

(19)



(11)

EP 4 198 153 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.06.2023 Bulletin 2023/25

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22B 7/00 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01) C22B 11/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **22214273.9**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C22B 7/007; C22B 3/08; C22B 11/042;
C22B 23/043; C22B 23/0461

(22) Date de dépôt: **16.12.2022**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(30) Priorité: **17.12.2021 FR 2113891**

(71) Demandeurs:
• **Commissariat à l'énergie atomique**
et aux énergies alternatives
75015 Paris (FR)
• **Centre National de la Recherche Scientifique**
75016 Paris (FR)
• **UNIVERSITE DE MONTPELLIER**
34090 Montpellier (FR)
• **Ecole Nationale Supérieure de Chimie de**
Montpellier
34090 Montpellier (FR)

• **Sovamep Societe de Valorisation**
des Metaux et Metaux Precieux
31600 Muret (FR)

(72) Inventeurs:
• **BOURGEOIS, Damien**
30390 ARAMON (FR)
• **MEYER, Daniel**
30150 SAINT GENIES DE COMOLAS (FR)
• **LAUTRU, Joseph**
30200 CHUSCLAN (FR)
• **SCALISI, Nathalie**
30200 SABRAN (FR)
• **DELAGE, Vincent**
31700 MONDONVILLE (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Nony**
11 rue Saint-Georges
75009 Paris (FR)

(54) **PROCÉDÉ UTILE POUR SOLUBILISER SÉLECTIVEMENT UNE COUCHE À BASE DE NICKEL D'UN EMPILEMENT MULTICOUCHE**

(57) La présente invention vise à titre principal un procédé utile pour solubiliser sélectivement une couche à base de nickel (35) d'un empilement multicouche (5) disposé en surface d'un support inerte plan (15), ledit empilement comportant outre ladite couche à base de

nickel (35), au moins une couche à base de cuivre (25), et son utilisation pour récupérer le métal noble d'une couche de placage (46) disposée en surface de la couche à base de nickel (36) d'un empilement multicouche plaqué (6) disposé en surface d'un support inerte plan (16).

EP 4 198 153 A1

Description**Domaine technique**

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine du recyclage, en particulier de la récupération de couches de placage de métaux nobles, notamment de l'or par exemple présent dans une carte à puce. Plus précisément, elle concerne un procédé utile pour solubiliser sélectivement la couche à base de nickel d'un empilement multicouche et un procédé pour récupérer le métal noble d'une couche de placage d'un empilement multicouche.

10 **Technique antérieure**

[0002] De nombreux objets manufacturés sont recouverts d'une fine couche de métal noble, généralement dénommée placage, afin d'améliorer leurs propriétés, notamment leur aspect, leurs propriétés de conduction, leur tenue mécanique, etc... La plupart du temps, le métal noble utilisé est de l'or, ou un alliage à base d'or, de l'argent, ou un alliage à base
15 d'argent, ou encore d'autres métaux nobles comme le palladium, le platine, ou le rhodium, éventuellement sous forme d'alliages.

[0003] En raison de la grande valeur de ces métaux nobles, leur récupération est généralement recherchée afin de les ré-utiliser dans le processus de fabrication d'objets neufs.

[0004] Par analogie, la récupération de métaux nobles à partir de minerais est largement documentée. Elle est généralement effectuée à échelle industrielle sur de très grandes quantités de minerais dans lesquels les métaux nobles sont contenus en faible quantité, classiquement de l'ordre de quelques grammes d'or par tonne de minerai. Ainsi, il est connu de récupérer le métal noble en broyant finement les minerais afin de libérer le métal emprisonné dans une gangue, puis en obtenant la dissolution du métal à l'aide d'un réactif généralement oxydant. Dans le cas de l'or, des réactifs hautement toxiques comme les cyanures ou hautement corrosifs comme le chlore en milieu acide sont utilisés. Or, ces
20 réactifs posent d'importants problèmes environnementaux, qui en outre empêchent le développement de nouvelles unités de récupération des métaux nobles dans les pays occidentaux comme la France.

[0005] Par ailleurs, ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre pour le traitement plus spécifique des déchets industriels. En effet, d'autres métaux tels que le fer, cuivre, zinc, nickel, aluminium, cobalt, ou alliages comme par exemple le laiton sont présents dans la plupart des déchets industriels, et sont également attaqués par le réactif, souvent
25 en premier lieu. Ceci a pour effet de conduire à une consommation excessive de réactifs et de complexifier le processus.

[0006] Par exemple, il a été développé des techniques hydrométallurgiques pour récupérer le métal noble à partir de faibles quantités de déchets. Ces techniques proposent la mise en solution des métaux nobles, afin de les récupérer ensuite de manière sélective. Elles reposent le plus souvent sur une première étape de dissolution totale des métaux de base, c'est-à-dire distincts des métaux nobles, tels que le fer, le cuivre, ou le zinc, puis une étape ultérieure de mise
30 en solution des métaux nobles.

[0007] Il est également connu que les déchets riches en or et les déchets tels que les fusibles, notamment à base de cuivre, peuvent être traités de manière efficace par pyrométallurgie. Cependant, cette technique est incompatible avec certains alliages tels que le kovar ou le zamak, ou avec certains supports. Par exemple, des supports organiques génèrent des dioxines lors de la pyrolyse ou de la combustion, tandis que des supports inorganiques génèrent des résidus inexploitable.
35

[0008] Ainsi, à la connaissance des inventeurs, aucun procédé efficace ne fait consensus pour les déchets industriels, et ce malgré une teneur massique en métal noble souvent bien supérieure à celle d'un minerai, allant jusqu'à quelques kg de métal noble par tonne de déchet. En conséquence, de nombreux déchets ne sont pas traités, et les métaux nobles qu'ils renferment sont perdus.

