

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **720 567 A1**

(51) Int. Cl.: **G04B** **19/12** (2006.01)
B32B **15/08** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 000217/2023

(22) Date de dépôt: 28.02.2023

(43) Demande publiée: 13.09.2024

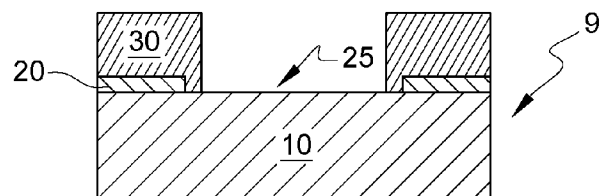
(71) Requérant:
RICHEMONT INTERNATIONAL SA, Route des Biches 10
1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(72) Inventeur(s):
Cyrille Gautier, 2300 La Chaux-de-Fonds (CH)
Nicolas Marmet, 25650 Gilley (FR)
Sébastien Laval-Gilly, 2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire:
LLR Suisse, route des Hôtels 12
1884 Villars-sur-Ollon (CH)

(54) **Procédé de fabrication d'un cadran horloger**

(57) L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un cadran horloger comportant les étapes a : former un substrat (10) en matériau transparent, b : former au moins une couche (20) de base sur au moins une partie du substrat (10), ladite au moins une couche (20) de base étant partiellement ajourée d'ouvertures (25) selon des sections prédéterminées permettant aux ouvertures (25) d'être non perceptibles par un œil nu humain et c : former au moins une couche (30) de travail sur chaque couche (20) de base sans boucher les ouvertures (25) afin de former un cadran (9) à l'apparence esthétique améliorée tout en autorisant la transmission à travers son épaisseur de rayonnements électromagnétiques.



Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un cadran destiné à être implanté devant au moins une cellule photovoltaïque afin de laisser passer tout ou partie de la lumière ambiante et notamment un tel cadran implanté dans une pièce d'horlogerie.

ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0002] Il est connu de former des pièces d'horlogerie à mouvement horloger alimenté en énergie électrique par une cellule photovoltaïque. Ce type de pièce d'horlogerie est avantageuse économiquement car elle évite un entretien trop fréquent dû par exemple au changement de pile. Toutefois, il impose une implantation de la cellule photovoltaïque au plus près d'un cadran qui doit laisser passer les rayonnements électromagnétiques. Le besoin de transmission des rayonnements électromagnétiques rend difficile l'intégration de la technologie de cellules photovoltaïques dans l'horlogerie de luxe où les exigences esthétiques des cadrans sont importantes. En effet, la haute horlogerie requiert des finitions opalines utilisant des métaux précieux au coefficient de réflexion élevé et pouvant être agrémentées de guillochis nuisibles à la transmission des rayonnements électromagnétiques.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0003] L'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication de cadran simple et économique afin d'obtenir un cadran sans réelle limitation esthétique, c'est-à-dire notamment pouvant toujours recevoir des index et/ou des guillochis, autorisant la transmission à travers son épaisseur de rayonnements électromagnétiques sans que des marques ou que la cellule photovoltaïque soient perceptibles par un oeil nu humain sur le cadran pour permettre à ce dernier d'être compatible avec les exigences esthétiques de l'horlogerie de luxe telle qu'une finition opaline guillochée.

[0004] À cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un cadran horloger comportant les étapes suivantes :

- a. se munir d'un substrat en matériau transparent ;
- b. former au moins une couche de base sur au moins une partie du substrat, ladite au moins une couche de base étant partiellement ajourée d'ouvertures selon des sections prédéterminées permettant aux ouvertures d'être non perceptibles par un oeil nu humain ;
- c. former au moins une couche de travail sur chaque couche de base sans boucher les ouvertures afin de former un cadran à l'apparence esthétique améliorée tout en autorisant la transmission à travers son épaisseur de rayonnements électromagnétiques.

