

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 542**

51 Int. Cl.:

C22C 5/02 (2006.01)

C22F 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2012 E 12176002 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2546371**

54 Título: **Oro gris de 18 quilates**

30 Prioridad:

12.07.2011 CH 11652011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.06.2017

73 Titular/es:

**CENDRES + MÉTAUX SA (100.0%)
Rue de Boujean 122
2504 Bienne, CH**

72 Inventor/es:

**BALTZER, NIKLAUS;
COPPONNEX, THIERRY;
HUANG GUO, KANGPING y
SIMONET, LAURENCE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 616 542 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Oro gris de 18 quilates.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un oro gris de 18 quilates que presenta un color blanco comparable al de los oros rodados y que posee una buena aptitud al pulido para aplicaciones en bisutería, en relojería, en joyería, o para instrumentos de escritura.

10

Estado de la técnica

Las aleaciones de oro gris (también denominadas oro blanco) de 18 quilates se componen habitualmente de oro, de cobre y de elementos que tienen el poder de blanquear el oro. Estos elementos blanqueantes se encuentran frecuentemente en el grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, como Ni, Pd, Co y Fe. El efecto blanqueante de algunos metales sobre el oro ha sido objeto de estudios desde los años 70, tal como se describe en la referencia 1: "Improvement of 18 carat white gold alloys", G.P. O'Connor, Gold Bull. 11, 2 (1978).

15

20

En el mercado actual, las aleaciones de oro gris se distinguen en dos categorías: los oros con paladio y los oros con níquel. El níquel aporta un color interesante y es económicamente ventajoso, pero su efecto alergénico lo excluyó casi totalmente de las aplicaciones de lujo (bisutería, relojería).

25

Para blanquear el oro sin níquel, se han explorado diferentes pistas con sus inconvenientes. Por ejemplo, se puede aumentar el contenido en elementos platinoides. Esta solución es cara y no permite obtener un oro bastante blanco. Otra solución consiste en rodar la superficie del producto final. En este caso, se obtiene perfectamente un color blanco pero como se trata de un tratamiento superficial, la capa coloreada es sensible al desgaste debido a la fricción y el color blanco es susceptible de deteriorarse con el tiempo.

30

35

Desde 2003, la solicitante ha estudiado diferentes sistemas metalúrgicos con el objetivo de desarrollar un oro gris de 18 quilates. Las aleaciones estudiadas se basan en el sistema Au-Pd con unos elementos aditivos habituales tales como Ag, Ga, Zn, Sn, Fe y Rh, pero sin níquel y sin cobre. Se trata de una composición clásica para una aleación de joyería. En este primer estudio, la aleación más blanca obtenida se compone del 75% de Au, el 21% de Pd, el 2% de Ag y el 2% de Rh. La tabla 1 da las mediciones colorimétricas en la escala L*a*b, según el modelo C-I-E. 1976, de diferentes composiciones de aleaciones 18 quilates grises presentes en el mercado. Se precisa también el valor del Yellowness Index (YI), o índice del amarillo. Este parámetro, calculado a partir de las tres coordenadas L*a*b* se emplea habitualmente para caracterizar el color blanco de una aleación (What is a white gold? Progress on the issues!", Dr Christopher W. Corti, Santa Fe Symposium Proceedings, mayo de 2005). En base a este parámetro, el World Gold Council ha definido varios grados de oro gris: Non-White (YI>32); Off-White (24,5<YI<32); Standard-White (19<YI<24,5); Premium-White (YI<19).

40

Tabla 1

Composición de la aleación	L*	a*	b*	YI	Situación del mercado
Au750, Ni155, Cu40, Zn55	85	0,4	5,9	12,2	Producto del mercado
Au750, Ni50, Pd50, Ag110, Cu40	78,2	0,7	5,9	14,1	Producto del mercado
Au750, Pd120, Ag40, Cu90	80	2,8	8,2	20,6	Producto corriente del mercado
Au750, Pd120, Ag40, Cu90; rodado	90	1,0	2,2	5,6	Producto más habitual del mercado
Au750, Pd210, In35, Ga5	79	1,6	6,1	15,2	Producto del mercado
Au750, Pd210, Ag20, Rh20	79,4	1,4	5,2	13,1	CM prototipo 2003, demasiado caro