[0009] Malgré de nombreuses alternatives étudiées, peu d'entre elles permettent un rendement de récupération des métaux nobles à partir de déchets industriels satisfaisant au regard de la quantité et du coût des réactifs utilisés.

[0010] Comme précisé ci-dessus, l'invention s'intéresse tout particulièrement à la récupération des métaux nobles présents dans des couches de placage à l'image de celles figurant notamment sur les cartes à puce.

[0011] Généralement, ces objets manufacturés comportent une couche de placage à base de métal noble déposée en surface d'une couche annexe métallique ou le plus souvent un empilement de plusieurs couches de métaux distincts d'un métal noble, par exemple le fer, le nickel et le cuivre, qui peuvent être dénommés métaux de base. Par exemple, les puces telles que mises en œuvre dans les cartes à puce sont généralement formées d'un empilement de plusieurs couches métalliques, avec en général la couche supérieure étant en métal noble, déposé sur une couche de nickel elle-même déposée sur le support, généralement formé de cuivre.
45

[0012] Parmi les approches connues pour récupérer le métal noble d'un placage, certaines proposent de récupérer le métal noble en procédant à la dissolution de la couche ou de l'ensemble des couches à base de métaux de base associés. Ainsi, Gontijo *et al.* [1] décrit un procédé de récupération de l'or présent sur des broches de connexion par dissolution successive de tous les métaux présents dans les couches sous-jacentes, pour obtenir au final plusieurs
50

solutions respectives de l'ensemble des métaux de base à l'état de solutés et l'or à l'état solide.

[0013] Or, il serait également bénéfique lors d'une telle opération de pouvoir récupérer également certains de ces métaux de base, également coûteux, à l'état non solubilisé à l'image par exemple du cuivre. Dans cet objectif, le document WO 2020/245736 décrit un procédé basé sur une électrodissolution du nickel afin de récupérer sélectivement le métal du placage et le métal de base pouvant être à base de cuivre. Cependant, ce procédé nécessite une installation spécifique, difficile à maîtriser car les pièces à traiter doivent être placées dans un panier conducteur relié à l'anode d'un générateur. En outre, des pièces sur support non conducteur tel qu'un support plastique ne peuvent pas être traitées par cette méthode.

[0014] Par conséquent, il existe un besoin pour un procédé simple de mise en œuvre et non limité en terme de nature de support, permettant de solubiliser sélectivement un métal de base, notamment le nickel, lorsqu'une couche de celui-ci est mise en œuvre sous une forme associée à une couche de cuivre, de manière à permettre la préservation d'une quantité importante de ce cuivre sous une forme non solubilisée.

[0015] Il existe également un besoin de pouvoir tirer profit de ce procédé à des fins de récupération des métaux nobles présents dans les placages combinés à des couches juxtaposées de nickel et de cuivre.

Exposé de l'invention

[0016] Ainsi, la présente invention concerne un procédé utile pour solubiliser sélectivement une couche à base de nickel d'un empilement multicouche disposé en surface d'un support inerte plan, ledit empilement comportant outre ladite couche à base de nickel, au moins une couche à base de cuivre dont une face est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche à base de nickel et étant au moins en partie intercalée entre ledit support inerte et ladite couche à base de nickel, caractérisé en ce que ledit procédé comprend la mise en contact d'au moins ladite couche à base de nickel et de préférence ledit empilement multicouche avec une solution de traitement aqueuse comprenant au moins 10% en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total et au moins de 2 % à 6 % en poids d'agent oxydant par rapport à son poids total, pour solubiliser sélectivement du nickel de ladite couche à base de nickel et préserver du cuivre solidaire dudit support inerte et le cas échéant récupérer à l'issue de ladite solubilisation, ledit support doté de cuivre.

[0017] Comme exemplifié ci-après, le procédé de l'invention permet de solubiliser au moins 50% en poids du nickel de la couche à base de nickel et préserver au moins 70 % en poids du cuivre de la couche à base cuivre.

[0018] L'invention vise en outre l'utilisation d'un procédé selon l'invention pour récupérer le métal noble d'une couche de placage disposée en surface de la couche à base de nickel d'un empilement multicouche plaqué disposé en surface d'un support inerte plan.

[0019] L'invention vise également un procédé pour récupérer le métal noble d'une couche de placage d'un empilement multicouche plaqué disposé en surface d'un support inerte plan, ledit empilement comportant outre ladite couche de placage, au moins une couche à base de nickel dont une face est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche de placage et au moins une couche à base de cuivre dont une face est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche à base de nickel et étant au moins en partie intercalée entre ledit support inerte et ladite couche à base de nickel caractérisé en ce que ledit procédé comprend au moins les étapes consistant à

i) Mettre en contact au moins ladite couche à base de nickel dudit empilement multicouche plaqué et en particulier ledit empilement multicouche plaqué avec une solution de traitement aqueuse comprenant au moins 10% en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total et au moins de 2 % à 6 % en poids d'agent oxydant par rapport à son poids total pour solubiliser sélectivement une quantité efficace de nickel de ladite couche à base de nickel et préserver du cuivre solidaire dudit support inerte et

ii) récupérer à partir de ladite solution de traitement ledit métal noble désolidarisé dudit empilement et le cas échéant, isoler ledit support doté de cuivre.

