

(19)



(11)

EP 4 198 157 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

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

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 5/04 (2006.01) G04B 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **21214514.8**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
**C22C 5/04; A44C 1/00; G04B 3/048; G04B 19/042;
G04B 19/12; G04B 37/22; G04D 3/0092**

(22) Date de dépôt: **14.12.2021**

(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**
2520 La Neuveville (CH)
- **FAYS, Vincent**
2072 Saint-Blaise (CH)
- **CHARBON, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)
- **VINCENT, Denis**
2000 Neuchâtel (CH)
- **LAUPER, Stéphane**
2016 Cortaillod (CH)

(71) Demandeur: **Nivarox-FAR S.A.**
2400 Le Locle (CH)

(74) Mandataire: **ICB SA**
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)

(72) Inventeurs:
• **VANNOD, Jonas**
2503 Bienne (CH)

(54) **ALLIAGE DE PLATINE**

(57) L'invention se rapporte à un alliage de platine constitué, en poids, des éléments suivants :
- 95.00 à 96.00% de Pt,
- 1.00 à 4.95% de Ru,

- 0.05 à 2.00% de Ge,
- 0 à 2.00% d'Au,
- les impuretés éventuelles avec une teneur totale ≤ 0.50%.

EP 4 198 157 A1

DescriptionDomaine technique de l'invention

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un alliage de platine. L'invention se rapporte également à un article, notamment à un article décoratif, et plus spécifiquement à un composant horloger, réalisé dans cet alliage.

Arrière-plan technologique

- 10 **[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% poids, 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. Les alliages de platine au ruthénium ont une utilisation universelle pour la bijouterie et l'horlogerie notamment pour les produits usinés. L'alliage de platine au ruthénium a pour caractéristique d'être l'alliage de platine le plus blanc sur le marché. Malheureusement, cet alliage est difficile à couler en raison de sa température de coulée élevée et de son intervalle de fusion relativement faible. De plus, cet alliage ne se prête que difficilement aux techniques d'usinage traditionnelles telles que le décolletage, le fraisage et le perçage.

20 Résumé de l'invention

[0003] La présente invention a pour objet de pallier aux inconvénients précités en proposant un nouvel alliage de platine éclatant de blancheur, facile à couler tout en ayant une bonne aptitude à l'usinage.

- 25 **[0004]** A cet effet, la présente invention se rapporte à un alliage de platine constitué en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 1.00 à 4.95% de Ru, de 0.05 à 2.00% de Ge, de 0 à 2.00% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale inférieure ou égale à 0.50%.

[0005] De préférence, la teneur en Ru est comprise entre 2.00 et 4.95% en poids. Plus préférentiellement, elle est comprise entre 3.00 et 4.95% en poids. De manière particulièrement préférée, la teneur en Ru est comprise entre 3.50 et 4.80% en poids.

- 30 **[0006]** De préférence, la teneur en Ge est comprise entre 0.05 et 1.50% en poids. Plus préférentiellement, elle est comprise entre 0.05 et 1.00% en poids. De manière particulièrement préférée, la teneur en Ge est comprise entre 0.07 et 0.70% en poids.

- [0007]** De préférence, la teneur en Au est comprise entre 0.05 et 1.50% en poids. Plus préférentiellement, la teneur en Au est comprise entre 0.10 et 1.00% en poids. De manière particulièrement préférée, la teneur en Au est comprise entre 0.10 et 0.70% en poids.

[0008] Le ruthénium amène un certain durcissement et la blancheur de l'alliage. L'ajout de germanium augmente significativement la dureté de l'alliage. De plus, l'ajout de germanium augmente l'usinabilité de l'alliage et permet d'augmenter l'intervalle de fusion tout en réduisant la température de coulée. L'ajout d'or a ce même effet bénéfique sur l'usinabilité et la coulabilité.

- 40 **[0009]** Typiquement, l'alliage selon l'invention a un yellowness index Yi_{10}° compris entre 7 et 8 et une dureté HV2 comprise entre 140 et 230.

[0010] Avantagusement, l'alliage selon l'invention a une structure monophasée de type cubique à face centrée, exempte de précipitation d'intermétalliques tels que $GePt_3$, $GePt_2$, Ge_2Pt_3 , $GePt$, Ge_3Pt_2 , $GeRu$, qui réduiraient le durcissement par solution solide et pourraient générer des défauts lors des étapes de polissage (présence de points durs).

- 45 **[0011]** La composition de cet alliage permet donc d'atteindre un excellent compromis entre dureté, usinabilité et coulabilité et ce sans impacter négativement sur la couleur blanche de l'alliage.

[0012] La présente invention concerne également un article et en particulier un composant horloger réalisé dans cet alliage.

50 Description détaillée de l'invention

[0013] L'alliage de la présente invention est un alliage de platine au titre de 95% en poids.

- [0014]** Selon l'invention, l'alliage de platine est constitué en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 1.00 à 4.95% de Ru, de 0.05 à 2.00% de Ge, de 0 à 2.00% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$. L'alliage est constitué de ces différents éléments et impuretés, c.à.d. que l'ensemble du Pt, du Ru, du Ge, de l'Au et des impuretés éventuelles atteint le pourcentage de 100%.