[0005] Avantageusement selon l'invention, le procédé de fabrication est exploitable non seulement sur les cadrans plats mais aussi sur les cadrans présentant des décors en trois dimensions. Ainsi, l'empilement des couches avec les ouvertures est suffisamment robuste pour résister aux procédés de finition traditionnels tels que le soleillage, le giclage et l'estompage. Le procédé permet également la décoration du cadran de se décliner en une multitude de finitions à partir d'une même étape a de formation de substrat (utilisation par exemple d'un même moule) ce qui le rend très économique. La formation de la couche de base avec ouvertures au préalable permet, une fois réalisée, l'utilisation des électrolytes traditionnels et des opérations manuelles de finition incontournables pour l'obtention de la couleur et de l'état de surface caractéristique des luxueux cadrans opalins. Le cadran résultant du présent procédé de fabrication permet une transmission suffisante de lumière à une cellule photovoltaïque tout en permettant de masquer cette dernière, c'est-à-dire la rendre non perceptible par un oeil nu humain. Il est donc possible d'opter pour une cellule photovoltaïque dont les rendements sont élevés tout en ayant des hautes exigences esthétiques du cadran et des coûts de production très abordables. En outre, le procédé rend avantageusement possible l'utilisation d'un substrat qui est compatible avec la tendance du marché à créer des pièces d'horlogerie peu épaisses.

[0006] L'invention peut également comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, prises seules ou en combinaison.

[0007] Le matériau transparent du substrat peut être à base de polymère, de préférence styrénique afin de permettre un coût de production de l'étape a très faible et très rapide à l'aide, par exemple, d'une injection dans un moule.

[0008] Selon une alternative, l'étape b peut comporter une première phase destinée à déposer ladite au moins une couche de base sur le substrat puis une deuxième phase destinée à ajourer partiellement ladite au moins une couche de base selon les sections prédéterminées, ou une unique phase destinée à déposer de manière sélective ladite au moins une couche de base sur le substrat afin de former ladite au moins une couche de base directement avec les ouvertures selon les sections prédéterminées lors de son dépôt. Pour les deux possibilités de l'alternative, l'étape b est simple et précise notamment quant aux dimensions des ouvertures, dont les sections prédéterminées présentent préférentiellement des dimensions inférieures à 35 µm, afin d'être non perceptibles par un oeil nu humain, en particulier car, grâce à l'étape

c, il n'est pas nécessaire que la couche de base soit très épaisse. En outre, les ouvertures réalisées lors de l'étape b peuvent être, avantageusement selon l'invention, utilisées pour former un décor. Dans le cas de la première possibilité de l'alternative, on comprend qu'une faible épaisseur est donc à ajouter ce qui permet un coût de production très bas par le faible volume de matière à enlever et donc le temps très court nécessaire à l'ajourage. La phase d'ajourage est préférentiellement obtenue par ablation laser tel qu'en utilisant un nanolaser. Préférentiellement selon l'invention, l'étape b est mise en œuvre par un dépôt physique en phase vapeur pour former une couche de base métallique électriquement conductrice.

[0009] L'étape c peut être mise en œuvre par une galvanoplastie pour former au moins une couche de travail métallique préférentiellement plus épaisse que la couche de base. Ainsi, à la fin de l'étape c, une opération de finition peut être mise en œuvre pour former un décor sur la couche de travail tel qu'un soleillage ou un satinage sans risquer d'endommager le cadran. L'étape c de galvanoplastie peut utiliser un bain galvanique comprenant des agents nivelants afin de limiter le bouchage des ouvertures.

[0010] Le procédé peut comporter, après l'étape c, une étape d destinée à former au moins une couche de finition sur la ou les couche(s) de travail sans boucher les ouvertures. Cette étape de finition peut être utile pour donner une teinte finale précise au cadran. L'étape d peut être mise en œuvre par une galvanoplastie pour former une couche de finition métallique tel qu'à base d'un métal précieux. L'étape d de galvanoplastie peut utiliser un bain galvanique comprenant des agents nivelants afin de limiter le bouchage des ouvertures. Ainsi, à la fin de l'étape d, une opération de finition peut être mise en œuvre pour former un décor sur la couche de finition tel qu'un soleillage ou un satinage sans risquer d'endommager le cadran.

