^*	b^*
25	843	423,5	109,0			92,0	375,5	113	0,407	91,5	0,7	20,3
	844	376,0	114,0			134,0	376,0	133	0,418	91,9	-0,2	20,0
	846	293,0	40,0			291,0	376,0	170	0,621	92,1	2,2	15,8
	848	346,8	77,2			200,0	376,0	179	0,508	92,0	0,9	17,8
	859	573,0	24,0			27,0	376,0	*	0,504	*	*	*
30	Comparatif											
35	849	311,0		22,0		291,0	376,0	153	0,661	91,9	2,4	14,3
	851	384,0		40,0		200,0	376,0	162	0,584	90,8	2,6	16,1
	852	311,0		22,0	20,0	271,0	376,0	170	0,665	90,5	3,0	13,0
	854	384,0		40,0	20,0	180,0	376,0	171	0,588	89,8	3,3	14,7
	855	450,0		40,0	20,0	114,0	376,0	152	0,552	88,6	4,9	15,2
40	856	500,0		40,0	20,0	64,0	376,0	131	0,526	87,1	6,7	15,0
	857	425,0		40,0	20,0	139,0	376,0	164	0,565	87,1	5,7	16,6
	858	400,0		40,0	20,0	164,0	376,0	163	0,579	87,3	5,2	16,4
	860	500,0		40,0		84,0	376,0	*	0,523	*	*	*
	860	500,0		40,0		84,0	376,0	*	0,523	*	*	*
*Pas mesuré												

[0025] Ces calculs et tests montrent clairement que les alliages selon l'invention ont une bonne résistance à la corrosion (potentiel électrochimique au-dessus de 0.52Volt), ainsi qu'une dureté à l'état recuit permettant aisément leur déformation (entre 130 et 175 HV). Ils présentent tous une valeur a^* dans l'intervalle 2-7 et une valeur b^* dans l'intervalle 13-18. En particulier, l'alliage 856 présente une teinte 4N selon la norme ISO 8654 : 2019.

Revendications

1. Alliage d'or sans zinc comprenant en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, du palladium et/ou de l'argent avec un pourcentage total compris entre 4% et 32%, entre 25% et 54% de cuivre et entre 0% et 10% de gallium.

EP 3 783 124 A1

2. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, du palladium et/ou de l'argent avec un pourcentage total compris entre 5% et 26%, entre 30% et 53% de cuivre et entre 0% et 8.5% de gallium.
- 5 3. Alliage d'or selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, du palladium et/ou de l'argent avec un pourcentage total compris entre 6% et 19.5%, entre 39% et 52% de cuivre et entre 2% et 7% de gallium.
- 10 4. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, du palladium et/ou de l'argent avec un pourcentage total compris entre 7% et 17%, entre 41% et 52% de cuivre et entre 2% et 6% de gallium.
- 15 5. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, du palladium et/ou de l'argent avec un pourcentage total compris entre 7% et 14.5%, entre 44% et 51% de cuivre et entre 2% et 6% de gallium.
- 20 6. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, entre 0 et 5% de palladium, entre 4 et 27% d'argent, entre 25% et 54% de cuivre et entre 0% et 10% de gallium.
- 25 7. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids entre 37.5% et 38.5% d'or, entre 0% et 5% de palladium, entre 4% et 12% d'argent, entre 45% et 51% de cuivre et entre 3% et 5% de gallium.
8. Alliage d'or selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids 2% de palladium.
- 30 9. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en poids maximum 0,05% d'un élément choisi parmi l'iridium, le rhénium et le ruthénium.
10. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est dépourvu de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse.
- 35 11. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** a dans l'espace colorimétrique CIELAB une valeur a* comprise entre 1 et 8 et une valeur b* comprise entre 12 et 18.
12. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** a dans l'espace colorimétrique CIELAB une valeur a* comprise entre 5.5 et 7.5 et une valeur b* comprise entre 14 et 16.
- 40 13. Alliage d'or selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** a une dureté HV1 comprise entre 125 et 180 et, de préférence, entre 130 et 180.
- 45 14. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie réalisée dans l'alliage d'or selon l'une des revendications précédentes.
- 50
- 55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 19 3469

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	BE 436 287 A (W.C.HERAEUS GMBH - GERMANY) 31 octobre 1939 (1939-10-31) * page 2, ligne 3 - ligne 28 * * page 3; exemple 3 * * page 4; exemple c) *	1-14	INV. C22C5/02 C22C9/00
A	EP 1 650 316 A1 (METALOR TECHNOLOGIES SA [CH]) 26 avril 2006 (2006-04-26) * ligne 40, alinéa 0007 - ligne 45 * * revendication 8 *	1-14	
A	WO 2015/193659 A2 (ALLIED GOLD LTD [GB]) 23 décembre 2015 (2015-12-23) * revendication 9 * * exemple 9R1; tableau 3 *	1-13	
A	US 3 136 633 A (BERRY ROY D) 9 juin 1964 (1964-06-09) * le document en entier *	1-13	
A	CH 709 923 A2 (NIVAROX SA [CH]) 29 janvier 2016 (2016-01-29) * le document en entier *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C
A	EP 3 165 621 A1 (NIVAROX-FAR S A [CH]) 10 mai 2017 (2017-05-10) * le document en entier *	1-13	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 31 octobre 2019	Examineur Gavriliu, Alexandru
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 19 19 3469

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.

31-10-2019

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 436287 A	31-10-1939	AUCUN	
EP 1650316 A1	26-04-2006	EP 1650316 A1 EP 1815031 A1 WO 2006042846 A1	26-04-2006 08-08-2007 27-04-2006
WO 2015193659 A2	23-12-2015	AUCUN	
US 3136633 A	09-06-1964	BE 621400 A CH 412347 A DE 1287911 B GB 936264 A SE 304901 B US 3136633 A	31-10-2019 30-04-1966 31-10-2019 11-09-1963 07-10-1968 09-06-1964
CH 709923 A2	29-01-2016	AUCUN	
EP 3165621 A1	10-05-2017	CN 106676368 A EP 3165621 A1 EP 3165622 A1 JP 6263245 B2 JP 2017089002 A US 2017128992 A1	17-05-2017 10-05-2017 10-05-2017 17-01-2018 25-05-2017 11-05-2017

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