[0020] Selon un mode de réalisation avantageux, la couche de placage comprend plus de 75 %, notamment plus de 95 % en poids d'un métal noble choisi parmi l'or, l'argent, le platine, le rhodium et le palladium, de préférence parmi l'or, l'argent et le palladium, et plus préférentiellement d'or, sous forme pure ou d'alliage.

[0021] En particulier, la couche de placage considérée selon l'invention figure en surface d'un empilement multicouche plaqué de carte à puce, par exemple de carte bancaire, de circuit imprimé ou de connecteur plan utilisé dans les cartes électroniques.

[0022] Comme illustré dans les exemples qui suivent, un tel procédé s'avère particulièrement avantageux pour séparer la couche de placage et récupérer le support doté de cuivre.

[0023] De plus, le procédé et l'utilisation selon l'invention peuvent avantageusement être mis en œuvre quelle que soit la nature du support plan, sous réserve que celui soit inerte.

[0024] D'autres caractéristiques, variantes et avantages des objets de l'invention, ressortiront mieux à la lecture de la description, des exemples et figures qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

[0025] Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

[0026] Par soucis de clarté des dessins, les proportions des différents éléments constitutifs des empilements multicouches ne sont pas représentées à l'échelle.

Brève description des dessins

[0027]

[Fig 1] illustre de manière schématique une vue latérale d'un premier exemple d'empilement multicouche (5) pouvant être mis en œuvre dans le procédé selon l'invention.

[Fig 2] illustre de manière schématique une vue latérale d'un second exemple d'empilement multicouche (6) pouvant être mis en œuvre dans les procédés ou l'utilisation selon l'invention.

Description détaillée

Empilement multicouche

[0028] Au sens de l'invention, une première face est dite « en contact avec tout ou partie » d'une seconde face lorsque au moins une partie de la surface de la première face touche au moins une partie de la surface de la seconde face.

[0029] L'empilement multicouche est disposé en surface du support inerte plan. Il comporte des couches solidaires entre elles et est solidaire du support inerte plan.

[0030] Dans un empilement multicouche selon l'invention, la couche à base de nickel est notamment en contact avec la couche à base de cuivre.

[0031] Pour ce qui est de la couche à base de cuivre, elle est au moins en partie intercalée entre la couche à base de nickel et le support inerte. Elle peut être en contact ou non avec support inerte. De préférence, une face de ladite couche à base de cuivre est en contact avec tout ou partie d'une face dudit support inerte.

[0032] Par support plan, on entend que le support comporte au moins une face plane en contact avec l'empilement multicouche, de préférence avec la couche de cuivre. En particulier, le support comporte au moins deux faces planes sensiblement parallèles entre elles. De préférence, la face plane en contact avec l'empilement est la face du support multicouche de plus grande aire.

[0033] De préférence, l'empilement multicouche possède une géométrie plane. En particulier, les couches s'étendent sur la face plane du support ou de la couche adjacente par leurs faces longitudinales. De préférence, toutes les couches d'un empilement multicouche de géométrie plane comportent des faces longitudinales planes. En particulier, toutes les couches de l'empilement multicouche comportent deux faces longitudinales planes sensiblement parallèles à la face plane du support en contact avec l'empilement multicouche.

[0034] En particulier, les faces longitudinales des couches de l'empilement multicouche et du support inerte peuvent présenter une surface d'au moins 5 mm², en particulier d'au moins 20 mm², voire d'au moins 70 mm².

[0035] Les faces longitudinales d'une couche peuvent être reliées entre elles par au moins des faces latérales. Les faces latérales de toutes les couches de l'empilement multicouche peuvent être alignées.

[0036] La couche à base de nickel peut être mise en contact avec la solution de traitement en au moins une surface d'une de ses faces. En particulier, au moins une surface des faces latérales peut être mise en contact avec la solution de traitement, et de préférence constitue le point de contact de la solution de traitement avec la couche à base de nickel.

[0037] En particulier, au moins une, et de préférence toutes les faces latérales d'un empilement multicouche peuvent être visualisées. De préférence, la face latérale de la couche de nickel peut être visualisée. Lorsque toutes les faces latérales peuvent être visualisées, il est notamment possible de visualiser la superposition des différentes couches constituant l'empilement multicouche. De préférence, les faces latérales de la couche à base de nickel, et plus préférentiellement les faces latérales de toutes les couches de l'empilement multicouche, ne sont pas revêtues d'un autre matériau solide.

[0038] En particulier, l'empilement multicouche solidaire du support comporte une succession de couches superposées et jointives les unes aux autres dans l'ordre suivant : le support inerte, la couche à base de cuivre et la couche à base de nickel.

[0039] Un exemple d'empilement multicouche 5 pouvant être mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, est représenté en figure 1 et comporte une couche à base de nickel 35 et une couche à base de cuivre 25 solidaire d'un support inerte plan 15, le support inerte plan 15 comportant une face 45 plane en contact avec une face de la couche de cuivre 25, et la couche à base de nickel 35 comportant une face latérale 55 pouvant être mise en contact avec la solution de traitement.

[0040] Selon un mode de réalisation particulier, l'empilement multicouche est un empilement multicouche plaqué

comprenant en outre une couche de placage. Comme sa qualification l'indique, la couche de placage est la couche de surface de l'empilement. La couche de placage est en particulier disposée en surface de la couche à base de nickel.