45

50

La solicitante ha estudiado también el desarrollo de un oro gris en el sistema Au-In. Estudió en particular la viabilidad de una explotación industrial de la aleación Au75In25 como aleación para la bisutería. Según el diagrama de fases del sistema Au-In, Au75In25 se encuentra en la zona (Ψ) que es una fase intermetálica (Au3In2). Esta composición da a la aleación un color extraordinariamente blanco, pero su estructura intermetálica le confiere una fragilidad muy alta. Esta aleación es, por desgracia, prácticamente inutilizable. También se ha considerado la adición de elementos como Sn, Al, Zn, Cr y Nb, con el fin de obtener unas aleaciones de oro ternarias de 18 quilates basadas en el sistema Au-In. Se ha mostrado que la adición de un elemento que comprende uno de: Sn, Al, Zn, Cr y Nb genera, no obstante, o bien una pérdida de color, o bien una estructura no homogénea y no mejora suficientemente la ductilidad de la aleación.

55

El poder blanqueante del cromo sobre el oro es una característica conocida que se cita en un cierto número de publicaciones tales como la referencia 1, la referencia 2: "Mechanical properties of Au-Fe-Cr white gold", T. Suzuki, Y. Kaneko, S. Hashimoto, J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 11 (2003); y la referencia 3: "White gold alloys for investment casting", M. Poliero, Gold Technology, No 31 (2001). A partir de este informe, la solicitante optó por centrar sus investigaciones en el sistema Au-Cr.

El uso de Cr para blanquear el oro (combinado a Ag, Cu, Ni y Fe) es conocido en particular por la solicitud de patente DE 10027605. Este documento describe unos contenidos en Cr que no exceden del 14% en peso.

5 La solicitud de patente WO 2009/092920 cita también la utilización de Cr para blanquear el oro. En particular, divulga la combinación del oro con un metal refractario de las columnas IVB, VB y VIB de la clasificación periódica (incluyendo Cr), sin precisar los contenidos en elementos refractarios.

10 La solicitud de patente JP H0657356 describe una aleación de oro decorativo que contiene, en peso, un 75% de Au, del 15 al 24% de por lo menos uno de Fe y Cr, y del 1 al 10% de Ni. La aleación se somete a un tratamiento a una temperatura comprendida entre 250 y 500°C con una llama oxidante con el fin de obtener un color que va del amarillo, rojo, púrpura, azul, verde a gris.

15 Aunque se ha demostrado el poder blanqueante de Cr, su uso es limitado debido a su miscibilidad parcial con el oro. En efecto, si se supera el límite de solubilidad de Cr en Au, la aleación se vuelve no homogénea. Los precipitados de Cr presentes en la materia deterioran la aptitud al pulido de la aleación, que se vuelve entonces inutilizable para una aplicación en bisutería/relojería. La dificultad del desarrollo de un oro gris con Cr consiste entonces en introducir unos elementos de aleación adicionales que permitan aumentar la solubilidad de Cr en el oro, sin alterar el color blanco.

20 **Breve resumen de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proponer una aleación de oro gris de 18 quilates libre de las limitaciones de los oros grises conocidos.

25 Otro objetivo de la invención es obtener una aleación de oro de 18 quilates de color blanco, en la masa, comparable a la de un oro rodiado, y que tiene una buena calidad de superficie después de un pulido espejo.

30 Según la invención, estos objetivos se alcanzan en particular mediante una aleación de oro gris que comprende en peso: esencialmente un 75% de oro; entre el 13% y el 17% de Cr; entre el 5% y el 10% de Pd; y entre el 1% y el 5% de Fe.

35 En un modo de realización, la aleación comprende en peso un 75% de Au, un 17% de Cr, y un 8% de Pd. Esta aleación se caracteriza por un color $L^*a^*b^*$ que tiene la componente L^* de aproximadamente 82, la componente a^* de aproximadamente 0,56 y la componente b^* de aproximadamente 3,7.

También en otro modo de realización, la composición de Cr está comprendida entre el 13% y el 16%; la composición de Pd está comprendida entre el 5% y el 8%; y la composición de Fe está comprendida entre el 1% y el 4%.

40 También en otro modo de realización, la aleación comprende en peso esencialmente un 75% de Au, esencialmente un 15% de Cr, esencialmente un 7% de Pd y esencialmente un 3% de Fe. Esta aleación se caracteriza por que presenta un color $L^*a^*b^*$ con una componente L^* de aproximadamente 82, una componente a^* de aproximadamente 0,45 y una componente b^* de aproximadamente 3,0.