[0011] Enfin, le procédé peut comporter l'étape finale e destinée à former au moins une couche de protection et/ou une couche de vernis sur la surface supérieure du cadran afin de protéger l'apparence de ce dernier telle qu'une finition opaline haut de gamme.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0012] D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un exemple de pièce d'horlogerie selon l'invention ;
- la figure 2 est une vue en éclatée d'un autre exemple de pièce d'horlogerie selon l'invention ;
- les figure 3 à 8 sont des exemples d'étapes du procédé de fabrication selon plusieurs variantes de l'invention ;
- la figure 9 est une représentation schématique en coupe d'un exemple de cadran obtenu par le procédé de l'invention ;
- la figure 10 est un diagramme fonctionnel du procédé de l'invention selon plusieurs modes de réalisation et plusieurs variantes ;
- les figures 11 à 14 sont des étapes successives selon une variante du procédé de fabrication dans laquelle des sites d'accrochage sont formés pour favoriser l'adhérence ultérieure d'un dépôt de matière ;
- la figure 15 est un exemple de décor en demi-teinte formé par des ouvertures de la couche de base obtenues par une variante de l'étape b du procédé selon l'invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'AU MOINS UN MODE DE RÉALISATION DE L'INVENTION

[0013] Sur les différentes figures, les éléments identiques ou similaires portent les mêmes références, éventuellement additionnés d'un indice. La description de leur structure et de leur fonction n'est donc pas systématiquement reprise.

[0014] Dans tout ce qui suit, les orientations sont les orientations des figures. En particulier, les termes „supérieur“, „inférieur“, „gauche“, „droit“, „au-dessus“, „en-dessous“, „vers l'avant“ et „vers l'arrière“ s'entendent généralement par rapport au sens de représentation des figures. Le terme „horizontal“ s'entend donc comme une direction parallèle à la section principale de la platine du mouvement horloger et le terme „vertical“ s'entend comme une direction perpendiculaire à la direction horizontale et parallèle à l'épaisseur de la platine du mouvement horloger.

[0015] Par „pièce d'horlogerie 2“, on entend tous les types d'instruments de mesure ou de comptage du temps tels que les pendules, les pendulettes, les montres, etc...

[0016] Par „mouvement horloger 3“, on entend tous les types de mécanisme capables de compter le temps et alimentés à base d'énergie électrique comportant par exemple une batterie 7, un système du type autoquartz (masse oscillante chargeant une capacité ou une batterie 7) et/ou une cellule photovoltaïque 1.

[0017] Par „matériau transparent“, on entend un matériau qui transmet au moins 50 % du rayonnement électromagnétique incident (typiquement la lumière ambiante où est le cadran 9), en particulier pour les longueurs d'onde utilisables par une cellule photovoltaïque 1 généralement comprises entre 400 nm et 1100 nm.

[0018] Par „électriquement conducteur“, on entend un matériau possédant, de préférence, une conductivité électrique σ au moins égale à $1 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$ ou une résistivité électrique ρ au plus égale à $1 \mu\Omega\cdot\text{m}$ à une température de 300 K.

[0019] Par „non perceptible par un œil humain“, on entend un détail du cadran 9 qui n'est pas observable à l'œil nu, c'est-à-dire sans optique de grossissement, du fait de dimensions inférieures au pouvoir séparateur de l'œil de l'observateur. Il est généralement admis qu'en moyenne, un œil humain est capable de séparer (distinguer) des détails de 0,5 mm à 1 m de distance. Dans le cas d'une application à un cadran 9, en restant dans des dimensions inférieures à 35 μm , des trous dans le cadran 9 resteront non perceptibles par un œil humain. On comprend donc que ces dimensions inférieures à 35 μm sont obtenues à l'étape b et théoriquement encore diminuées sur le cadran 9 final en fonction des couches formées par-dessus la (les) couche(s) de base.

[0020] Par „longueurs d'onde visibles“, on entend la plage de longueurs d'onde de rayonnements électromagnétiques observable à l'œil nu humain, c'est-à-dire sans instrument d'aide à la détection. En moyenne, l'œil humain perçoit un spectre lumineux de rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde dans le vide compris entre 380 nm et 780 nm.

[0021] Par „à base de“, on entend un matériau ou alliage constituant au moins 50 % en masse totale ou poids d'un élément donné. Dans ce qui suit, sauf indication contraire, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse totale ou poids (en anglais „weight“).