[0041] Dans un empilement multicouche plaqué, une face de la couche à base de nickel est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche de placage. De préférence, la couche de nickel d'un empilement multicouche plaqué est au moins en partie intercalée entre la couche de placage et la couche de cuivre.

[0042] En particulier, l'empilement multicouche plaqué solidaire du support comporte une succession de couches superposées et jointives les unes aux autres organisée dans l'ordre suivant : le support inerte, la couche à base de cuivre, la couche à base de nickel, et la couche de placage.

[0043] Un exemple d'empilement multicouche plaqué 6 pouvant être mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est représenté en figure 2, comportant une couche de placage 46, une couche de nickel 36 et une couche de cuivre 26 solidaire d'un support inerte 16, le support inerte 16 comportant une face 46 plane en contact avec une face de la couche de cuivre 26, et la couche à base de nickel 36 comportant une face latérale 56 pouvant être mise en contact avec la solution de traitement.

[0044] L'empilement multicouche, en particulier l'empilement multicouche plaqué, possède notamment une architecture classique des empilements considérés pour les puces.

[0045] Au sens de l'invention, une couche « à base » d'un métal est une couche comprenant au moins 50 % en poids dudit métal, en particulier au moins 80 % en poids, plus particulièrement au moins 95 % en poids dudit métal, par rapport au poids de ladite couche, voire consistant en ledit métal.

[0046] Au sens de l'invention, une « couche de cuivre » ou une « couche de nickel » correspondent respectivement à une couche à base de cuivre ou une couche à base de nickel.

[0047] Par exemple, une couche à base de nickel comprend pour plus de 50 % en poids de nickel, en particulier pour plus de 80 % en poids, et avantageusement consiste en nickel. De préférence, la couche de nickel comprend moins de 5 % en poids de fer par rapport à son poids total, et plus préférentiellement est dénuée d'un alliage de nickel et de fer. L'épaisseur de la couche de base de nickel peut aller de 0,1 μm à 100 μm , de préférence de 1 μm à 10 μm .

[0048] Une couche à base de cuivre peut comprendre pour plus de 60 % en poids de cuivre, en particulier pour plus de 80% en poids, et avantageusement consiste en cuivre. La couche à base de cuivre peut comprendre un alliage de type laiton. L'épaisseur de la couche à base de cuivre peut aller de 100 μm à 10 mm, de préférence de 100 μm à 1 mm.

[0049] En ce qui concerne la couche de placage, elle est à base d'un métal noble, en particulier d'un métal précieux. Elle peut comprendre un métal noble choisi parmi l'or, le platine, le rhodium, le palladium, et l'argent. En particulier, elle comprend plus de 70 %, notamment plus de 80 % en poids d'un métal noble choisi parmi l'or, l'argent, et le palladium, de préférence parmi l'or et le palladium, sous forme pure ou d'alliage. De préférence, la couche de placage comprend de l'or ou un alliage à base d'or, en particulier comprend pour plus de 90%, plus particulièrement pour plus de 95%, voire pour plus de 99%, en poids d'or, et plus préférentiellement est constituée d'or. Comme exemples d'alliages à base d'or, on peut citer les alliages d'or contenant 0,1 à 3% de cobalt ou de nickel. Comme exemple d'alliage à base de palladium, on peut citer l'alliage palladium-nickel à 20% de nickel.

[0050] En particulier, l'empilement multicouche est dénué d'une couche à base de fer ou d'aluminium, ou d'une couche à base d'un alliage de fer ou d'aluminium.

Support inerte

[0051] Par « support inerte », on entend que le support est inerte dans la solution de traitement, c'est-à-dire qu'il ne réagit pas dans la solution de traitement.

[0052] Le support peut être en matière plastique ou en bois, de préférence en matière plastique. Parmi les matières plastiques peuvent être cités les polymères organiques dont les résines.

[0053] De préférence, il comprend pour plus de 60%, en particulier pour plus de 75%, voire pour plus de 90%, en poids de polymère organique, voire est constitué de polymère organique. Il peut notamment s'agir d'un polymère organique choisi parmi le PVC, le polypropylène, le polyéthylène, les résines époxy et leurs mélanges, en particulier de polyéthylène. Des charges inorganiques peuvent être incorporées dans le polymère, notamment afin d'en modifier les propriétés physiques, thermiques et mécaniques. Comme charge inorganique, on peut citer les fibres de verre, le graphite et le carbonate de calcium. Le support polymère peut être souple ou rigide.

Solution de traitement

[0054] La solution de traitement est aqueuse et comprend au moins 10 % en poids d'acide sulfurique par rapport au poids total de la solution et au moins de 2 % à 6 % en poids d'agent oxydant par rapport au poids total de la solution.

[0055] La solution de traitement peut comprendre au moins 20 %, de préférence de 20 % à 30 %, et plus préférentiellement de 23 % à 27 % en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total. La concentration en acide sulfurique peut être bien entendu ajustée en fonction de l'empilement multicouche et de la cinétique de dissolution souhaitée. Par

exemple en cas de concentration trop élevée, la réaction peut être violente ce qui n'est pas souhaité, tandis que si la concentration est trop faible, la réaction peut être trop lente.

[0056] En particulier, l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxygène, un peracide, notamment l'acide peracétique, un persulfate, notamment le persulfate d'ammonium, un permanganate, notamment du manganèse oxydé, un sel de potassium, notamment l'oxone, et leurs mélanges, en particulier parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxygène, un peracide, notamment l'acide peracétique, un persulfate, notamment le persulfate d'ammonium, et leurs mélanges. Le dioxygène peut être introduit dans la solution aqueuse par bullage, notamment en continu pendant la mise en contact.