[0015] De préférence, la teneur en Ru est comprise entre 2.00 et 4.95% en poids. Plus préférentiellement, elle est comprise entre 3.00 et 4.95% en poids. De manière particulièrement préférée, la teneur en Ru est comprise entre 3.50

et 4.80% en poids.

[0016] De préférence, la teneur en Ge est comprise entre 0.05 et 1.50% en poids. Plus préférentiellement, elle est comprise entre 0.05 et 1.00% en poids. De manière particulièrement préférée, la teneur en Ge est comprise entre 0.07 et 0.70% en poids.

[0017] De préférence, la teneur en Au est comprise entre 0.05 et 1.50% en poids. Plus préférentiellement, la teneur en Au est comprise entre 0.10 et 1.00% en poids. De manière particulièrement préférée, la teneur en Au est comprise entre 0.10 et 0.70% en poids.

[0018] Avantageusement, selon une première variante, l'alliage de platine est constitué, en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 2.00 à 4.90% de Ru, de 0.05 à 1.50% de Ge, de 0.05 à 1.50% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

[0019] Avantageusement, selon une deuxième variante, l'alliage de platine est constitué, en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 3.00 à 4.85% de Ru, 0.05 et 1.00% de Ge, de 0.10 à 1.00% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

[0020] Avantageusement, selon une troisième variante, l'alliage de platine est constitué, en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 3.50 à 4.83% de Ru, 0.07 et 0.70% de Ge, de 0.10 à 0.70% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

[0021] Les alliages de platine selon invention trouvent une application particulière pour la réalisation d'un composant horloger et plus spécifiquement d'un composant horloger d'habillage tel qu'une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, une couronne, un maillon de bracelet, un fermoir de bracelet, un cadran, une aiguille et un index de cadran. De manière générale, cet alliage peut être utilisé pour tout article et plus spécifiquement tout article décoratif, par exemple, dans le domaine de la bijouterie ou de la joaillerie.

[0022] L'alliage selon l'invention a une dureté HV2 comprise entre 140 et 230, et éventuellement entre 150 et 210 et un yellowness index $Yi10^\circ$ tel que défini ci-après compris entre 7 et 8.

[0023] Avantageusement, l'alliage selon l'invention a une structure monophasée de type cubique à face centrée, exempte de précipitation d'intermétalliques tels que $GePt_3$, $GePt_2$, Ge_2Pt_3 , $GePt$, Ge_3Pt_2 , $GeRu$.

[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.
- On place les éléments de la composition de l'alliage dans un creuset que l'on chauffe jusqu'à fusion des éléments.
- Le chauffage est réalisé dans un four à induction étanche sous pression partielle d'argon
- L'alliage fondu est coulé dans une lingotière.
- Après solidification, on fait éventuellement subir au lingot une trempe à l'eau.
- Le lingot refroidi est ensuite laminé à froid puis recuit. Le taux d'écroissage entre chaque recuit est de 40 à 80%.
- Chaque recuit dure 20 à 120 minutes et se fait entre $900^\circ C$ et $1100^\circ C$ sous une atmosphère réductrice composée de H_2 pur ou d'un mélange de H_2 et N_2 .
- Le refroidissement après les recuits se fait par une trempe à l'eau ou un refroidissement à l'air libre.

[0025] Les valeurs colorimétriques et la dureté de différents alliages selon l'invention préparés avec le procédé décrit ci-dessus sont données dans le tableau 1 avec un exemple comparatif. La composition de l'exemple comparatif N°1 est dépourvue de germanium et comporte de l'or et du ruthénium. Les échantillons N°2 à N°11 comportent de l'or et du germanium tandis que les échantillons N°12 et N°13 ne comportent pas d'or. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons recuits et polis.

[0026] Les valeurs colorimétriques $L^*a^*b^*$ dans l'espace colorimétrique CIELAB (conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164) ont été mesurées avec un spectrophotomètre KONICA MINOLTA CM-2600d avec un illuminant D65 et un angle d'observation de 10° . Le Yellowness index $Yi10^\circ$ qui est un indicateur de la blancheur de l'alliage a été calculé sur base des valeurs $L^*a^*b^*$ selon la norme ASTM E313. Plus cet index est bas, plus l'alliage est blanc.

[0027] On observe une augmentation significative et quasi linéaire de la dureté avec l'ajout de germanium dans les alliages N°2 à N°13 tout en maintenant un yellowness index similaire qui est compris dans l'intervalle 7 à 8. Les alliages selon l'invention ont une dureté comprise entre 150 et 196 HV2 par rapport à 138 HV2 pour l'alliage de référence N°1

EP 4 198 157 A1

sans germanium. L'addition d'une faible teneur de germanium avec une teneur de 0.1% en poids dans les alliages N°5 et 7 a déjà un effet significatif avec une valeur de dureté atteignant 150 HV2. Avec une addition de 0.5% en poids de germanium, la dureté monte à 196 HV2. On observe que l'ajout de germanium a un effet significatif sur la dureté que l'alliage comporte ou non de l'or.