45 La presente divulgación se refiere asimismo a una pieza de relojería, de bisutería, de joyería o instrumento de escritura, que comprende por lo menos un componente realizado con la aleación de la invención.

50 Esta solución presenta en particular la ventaja con respecto a la técnica anterior de obtener una aleación de oro de 18 quilates que permita elaborar unas composiciones que combinen un color parecido a los oros rodiados y una aptitud al pulido que permita la realización de piezas de bisutería, de relojería, de joyería o de instrumentos de escritura.

Ejemplo(s) de modo de realización de la invención

55 La buena calidad de superficie está directamente relacionada con la homogeneidad de la aleación. Si la aleación presenta una estructura multifase, aparecerán faltas de homogeneidad en la superficie del pulido-espejo.

60 En un modo de realización, una aleación de oro gris de 18 quilates comprende en peso: por lo menos un 75% de oro; entre el 13% y el 23% de Cr; entre el 2% y el 12% de por lo menos un elemento seleccionado de entre: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni. En una variante, la composición de Cr puede estar comprendida entre el 15% y el 20% y la composición de dicho por lo menos un elemento seleccionado de entre: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni está comprendida entre el 5% y el 10%.

65 En otro modo de realización, la aleación comprende entre el 2% y el 12% de Pd y como máximo un 5% de por lo menos un elemento seleccionado de entre: Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge y Mn. En este caso, la composición de Cr puede estar comprendida entre el 13% y el 18%. La composición de Pd puede estar comprendida entre el 5% y el 10%.

También en otro modo de realización, la aleación comprende además como máximo el 1% de un elemento seleccionado de entre los elementos afinadores: Ir, Rh, Re, W, Mo, de entre los elementos neutros: Nb, Ta, Ni, V, Ti, Zn, y de entre los elementos desoxidantes: Zr, Si y B. En la presente memoria, la expresión "elementos neutros" significa unos elementos que no tienen efecto notable en las principales características de la aleación, tal como se ha descrito anteriormente y que comprenden estos elementos neutros.

De manera también preferida, la aleación de oro gris de 18 quilates comprende en peso: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 17% de Cr, y esencialmente un 8% de Pd.

El efecto blanqueante del Pd se emplea ampliamente en los oros grises de 18 quilates convencionales. Asimismo, presentando el Cr una solubilidad importante en el Pd, este elemento se ha introducido como elemento de adición secundario en diferentes proporciones con el fin de mejorar la homogeneidad de la materia. El uso de este elemento permite, en efecto, mantener unos contenidos elevados en Cr sin alterar el color blanco. La aptitud al pulido se ha visto mejorada, pero no es óptima, ya que unos precipitados de Cr están a veces presentes desde el fundido. En este sistema Au-Cr-Pd, la composición más favorable contiene esencialmente un 17% de Cr y esencialmente un 8% de Pd (véase la tabla 2).

También se ha estudiado el sistema Au-Cr-Pd-Fe. En este sistema, el Fe presenta en efecto una solubilidad importante en Cr y Pd a alta temperatura. Además, es un elemento conocido para blanquear el oro (véanse las referencias 2 y 3). La sustitución de algunos porcentajes máxicos de Cr en beneficio del Fe ha permitido mejorar notablemente la homogeneidad de la materia y así la aptitud al pulido, conservando al mismo tiempo un color muy interesante.

En otro modo de realización, la aleación de oro gris de 18 quilates comprende en peso: por lo menos un 75% de oro; entre el 13% y el 17% de Cr; entre el 5% y el 10% de Pd; y entre el 1% y el 5% de Fe. De manera preferida, la composición de Cr está comprendida entre el 13% y el 16%; y la composición de Pd está comprendida entre el 5% y el 8%. De manera aún más preferida, la aleación de oro comprende en peso: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 15% de Cr, y esencialmente un 7% de Pd y esencialmente un 3% de Fe. Esta última aleación presenta el mejor compromiso entre color y aptitud al pulido.