[0022] L'invention trouve préférentiellement son application dans les pièces d'horlogerie 2 dont le mouvement horloger 3 comporte au moins une cellule photovoltaïque 1. Le mouvement horloger 3 est préférentiellement du type à quartz. Il utilise notamment un résonateur diapason en quartz 4 comme base de temps et au moins un moteur pas-à-pas (non visible) qui sont configurés à l'aide d'une unité de commande pour déplacer par le biais d'un rouage 5 au moins un afficheur 6 de l'heure (une aiguille 6a des heures et une aiguille 6b des minutes dans l'exemple de la figure 1) de manière connue en soi.

[0023] Dans l'application préférée de l'invention, le mouvement horloger 3 ne comporte pas de pile comme source d'énergie électrique mais un ensemble cellule photovoltaïque 1 - batterie 7 rechargeable géré par l'unité de commande qui autorise une durée de vie supérieure à celle d'une pile. Plus précisément, le mouvement horloger 3 est alimenté en énergie électrique par l'ensemble cellule photovoltaïque 1 - batterie 7 rechargeable. La cellule photovoltaïque 1 est un transducteur de rayonnements électromagnétiques (comme par exemple le rayonnement solaire) en énergie électrique de manière connue. La batterie 7 est utilisée pour stocker l'énergie électrique et compenser les variations d'énergie récoltée par la cellule photovoltaïque 1 (notamment en cas d'absence de rayonnements ou d'une réception insuffisante de rayonnements pour fournir l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement du mouvement horloger 3). L'unité de commande du mouvement horloger 3 gère donc également l'énergie électrique produite par la cellule photovoltaïque 1 pour alimenter les organes du mouvement horloger 3 et/ou recharger la batterie 7. La batterie 7 peut donc présenter une capacité plus faible que les piles habituelles et préférentiellement est basée sur une technologie lithium.

[0024] Cette architecture est avantageuse économiquement car elle évite un entretien fréquent de la montre due par exemple au changement de pile et le stockage de pièces d'horlogerie 2 sur le long terme est également moins contraignant. Toutefois, elle impose une implantation de la cellule photovoltaïque 1 à la place du cadran ou au plus près d'un cadran 9 laissant passer les rayonnements électromagnétiques. Dans ce dernier cas, la cellule photovoltaïque 1 peut être solidaire du cadran 9 lui-même ou du mouvement horloger 3. Le besoin de laisser passer les rayonnements électromagnétiques rend difficile l'intégration de la technologie dans l'horlogerie de luxe où les exigences esthétiques des cadrans 9 sont importantes. En effet, la haute horlogerie requiert l'utilisation de matière précieuse et de guillochis.

[0025] Par exemple, une bonne partie des pièces d'horlogerie haute de gamme comprend des cadrans 9 avec une finition argentée opaline qui donne une texture veloutée. Cette finition traditionnelle est très difficilement compatible avec une application photovoltaïque à cause des propriétés physico-chimiques de l'argent. Sa forte réflectivité est davantage propice à la fabrication de réflecteur de lumière ou de miroir qu'à la fabrication d'une couche laissant passer la lumière. L'argent est également très sensible au ternissement et à la sulfuration et donc doit être protégé pour maintenir son aspect esthétique avantageux.

[0026] L'invention a donc pour but de proposer un procédé 100 de fabrication de cadran 9 simple et économique afin d'obtenir un cadran 9 sans réelle limitation esthétique, c'est-à-dire notamment pouvant toujours recevoir des index et/ou des guillochis, autorisant la transmission à travers son épaisseur de rayonnements électromagnétiques sans que des marques ou que la cellule photovoltaïque soient perceptibles par un œil humain sur le cadran 9 pour permettre à ce dernier d'être compatible avec les exigences esthétiques de l'horlogerie de luxe telle qu'une finition opaline guillochée.

[0027] Dans l'exemple illustré à la figure 10, le procédé 100 de fabrication comporte une première étape 50 destinée à se munir d'un substrat 10 en matériau transparent aux longueurs d'onde utilisables par une cellule photovoltaïque 1 généralement comprises entre 400 nm et 1100 nm. Le matériau transparent du substrat 10 est de préférence à base de polymère ce qui permet d'être peu coûteux tout en offrant une bonne résistance mécanique et une grande liberté de formes. Bien entendu, d'autres types de substrats 10 transparents sont possibles tels que à base de verre ou à base de céramique.