	N°	Composition				Colorimétrie				HV2
		Pt	Ru	Au	Ge	L	a*	b*	Yi10°	
Comparatif	1	95.3	4.2	0.5	/	88.2	0.8	3.5	7.6	138
Invention	2	95.3	3.7	0.5	0.5	87.9	0.8	3.5	7.8	196
	3	95.3	4.0	0.5	0.2	88.3	0.7	3.4	7.4	166
	4	95.3	4.0	0.4	0.3	88.3	0.7	3.3	7.2	181
	5	95.3	4.2	0.4	0.1	88.3	0.7	3.4	7.4	150
	6	95.3	4.2	0.2	0.3	88.3	0.7	3.3	7.2	171
	7	95.3	4.2	0.4	0.1	88.3	0.7	3.3	7.3	150
	9	95.3	4.2	0.3	0.2	88.2	0.7	3.3	7.2	159
	10	95.3	4.2	0.2	0.3	88.1	0.7	3.4	7.4	172
	11	95.3	4.2	0.1	0.4	88.2	0.7	3.3	7.2	186
	12	95.3	4.45	/	0.25	88.0	0.7	3.4	7.5	169
	13	95.3	4.55	/	0.15	88.4	0.7	3.2	7.1	153

Tableau 1 (% en poids)

Revendications

1. Alliage de platine constitué, en poids, des éléments suivants :

- 95.00 à 96.00% de Pt,
- 1.00 à 4.95% de Ru,
- 0.05 à 2.00% de Ge,
- 0 à 2.00% d'Au,
- les impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

2. Alliage de platine selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en Ru est comprise entre 2.00 et 4.95% en poids.

3. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Ru est comprise entre 3.00 et 4.95% en poids.

4. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Ru est comprise entre 3.50 et 4.80% en poids.

5. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Ge est comprise entre 0.05 et 1.50% en poids.

6. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Ge est comprise entre 0.05 et 1.00% en poids.

7. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Ge est comprise

entre 0.07 et 0.70% en poids.

8. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Au est comprise entre 0.05 et 1.50% en poids.

9. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Au est comprise entre 0.10 et 1.00% en poids.

10. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en Au est comprise entre 0.10 et 0.70% en poids.

11. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est constitué, en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 2.00 à 4.90% de Ru, de 0.05 à 1.50% de Ge, de 0.05 à 1.50% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

12. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est constitué, en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 3.00 à 4.85% de Ru, 0.05 et 1.00% de Ge, de 0.10 à 1.00% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

13. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est constitué, en poids, de 95.00 à 96.00% de Pt, de 3.50 à 4.83% de Ru, 0.07 et 0.70% de Ge, de 0.10 à 0.70% d'Au et des impuretés éventuelles avec une teneur totale $\leq 0.50\%$.

14. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, caractérisé qu'il a une dureté HV2 comprise entre 140 et 230, de préférence entre 150 et 210 et un yellowness index Yi_{10° compris entre 7 et 8.

15. Alliage de platine selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa structure est monophasée de type cubique à face centrée, exempte de précipitation d'intermétalliques tels que GePt₃, GePt₂, Ge₂Pt₃, GePt, Ge₃Pt₂, GeRu.

16. Article réalisé dans l'alliage de platine selon l'une des revendications précédentes.

17. Article selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un article décoratif.

18. Article selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un composant horloger choisi parmi le groupe comprenant une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, une couronne, un maillon de bracelet, un fermoir de bracelet, un cadran, une aiguille et un index de cadran.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 21 21 4514

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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	WO 2015/193659 A2 (ALLIED GOLD LTD [GB]) 23 décembre 2015 (2015-12-23)	1-7, 14-18	INV. C22C5/04
A	* abrégé * * page 2, ligne 26 - ligne 31 * * page 8, ligne 22 - ligne 29 * * Alliage de Pt; tableau 6 * * revendication 11 *	8-13	G04B1/00
A	WO 97/40200 A1 (MINTEK [ZA]; TAYLOR STEFANI SUZAN [ZA]; BIGGS TARYN [ZA]) 30 octobre 1997 (1997-10-30) * abrégé *	1-18	
A	EP 3 502 286 A1 (OMEGA SA [CH]) 26 juin 2019 (2019-06-26) * abrégé *	1-18	
A	JP 2018 021243 A (FURUYA KINZOKU KK) 8 février 2018 (2018-02-08) * abrégé *	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C G04F G04B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 18 mai 2022	Examineur Rosciano, Fabio
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	

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

EP 21 21 4514

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.

18-05-2022

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015193659 A2	23-12-2015	AUCUN	
WO 9740200 A1	30-10-1997	AU 2397897 A WO 9740200 A1	12-11-1997 30-10-1997
EP 3502286 A1	26-06-2019	CN 109943744 A EP 3502286 A1 JP 6778732 B2 JP 2019112715 A US 2019185965 A1	28-06-2019 26-06-2019 04-11-2020 11-07-2019 20-06-2019
JP 2018021243 A	08-02-2018	JP 6789029 B2 JP 2018021243 A	25-11-2020 08-02-2018

EPO FORM P0460

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