[0057] De préférence, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

[0058] La solution de traitement peut comprendre au plus 4 %, de préférence de 2 % à 4 %, et plus préférentiellement de 2,5 % à 3,5 % en poids d'agent oxydant, notamment de peroxyde d'hydrogène, par rapport à son poids total.

[0059] La solution de traitement peut comprendre en outre au moins un acide additionnel choisi parmi les acides minéraux distincts de l'acide sulfurique, les acides oxydants et leurs mélanges à une concentration inférieure ou égale à 20% en poids, en particulier inférieure ou égale à 10 % en poids, voire inférieure ou égale à 5% en poids par rapport au poids total de la solution. De préférence, l'acide additionnel peut être choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique et leurs mélanges. En particulier, la solution de traitement comprend moins de 1% en poids d'acide additionnel par rapport au poids total de la solution.

[0060] Avantageusement, la solution traitement comprend moins de 5% en poids d'acide chlorhydrique, de préférence moins de 1 % en poids, par rapport au poids total de la solution traitement, voire est dénuée d'acide chlorhydrique.

[0061] En particulier, la solution de traitement comprend moins de 2% en poids, en particulier moins de 0,5% en poids de thiosulfate par rapport au poids total de la solution de traitement, voire est dénuée de thiosulfate, notamment de thiosulfate de sodium.

[0062] Selon un mode de réalisation préféré, la solution de traitement est une solution aqueuse comprenant de 23 % à 27 % en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total et de 2,5 % à 3,5 % en poids de peroxyde d'hydrogène par rapport à son poids total.

Etape de mise en contact

[0063] Selon une variante avantageuse, le procédé selon l'invention consiste en une unique étape de traitement à savoir l'étape de mise en contact définie selon l'invention. En d'autres termes, l'empilement multicouche n'a pas subi de traitement chimique préalable dédié à impacter son intégrité comme par exemple une mise en contact avec un autre acide, en milieu oxydant ou non, par exemple l'acide chlorhydrique. En particulier, l'empilement multicouche n'a pas subi de traitement mécanique préalable dédié à impacter son intégrité comme par exemple un broyage.

[0064] La mise en contact requise selon l'invention vise à établir un contact entre la solution de traitement et le nickel dudit empilement en vue de solubiliser ce dernier.

[0065] Pour ce faire, la solution de traitement est mise en contact avec au moins une face latérale de la couche de nickel.

[0066] La mise en contact peut être réalisée par immersion de l'empilement multicouche dans la solution de traitement, ou par pulvérisation en continu de la solution de traitement sur l'empilement multicouche.

[0067] De préférence, la mise en contact est réalisée par immersion de l'empilement multicouche voire de l'ensemble empilement et support dans ladite solution de traitement. La concentration massique de l'ensemble empilement et support dans la solution de traitement peut être d'au moins 50 g/L, de préférence d'au moins 100 g/L, voire de 150 g/L à 250 g/L, par rapport au volume total de la solution de traitement.

[0068] Au contact de la solution de traitement, il est constaté au niveau de l'empilement multicouche, une altération de sa couche à base de nickel due à la solubilisation progressive du nickel la constituant.

[0069] Lorsque l'empilement multicouche comporte une couche de placage, ce phénomène de solubilisation initie alors un phénomène de désolidarisation du placage superposé à cette couche de nickel. Il se délamine. Lorsque cette réaction est effectuée via l'immersion de tout ou partie de l'empilement dans la solution de traitement, le phénomène de délamination se matérialise par l'apparition généralement de paillettes du métal noble délaminé en dispersion dans la solution de traitement. Ces paillettes sont alors facilement isolables notamment par filtration. En particulier, le métal noble désolidarisé de l'empilement se présente sous la forme de paillettes.

[0070] Il est également constaté au niveau de l'empilement multicouche, comme illustré en exemples, que le cuivre reste visible en surface du support. Ainsi, du cuivre de ladite couche de cuivre reste solidaire dudit support inerte. En particulier, la majorité du cuivre n'est pas dissout par mise en contact avec la solution.

[0071] La mise en contact est avantageusement efficace pour solubiliser au moins 50% en poids du nickel de la couche à base de nickel et préserver au moins 70 % en poids du cuivre de la couche à base cuivre. De préférence, elle est efficace pour solubiliser au moins 60% en poids du nickel de la couche à base de nickel et préserver au moins 80 % en poids du cuivre de la couche à base cuivre.

[0072] La mise en contact peut être réalisée à une température allant de 10°C à 60°C, de préférence de 15 °C à 40

°C, et plus préférentiellement de 15°C à 30°C. Elle peut être réalisée pendant une durée d'au moins 1 h, de préférence d'au moins 4 h, voire allant de 18h à 72 h. La température et la durée de la mise en contact peuvent avantageusement être ajustées pour contrôler la cinétique de dissolution et la proportion de nickel dissout lors de cette étape de mise en contact.

5 [0073] Selon un mode de réalisation particulier, tout ou partie de l'agent oxydant de la solution de traitement peut être ajouté progressivement, par portions ou en continu, notamment goutte à goutte, au cours de la réaction avec l'empilement multicouche.