[0028] Afin de suivre la tendance du marché à créer des pièces d'horlogerie 2 peu épaisse, il peut être intéressant de réduire l'épaisseur, c'est-à-dire la dimension selon l'axe vertical, du substrat 10. Ainsi, de préférence l'épaisseur minimale du substrat 10 est de 400 μm . Cette limite est préférée car, en-dessous, des phénomènes de retrait peuvent devenir importants et un risque non négligeable de défauts pour tout dépôt postérieur contre le substrat 10 peut intervenir.

[0029] Selon une variante de la première étape 50, le substrat 10 est formé à base de polymère styrénique. Un premier exemple est le méthacrylate de méthyle acrylonitrile butadiène styrène (M-ABS), qui est bien adapté aux applications photovoltaïques. Le M-ABS possède de bonnes propriétés d'adhésion avec les films métalliques et est hautement transparent (typiquement de 88 %-94 % pour les longueurs d'ondes visibles) dû à l'incorporation de la phase caoutchouteuse dans une phase méthacrylate de méthyle (MMA) - styrène - acrylonitrile (SAN). Plus précisément, le MMA ajoute la composante transparente à la phase SAN.

[0030] Un deuxième exemple est l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), c'est-à-dire le premier exemple sans phase MMA. Afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques pour le substrat 10, il est également possible d'utiliser un ABS chargé, par exemple avec des fibres de verre.

[0031] Bien entendu, d'autres variantes de polymères transparents sont également possibles, telles qu'un polyamide (PA), un polycarbonate (PC), un cyclo-oléfine (CO) ou encore un polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

[0032] Quand le substrat 10 est, de manière préférée, à base de polymère, la première étape 50 peut être obtenue à l'aide d'une phase de moulage conventionnelle comme par exemple à l'aide d'une injection dans un moule donnant l'ébauche de forme du futur cadran 9. En effet, une phase de moulage est rapide, précise et économique. Bien entendu, d'autres techniques peuvent être mises en œuvre pour réaliser la première étape 50 telles que, par exemple, la fabrication additive.

[0033] La première étape 50 peut également être utilisée pour réaliser au moins une forme de finitions sur l'ébauche du futur cadran 9. Ainsi, par exemple, le moule pourrait comporter un relief destiné à former un décor (guillochis, soleillage, côtes de Genève, clous de Paris, etc.) sur la face opposée à celle en vis-à-vis de la cellule photovoltaïque 1 de l'ébauche du futur cadran 9. Cependant, cette solution n'est pas privilégiée car ces finitions obtenues sur l'ébauche seraient aplanies en partie lors des étapes suivantes de dépôts sur le substrat 10 du procédé et le cadran 9 obtenu perdrait une partie de sa capacité de transmission. Pour ces raisons, de manière préférée, la surface supérieure du substrat 10 obtenue par la première étape 50 est lisse ou comprend une légère rugosité pour favoriser l'adhérence d'un dépôt ultérieur par-dessus.

[0034] Dans un premier mode de réalisation, le procédé 100 de fabrication comporte, après la première étape 50, une deuxième étape 60 destinée à former au moins une couche 20 de base, dite couche d'accroche, sur au moins une partie du substrat 10 obtenu lors de la première étape 50. Chaque couche 20 de base est relativement mince et de préférence comprend une seule couche d'un matériau. Toutefois, il est parfaitement envisageable que plusieurs couches 20 de base soit formées à base de matériaux, identiques ou différentes, sur le substrat 10. Le matériau de la (ou des) couche(s) 20 de base est de préférence métallique tel que à base de nickel, de cuivre, d'or ou d'argent, mais d'autres matériaux tel qu'un alliage d'au moins deux des métaux précédemment cités peut aussi être utilisé. De manière préférée, la couche 20 de base ou l'ensemble des couches 20 de base présente une épaisseur, c'est-à-dire la dimension selon l'axe vertical, comprise entre 10 nm et 1 μm comme, par exemple, être égale à 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm ou 1 μm .