Unos ejemplos de composiciones de aleaciones convencionales y de la aleación según la invención se mencionan en la tabla 2. En particular, la tabla 2 se refiere a unos resultados de mediciones en la escala L*a*b* según el modelo C.I.E 1976 y el Yellowness Index (YI), o índice del amarillo, medido según la norma ASTM D-1925 para cada una de estas aleaciones, así como unas observaciones sobre la calidad del pulido. Más particularmente, la tabla 2 indica unas mediciones colorimétricas y observaciones sobre la calidad del pulido de cuatro aleaciones de oro gris convencionales (nº 1 a 4) y siete ejemplos de aleaciones de oro según la invención (nº 5 a 11). Las composiciones se expresan en % en peso. Por ejemplo, las mediciones han demostrado en particular que la aleación que comprende en peso: por lo menos un 75% de oro; entre el 13% y el 23% de Cr; entre el 2% y el 12% de por lo menos un elemento seleccionado de entre: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni, se caracteriza por que presenta un índice de amarillo inferior a 10. Se obtiene también un índice de amarillo inferior a 10 para las otras aleaciones de la invención. En la presente memoria, la coloración está en la masa de la aleación y no puede ser deteriorada por el desgaste en superficie.

Tabla 2

	Composición de las aleaciones (% en peso)	L	a*	b*	YI	Aptitud al pulido y observaciones diversas
1	Au75,0, Ni15,5, Cu4,0, Zn5,5	85	0,1	5,9	12,2	Producto del mercado, con níquel
2	Au75,0, Pd12,0, Ag4,0, Cu9,0	80	2,8	8,2	20,6	Producto del mercado, no lo suficientemente blanco
3	Au75,0, Pd12,0, Ag4,0, Cu9,0; rodiado	90	1,0	2,2	5,6	Producto del mercado, con rodiado
4	Au75,0, In25,0	85,7	0,13	2,58	5,9	Buena aptitud al pulido, muy frágil
5	Au75,0, Cr20,0, Pd5,0	80,9	0,35	3,4	8,1	Difícil de pulir
6	Au75,0, Cr17,0, Pd8,0	81,8	0,56	3,7	8,9	Aptitud al pulido dependiente del fundido
7	Au75,0, Cr17,0, Ni8,0	81	0,25	3,8	8,9	Aptitud al pulido dependiente del fundido
8	Au75,0, Cr17,0, Pd5,0, Fe3,0	82,5	0,27	2,7	6,4	Difícil de pulir
9	Au75,0, Cr15,0, Pd7,0, Fe3,0	82	0,45	3,0	7,2	Buena aptitud al pulido
10	Au75,0, Cr15,0, Ni7,0, Fe3,0	80,7	0,30	4,2	9,8	Buena aptitud al pulido
11	Au75,0, Cr13,0, Pd7,0, Fe5,0	83,5	0,70	4,1	9,7	Buena aptitud al pulido

Para la aleación que comprende en peso: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 17% de Cr, y esencialmente un 8% de Pd, un color L*a*b* se mide con la componente L* de aproximadamente 82, la componente a* de aproximadamente 0,56 y la componente b* de aproximadamente 3,7.

Para la aleación que comprende en peso: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 15% de Cr, esencialmente un 7% de Pd, y esencialmente un 3% de Fe, se mide un color $L^*a^*b^*$ con la componente L^* de aproximadamente 82, la componente a^* de aproximadamente 0,45 y la componente b^* de aproximadamente 3,0.

5 Entre las aleaciones ensayadas, las composiciones AuCr17Pd8 (por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 17% de Cr, y esencialmente un 8% de Pd), y AuCr15Pd7Fe3 (por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 15% de Cr, esencialmente un 7% de Pd, y esencialmente un 3% de Fe) son las más interesantes. La composición que contiene Fe (AuCr15Pd7Fe3) presenta no obstante las características más prometedoras para una aplicación en el campo del

10 Se han efectuado unos resultados de ensayos de corrosión según la norma dental (ISO 10271-2001) sobre siete aleaciones para evaluar el porcentaje de liberación (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$) de los iones de los elementos sensibles como Ni y Cr (tabla 3). Para una aplicación dental, la norma ISO 10271-2001 limita el porcentaje de liberación total a 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$. Según estos ensayos, las dos aleaciones AuCr17Pd8 y AuCr15Pd7Fe presentan una muy buena

15 resistencia a la corrosión.