Etape de récupération

10 [0074] Après l'étape de mise en contact de l'empilement multicouche avec la solution de traitement, le support sur lequel demeure du cuivre est récupéré.

[0075] De préférence, le support doté de cuivre récupéré comprend moins de 40 % en poids de nickel, de préférence moins de 20 % en poids, voire est dénué de nickel.

15 [0076] Le cuivre peut être récupéré du support doté de cuivre.

[0077] Pour ce qui est du métal noble désolidarisé d'un empilement multicouche comportant une couche de placage, il est récupéré à partir de la solution de traitement. Il peut être récupéré par séparation solide - liquide, par exemple par filtration, décantation, centrifugation. De préférence, le métal noble désolidarisé de l'empilement est récupéré par filtration de ladite solution de traitement.

20 [0078] Le solide récupéré par séparation solide - liquide comprend avantageusement au moins 10% en poids du métal noble, de préférence au moins 40 % en poids, voire au moins 50 % en poids par rapport au poids du solide récupéré.

[0079] Le solide récupéré peut également comprendre du cuivre. En particulier, il comprend moins de 50 % en poids, de préférence moins de 20 % en poids de cuivre par rapport au poids du solide récupéré.

25 [0080] Avantageusement, le solide récupéré se présente sous forme de paillettes de métal noble, ou de feuilles de métal noble, de préférence sous forme de paillettes de métal noble, avec le métal noble étant pur à au moins 50 % voire au moins 90 %.

[0081] Avantageusement, le solide récupéré peut être directement utilisé comme matière première secondaire dans les procédés existants, notamment sans traitement consécutif. En particulier, il peut être procédé à son raffinage. Par exemple, il peut être directement utilisé pour procéder à son affinage et puis le mettre sous forme de lingot de métal noble. Par exemple, lorsqu'il s'agit d'une couche de placage en or, les paillettes récupérées peuvent directement subir un affinage et être mises sous la forme d'un lingot d'or.

Exemple

35 [0082] Les modules issus de l'industrie électronique mis en œuvre dans les exemples ci-après sont formés des couches successives suivantes :

- support en matière plastique en polyéthylène d'épaisseur 0,2 mm ;
- couche de cuivre d'épaisseur 100 µm comprenant au moins 95% en poids de cuivre ;
- 40 - couche de nickel d'épaisseur 6 µm comprenant au moins 95% en poids de nickel ;
- couche d'or d'épaisseur 1 µm comprenant au moins 95% en poids d'or.

Récupération de l'or d'une couche de placage selon l'invention.

45 [0083] 13 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 96 % en poids et 5 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30 % en poids sont successivement ajoutés dans 20 mL d'eau déminéralisée. De l'eau déminéralisée est ensuite ajoutée au mélange pour obtenir 50 mL d'une solution d'acide sulfurique à 25% en poids et de peroxyde d'hydrogène à 3% en poids. Cette solution est introduite dans un bécher contenant 10 g de modules issus de l'industrie électronique tels que détaillés ci-dessus. La délamination de l'or est constatée visuellement au cours du temps. Il est

50 procédé à des prélèvements de la solution constituant le bain de traitement après 4h et 48h d'immersion, à la caractérisation visuelle de ces prélèvements et du module traité, et à l'analyse par microscopie électronique à balayage en mode dispersion des rayons X (MEB-EDX) du solide récupéré par filtration du prélèvement.

[0084] Le tableau 1 ci-après rend compte des résultats obtenus.

55

[Tableau 1]

	4h d'immersion	48h d'immersion
5 Observation visuelle	L'essentiel de l'or est présent sous forme de paillettes à la surface du bain de traitement	
10 Caractérisation du prélèvement du bain de traitement	- 62% du nickel et 16% du cuivre initialement présents sur les modules sont dissous dans la solution - l'or n'est pas détecté	- la totalité du nickel et seulement 17% du cuivre sont dissous dans la solution - l'or n'est pas détecté
15 Caractérisation du matériau solide récupéré par filtration		Il est formé d'or pur à environ 50% en poids, en mélange avec du cuivre
Caractérisation visuelle du support	Présence du cuivre sur le support	Présence du cuivre sur le support confirmée par MEB-EDX

Liste des documents cités

[0085]

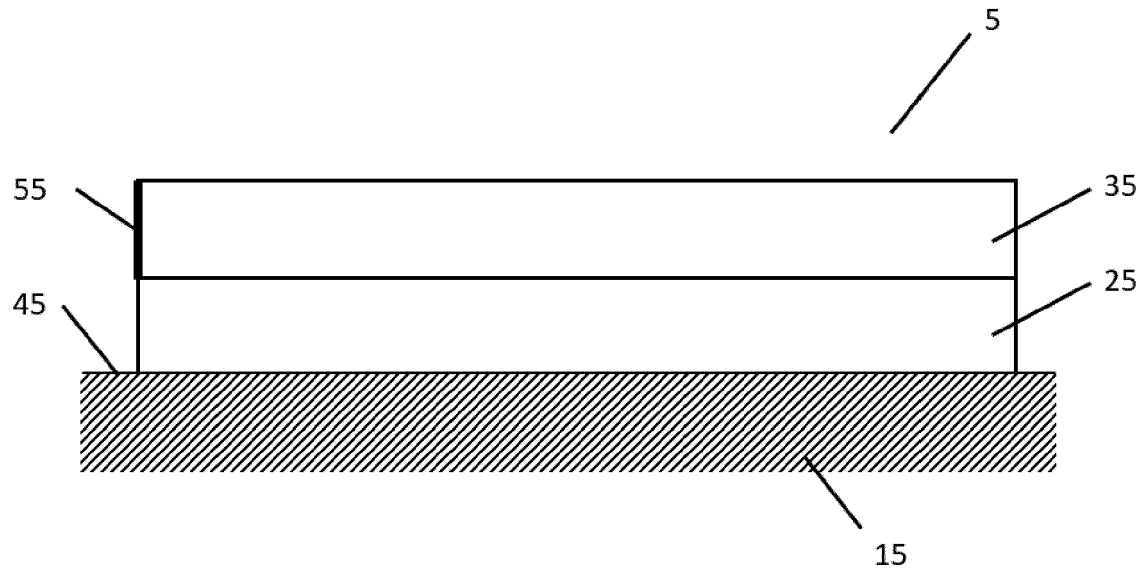
[1] Gontijo *et al.*, Hydrometallurgy 196 (2020) 105432.