[0035] La deuxième étape 60 peut être réalisée par différentes méthodes. Quand le substrat 10 est à base de polymère, la métallisation requise pour la deuxième étape 60 peut être rendue difficile pour les raisons d'adhérence et à cause d'incompatibilités chimiques entre les différents types de matériaux. Par exemple, les bains électrochimiques utilisés traditionnellement en horlogerie sont à base de composés cyanurés. Ils sont généralement incompatibles avec les interfaces métal-polymère, notamment parce que les cyanures (CN) complexent très fortement les métaux nobles. Ce phénomène peut entraîner une délamination à une interface métal-polymère qui est d'autant plus fragilisée si la couche 20 de base est ajourée, c'est-à-dire ne recouvre pas totalement la surface supérieure du substrat 10. En effet, de tels ajourages augmentent considérablement les zones de contact entre les cyanures et l'interface métal-polymère. Il est donc important que la formation de la couche 20 de base permette d'éviter une délamination ultérieure de l'interface entre le substrat 10 et la couche 20 de base lors d'éventuels traitements galvaniques ultérieurs et lors des traitements de la surface du cadran 9.

[0036] Selon une première variante de la deuxième étape 60, la couche 20 de base est formée sur le substrat 10 par un dépôt physique en phase vapeur (également connu de l'abréviation anglaise PVD). Dans cette variante, la couche 20 de base peut comprendre de préférence une couche métallique de chrome, d'argent, de nickel, d'aluminium, de titane, d'étain, de fer, de cuivre ou d'or. Cependant, d'autres types de métaux tels que l'aluminium et le titane peuvent également être utilisés. Une telle métallisation du substrat 10 par un dépôt physique en phase vapeur est directionnelle et donc permet de former la couche 20 de base uniquement sur la surface supérieure du substrat 10, ce qui permet de conserver le coefficient de transmission lumineuse du cadran 9 sans dépôt sur le reste du substrat 10 ce qui réduit le temps de traitement.

[0037] Selon une possibilité préférée de mise en œuvre de la deuxième étape 60, le dépôt d'une couche de chrome par un dépôt physique en phase vapeur comme couche 20 de base ou comme première couche 20 de base est effectuée. Une couche de chrome présente en effet une bonne adhérence avec un substrat 10 à base de M-ABS mais également avec d'autres polymères de manière générale. La première couche 20 de base à base de chrome peut, par exemple, présenter une épaisseur comprise entre 100 nm et 130 nm obtenue par un dépôt physique en phase vapeur sur un substrat 10 à

base de M-ABS. Toutefois, il peut être difficile de démarrer un dépôt galvanique sur le chrome à cause de sa réactivité (passivation) avec l'air ambiant.

[0038] Selon une variante de la possibilité préférée de mise en œuvre de l'invention, il est donc prévu, par-dessus la première couche 20 de base à base de chrome, une deuxième couche 20 de base, par exemple par un dépôt physique en phase vapeur, à base d'argent et/ou à base d'or afin d'assurer un dépôt homogène pour la suite du procédé 100 en limitant l'oxydation du chrome en surface pour garantir une bonne conductivité de l'ensemble de couches 20 de base qui est compatible à l'utilisation des bains galvaniques de finition standard. La variante de possibilité préférée de mise en œuvre de l'invention de la deuxième étape 60 permet donc d'obtenir un cadran 9 avec une coloration très proche de la cible grâce à la bonne adhérence de l'ensemble de couches 20 de base même si le substrat 10 est à base de polymère. La deuxième couche 20 de base à base d'argent peut présenter une épaisseur comprise entre 100 nm et 130 nm obtenue par un dépôt physique en phase vapeur sur la première couche 20 de base à base de chrome.

[0039] Bien entendu, cette combinaison de première et deuxième couches 20 de base pourrait être remplacée par une couche 20 de base comportant d'un gradient de composition allant de 100 % d'un premier matériau à 100 % d'un deuxième matériau. À titre d'exemple nullement limitatif, une couche 20 de base d'une épaisseur de 200 nm pourrait comporter un gradient de composition allant de 100 % de chrome contre le substrat 10 à 100 % d'argent sur la surface contre laquelle la couche 30 de travail sera déposée.

[0040] Si le matériau métallique choisi pour la deuxième étape 60 ne présente pas une adhérence suffisamment bonne avec le substrat 10, toute étape de galvanoplastie ultérieure peut utiliser un bain avec un électrolyte non cyanuré par exemple décrit ci-dessous et/ou une augmentation de l'adhérence de surface (application d'un apprêt ou d'un promoteur) afin d'améliorer la mise en œuvre de la deuxième étape 60.