Tabla 3

Aleación	$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$
AuCr17Pd8	0,22
AuCr15Pd7Fe3	0,44
AuCr14Pd6Fe5	0,63
AuNi25	6,08
AuNi20Pd5	10,00
AuNi20Fe5	468,08
AuPd21Fe3Ge	54,93

20 La tabla 4 proporciona un resumen de los estudios de los presentes inventores en los sistemas Au-Cr-X y Au-Cr-Pd-Fe así como las características de las dos aleaciones preferidas. En este caso, X corresponde a por lo menos un elemento seleccionado de entre: Pd, Fe, Ru, Pt, Co, Ga, Ge, Mn, V, Ni.

Tabla 4

25

Sistema	Ternaria: Au-Cr-X	Cuaternaria: Au-Cr-Pd-Fe
Variaciones de las composiciones	13-23% en peso de Cr, 2-12% en peso de X	13-17% en peso de Cr, 5-10% en peso de Pd, 1-5% en peso de Fe
Composiciones preferidas	15-20% en peso de Cr, 5-10% en peso de X	13-16% en peso de Cr, 5-8% en peso de Pd, 1-5% en peso de Fe
Mejores composiciones y sus características		
composición, en % en peso	75%Au, 17%Cr, 8%Pd	75%Au, 15%Cr, 7%Pd, 3%Fe
Color, $L^*a^*b^*$, YI	82/0,56/3,7, 8,9	83/0,45/3,0, 7,2
Corrosión, $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 7\text{d}$	0,22	0,44
Dureza, HV	400HV	270HV
Aptitud al pulido	Sí	Sí, buena
Aplicaciones posibles		
Pieza de fundición		Joyería
Productos semielaborados		Relojería, joyería
Procedimientos de fabricación de tipo aditivo (Fundición Selectiva por Láser, etc.)		Relojería, joyería

El estudio del sistema ternario Au-Cr-Pd ha permitido elaborar unas aleaciones de 18 quilates que presentan un color blanco comparable al de los oros rodiados. La mejor composición corresponde a: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 17% de Cr y esencialmente un 8% de Pd.

30 El sistema cuaternario Au-Cr-Pd-Fe ha permitido realizar unas aleaciones de 18 quilates con unas propiedades aún más atractivas en términos de color, aptitud al pulido, ductilidad y precio. La mejor composición corresponde a: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 15% de Cr, esencialmente un 7% de Pd y esencialmente un 3% de Fe.

35 El Cr se introduce como elemento blanqueante principal. El Pd y el Fe se introducen con el fin de mejorar la solubilidad del cromo en el oro, sin alterar el color blanco buscado. Sólo la combinación de los tres elementos de aleación Cr, Pd y Fe ha permitido elaborar unas composiciones que combinan un color parecido al de los oros rodiados y una aptitud al pulido que permite la realización de piezas de bisutería, de relojería, de joyería, o de instrumentos de escritura.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aleación de oro gris que comprende en peso: por lo menos un 75% de Au; y entre el 13% y el 17% de Cr; caracterizada por que comprende además entre el 5% y el 10% de Pd; y entre el 1% y el 5% de Fe; de tal manera que la aleación esté caracterizada por que presenta un índice de amarillo inferior a 10.
- 10 2. Aleación según la reivindicación 1, en la que la composición del Cr está comprendida entre el 13% y el 16%; la composición del Pd está comprendida entre el 5% y el 8%; y la composición del Fe está comprendida entre el 1% y el 4%.
- 15 3. Aleación según la reivindicación 1 o 2, que comprende en peso: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 15% de Cr, y esencialmente un 7% de Pd, y esencialmente un 3% de Fe.
4. Aleación según la reivindicación 1 o 2, que comprende en peso: por lo menos un 75% de Au, esencialmente un 17% de Cr, y esencialmente un 8% de Pd.
- 20 5. Aleación según la reivindicación 4, caracterizada por que presenta un color $L^*a^*b^*$ que tiene la componente L^* de aproximadamente 82, la componente a^* de aproximadamente 0,56 y la componente b^* de aproximadamente 3,7.
6. Aleación según la reivindicación 3, caracterizada por que presenta un color $L^*a^*b^*$ con una componente L^* de aproximadamente 82, una componente a^* de aproximadamente 0,45 y una componente b^* de aproximadamente 3,0.
- 25 7. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6, utilizada para unas aplicaciones en relojería, bisutería, joyería, o unos instrumentos de escritura.
8. Pieza de relojería, de bisutería, de joyería o instrumentos de escritura que comprenden por lo menos un componente realizado con la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6.