Revendications

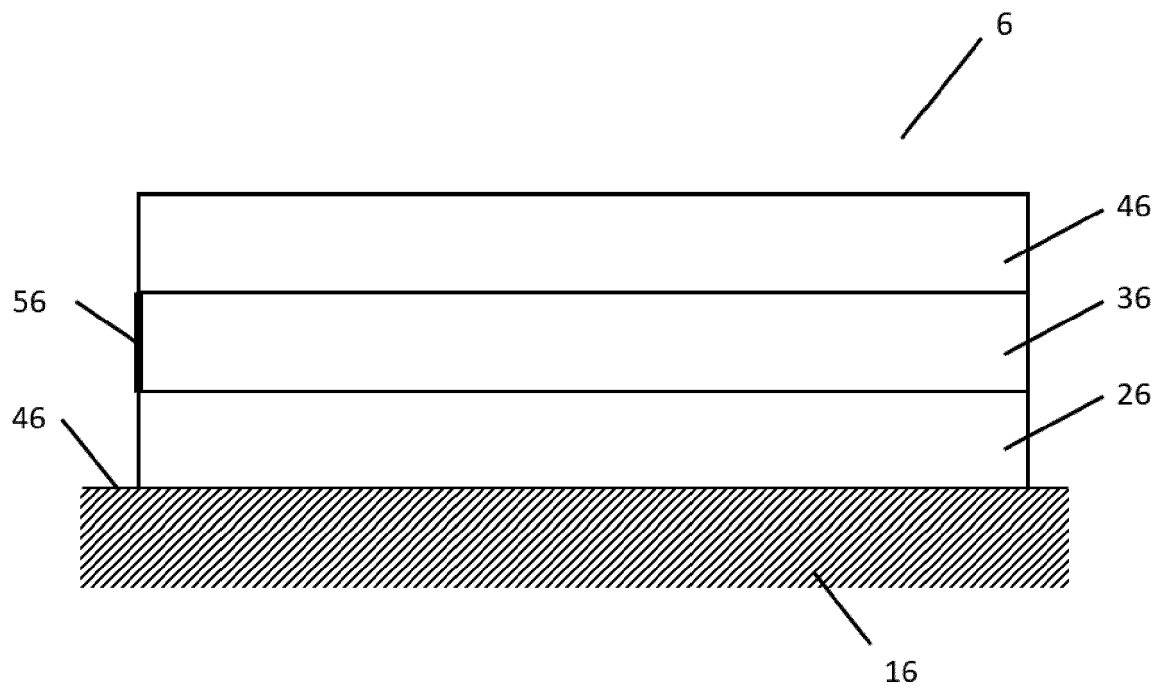
1. Procédé utile pour solubiliser sélectivement une couche à base de nickel (35) d'un empilement multicouche (5) disposé en surface d'un support inerte plan (15), ledit empilement comportant outre ladite couche à base de nickel (35), au moins une couche à base de cuivre (25) dont une face est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche à base de nickel (35) et étant au moins en partie intercalée entre ledit support inerte (15) et ladite couche à base de nickel (35), **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend la mise en contact d'au moins ladite couche à base de nickel (35) et de préférence ledit empilement multicouche (5) avec une solution de traitement aqueuse comprenant au moins 10 % en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total et au moins de 2 % à 6 % en poids d'agent oxydant par rapport à son poids total, pour solubiliser sélectivement du nickel de ladite couche à base de nickel et préserver du cuivre solidaire dudit support inerte (15) et le cas échéant récupérer à l'issue de ladite solubilisation, ledit support doté de cuivre.
2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel la mise en contact est efficace pour solubiliser au moins 50% en poids du nickel de la couche à base de nickel et préserver au moins 70 % en poids du cuivre de la couche à base cuivre.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la mise en contact est réalisée à une température allant de 10°C à 60°C, de préférence de 15 °C à 40 °C, et plus préférentiellement de 15°C à 30°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact est réalisée pendant une durée d'au moins 1 h, de préférence d'au moins 4 h, voire allant de 18h à 72 h.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxygène, un peracide, notamment l'acide peracétique, un persulfate, notamment le persulfate d'ammonium, et leurs mélanges, de préférence est le peroxyde d'hydrogène.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ladite solution de traitement comprend au moins 20 %, de préférence de 20 % à 30 %, et plus préférentiellement de 23 % à 27 % en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ladite solution de traitement comprend au plus 4 %, de préférence de 2 % à 4 %, et plus préférentiellement de 2,5 % à 3,5 % en poids d'agent oxydant, notamment de peroxyde d'hydrogène, par rapport à son poids total.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la mise en contact est réalisée par immersion de l'empilement voire de l'ensemble empilement et support dans ladite solution de traitement.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une face de ladite couche à base de cuivre est en contact avec tout ou partie d'une face (45) dudit support inerte.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit support est en matière plastique ou en bois, de préférence en matière plastique.
- 10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit empilement comprend en outre une couche de placage disposée en surface de la couche à base de nickel, comprenant plus de 75 %, notamment plus de 95 % en poids d'un métal noble choisi parmi l'or, l'argent, le platine, le rhodium et le palladium, de préférence parmi l'or, l'argent et le palladium, et plus préférentiellement d'or, sous forme pure ou d'alliage.
- 15 12. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour récupérer le métal noble d'une couche de placage (46) disposée en surface de la couche à base de nickel (36) d'un empilement multicouche plaqué (6) disposé en surface d'un support inerte plan (16).
- 20 13. Utilisation selon la revendication précédente dans laquelle ladite couche de placage comprend plus de 75 %, notamment plus de 95 % en poids d'un métal noble choisi parmi l'or, l'argent, le platine, le rhodium et le palladium, de préférence parmi l'or, l'argent et le palladium, et plus préférentiellement d'or, sous forme pure ou d'alliage.
- 25 14. Utilisation selon la revendication 12 ou 13 dans laquelle ladite couche de placage figure en surface d'un empilement multicouche plaqué de carte à puce, par exemple de carte bancaire, de circuit imprimé ou de connecteur plan utilisé dans les cartes électroniques.
- 30 15. Procédé pour récupérer le métal noble d'une couche de placage (46) d'un empilement multicouche plaqué (6) disposé en surface d'un support inerte plan (16), ledit empilement comportant outre ladite couche de placage, au moins une couche à base de nickel (36) dont une face est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche de placage et au moins une couche à base de cuivre (26) dont une face est en contact avec tout ou partie d'une face de ladite couche à base de nickel et étant au moins en partie intercalée entre ledit support inerte (16) et ladite couche à base de nickel (36) **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend au moins les étapes consistant à
 - 35 i) Mettre en contact au moins ladite couche à base de nickel dudit empilement multicouche plaqué (6) et en particulier ledit empilement multicouche plaqué (6) avec une solution de traitement aqueuse comprenant au moins 10% en poids d'acide sulfurique par rapport à son poids total et au moins de 2 % à 6 % en poids d'agent oxydant par rapport à son poids total pour solubiliser sélectivement une quantité efficace de nickel de ladite couche à base de nickel et préserver du cuivre solidaire dudit support inerte (16), la mise en contact étant en particulier réalisée selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, et
 - 40 ii) récupérer à partir de ladite solution de traitement ledit métal noble désolidarisé dudit empilement, se présentant notamment sous la forme de paillettes, et le cas échéant, isoler ledit support doté de cuivre, ledit métal noble désolidarisé de l'empilement étant en particulier récupéré par séparation solide - liquide, de préférence par filtration de ladite solution de traitement.
- 45 16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel ladite couche de placage comprend plus de 75 %, notamment plus de 95 % en poids d'un métal noble choisi parmi l'or, l'argent, le platine, le rhodium et le palladium, de préférence parmi l'or, l'argent et le palladium, et plus préférentiellement d'or, sous forme pure ou d'alliage.
- 50 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 16 dans lequel ladite couche de placage figure en surface d'un empilement multicouche plaqué de carte à puce, par exemple de carte bancaire, de circuit imprimé ou de connecteur plan utilisé dans les cartes électroniques.