[0041] Selon une deuxième variante de la deuxième étape 60, la couche 20 de base est formée sur le substrat 10 par un dépôt autocatalytique (connu sous les termes anglais „electroless plating“) après avoir créé et activé des sites 10B d'accroche sur au moins une partie de la surface du substrat 10.

[0042] Selon une possibilité de cette deuxième variante de la deuxième étape 60 illustré dans l'exemple des figures 11 à 13, le matériau à base de polymère du substrat 10 est choisi pour comprendre une phase butadiène 10A, tel que l'ABS ou le M-ABS, pour que des sites 10B d'accroche soient obtenus par oxydation de la phase butadiène 10A du substrat 10. Dans une première phase illustrée dans l'exemple de la figure 11, on forme le substrat 10 avec la phase butadiène 10A. Dans une deuxième phase illustrée à figure 12, on transforme par oxydation de la phase butadiène 10A au niveau de la surface externe du substrat 10 afin de créer des sites 10B d'accroche (parties en creux). Cette oxydation a lieu de préférence à l'aide d'ions permanganates (MnO_4^-) qui sont des anions des sels de l'acide permanganique, constitués de quatre atomes d'oxygène autour d'un atome de manganèse. Optionnellement, après cette phase d'oxydation, la surface du substrat 10 peut être traitée dans une solution aqueuse acide faible telle que du bisulfite de sodium pour retirer le produit d'oxydation.

[0043] Bien entendu, la deuxième phase de création de sites 10B d'accroche peut être obtenue par d'autres types de composés tels que, par exemple, un chrome hexavalent (chrome VI) mais ce composé est généralement moins privilégié car il est classé nocif par les législations européennes REACH en matière de substances chimiques et RoHS en matière de substance dangereuse dans les équipements électriques et électroniques.

[0044] Dans une troisième phase, les sites 10B d'accroche sont activés en traitant la surface du substrat 10 avec un colloïde métallique ou une composition métallique. Dans l'exemple illustré à la figure 13, des particules métalliques 10C sont immobilisées (adsorption) au niveau des zones 10B d'accroche afin de rendre le substrat 10 polymère davantage compatible pour recevoir un dépôt autocatalytique. Le métal du colloïde métallique ou de la composition métallique vient préférentiellement du groupe comprenant les métaux du groupe de transition I du tableau périodique des éléments ou du groupe de transition VIII. De préférence, le métal en question est le palladium, le platine, l'iridium, le rhodium, l'or ou l'argent ou un mélange d'au moins deux de ces métaux. Une possibilité préférée de mise en œuvre de la troisième phase utilise le palladium comme métal du colloïde métallique.

[0045] Le colloïde métallique peut également être stabilisé par un colloïde protecteur qui peut être métallique, organique ou d'autre forme. Par exemple, un colloïde protecteur métallique peut comprendre des ions d'étain (Sn^{2+}), de l'alcool polyvinylique (PVAL) ou de la polyvinylpyrrolidone (PVP). Dans une variante de la possibilité préférée de mise en œuvre de la troisième phase, la solution du colloïde métallique utilisée pour l'activation est donc une solution d'activateur avec un colloïde palladium/étain. Cette solution colloïdale est obtenue à partir d'un sel de palladium (palladium II), d'un sel d'étain (étain II) et d'un acide inorganique. Un sel de palladium (palladium II) préféré est le chlorure de palladium. Un sel d'étain (étain II) préféré est le chlorure d'étain. L'acide inorganique peut consister en acide chlorhydrique (HCl) ou acide sulfurique (H_2SO_4) avec une préférence pour le premier acide.

[0046] La température de la solution colloïdale pendant la deuxième phase d'activation peut être comprise entre 20 °C et 50 °C et de préférence de 35°C à 45°C, c'est-à-dire par exemple égale à 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C ou 50 °C. Le temps de traitement avec la solution d'activateur peut être de 0,5 min à 10 min, préférentiellement de 2 min à 5 min et encore plus préférentiellement de 3 min à 5 min, c'est-à-dire par exemple égal à 0,5 min, 1 min, 0,5 min, 1 min,

1,5 min, 2 min, 2,5 min, 3 min, 3,5 min, 4 min, 4,5 min, 5 min, 5,5 min, 6 min, 6,5 min, 7 min, 7,5 min, 8 min, 8,5 min, 9 min, 9,5 min ou 10 min.