[Fig 1]



[Fig 2]





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 22 21 4273

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	CN 107 779 601 A (CHEN SHUYU) 9 mars 2018 (2018-03-09) * alinéa [[0018]]; revendications 1-4 *	1-17	INV. C22B7/00 C22B3/00 C22B3/08 C22B11/00
A	EP 2 240 614 A1 (G E CONSEILS SPRL [BE]; VARIABLE DANIEL [BE]) 20 octobre 2010 (2010-10-20) * le document en entier *	1-17	
A,D	WO 2020/245736 A1 (METAL SHREDDER HUNGARY KORLATOLT FELELOSSEGU TARSASAG [HU]) 10 décembre 2020 (2020-12-10) * le document en entier *	1-17	
A	CN 108 998 671 A (BOMIN ELECTRONICS CO LTD) 14 décembre 2018 (2018-12-14) * le document en entier *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		30 mars 2023	Martinez Miró, M
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 22 21 4273

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.

30-03-2023

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 107779601 A	09-03-2018	AUCUN	
EP 2240614 A1	20-10-2010	AU 2009208314 A1	06-08-2009
		BE 1017974 A3	02-02-2010
		BR PI0907007 A2	24-09-2019
		CA 2712320 A1	06-08-2009
		CN 101932740 A	29-12-2010
		EP 2240614 A1	20-10-2010
		JP 2011510806 A	07-04-2011
		KR 20100111306 A	14-10-2010
		RU 2010134818 A	10-03-2012
		US 2011028306 A1	03-02-2011
		WO 2009094732 A1	06-08-2009
		ZA 201005445 B	28-04-2011
WO 2020245736 A1	10-12-2020	HU 231291 B1	28-09-2022
		RS 20210768 A1	29-10-2021
		WO 2020245736 A1	10-12-2020
CN 108998671 A	14-12-2018	AUCUN	

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

- WO 2020245736 A [0013]