[0047] La solution colloïdale se forme par réduction du chlorure de palladium en palladium à l'aide du chlorure d'étain (étain II). La conversion du chlorure de palladium en colloïde est complète. Par conséquent, la solution colloïdale ne contient plus de chlorure de palladium. La concentration de palladium (Pd^{2+}) peut être comprise entre $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ et $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, préférentiellement de $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ à $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ et encore plus préférentiellement de $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ à $45 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, c'est-à-dire par exemple égale à $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $45 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $55 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $65 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $85 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $90 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $95 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentration en chlorure d'étain (Sn^{2+}) peut être comprise entre $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ et $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, préférentiellement de $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ et encore plus préférentiellement de $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, c'est-à-dire par exemple égale à $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $1,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $3,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $4,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $5,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $6,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $7,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $8,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $9,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentration d'acide chlorhydrique (HCl) peut être comprise entre $100 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ et $300 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ (d'une solution à 37 % en poids de HCl), par exemple égale à $100 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $125 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $150 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $175 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $200 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $225 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $250 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$, $275 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $300 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$. Une solution colloïdale de palladium/étain comprend en outre des ions d'étain (étain IV) qui se forment par oxydation des ions d'étain (étain II).

[0048] Comme expliqué ci-dessus, pour la troisième phase d'activation, à la place du colloïde métallique, une solution d'une composition métallique peut être utilisée pour l'activation. Cette solution peut comprendre un acide et un sel métallique. Le métal dans le sel métallique consiste en un ou plusieurs des métaux des groupes de transition I et VIII du tableau périodique des éléments comme pour le colloïde métallique. Le sel métallique peut être un sel de palladium (palladium II), de préférence le chlorure de palladium, le sulfate de palladium ou l'acétate de palladium, ou un sel d'argent (argent II), de préférence l'acétate d'argent. L'acide est de préférence l'acide chlorhydrique (HCl). Alternativement, il est également possible d'utiliser un complexe métallique, par exemple un sel de complexe de palladium, tel qu'un sel d'un complexe de palladium-aminopyridine.

[0049] Le composé métallique dans la troisième phase d'activation peut présenter une concentration en métal comprise entre à une concentration de $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ et $80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, c'est-à-dire par exemple égale à $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $45 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $55 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $65 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. La solution du composé métallique peut être employée à une température comprise entre 25°C et 70°C et de préférence à 25°C , c'est-à-dire par exemple égale à 25°C , 30°C , 35°C , 40°C , 45°C , 50°C , 55°C , 60°C , 65°C ou 70°C . Le temps de traitement avec la solution d'un composé métallique peut être de 0,5 min à 10 min, préférentiellement de 2 min à 6 min et encore plus préférentiellement de 3 min à 5 min, c'est-à-dire par exemple égal à 0,5 min, 1 min, 0,5 min, 1 min, 1,5 min, 2 min, 2,5 min, 3 min, 3,5 min, 4 min, 4,5 min, 5 min, 5,5 min, 6 min, 6,5 min, 7 min, 7,5 min, 8 min, 8,5 min, 9 min, 9,5 min ou 10 min.

[0050] Après la troisième phase d'activation des sites 10B d'accroche sur le substrat 10, une quatrième phase destinée à former la couche 20 de base sur le substrat 10 peut être effectuée par un dépôt autocatalytique conventionnel (connu sous les termes anglais „electroless plating“) comme illustrée dans l'exemple de la figure 14. De préférence, la couche 20 de base selon cette deuxième variante de la deuxième étape 60 est à base de nickel et/ou de cuivre. Bien entendu, d'autres type de métaux compatibles au dépôt autocatalytique peuvent également être utilisés.

[0051] De manière différente de la première variante de réalisation de la deuxième étape 60, selon la deuxième variante de la deuxième étape 60, la formation de la couche 20 de base peut être sélective ou non, c'est-à-dire peut revêtir seulement partiellement le substrat 10 ou entièrement le revêtir. Dans ce dernier cas, le substrat 10 est entièrement métallisé par la (les) couche(s) 20 de base, aboutissant alors à une ébauche de cadran 9 avec un cœur préférentiellement à base de polymère pouvant se substituer à une ébauche de cadran classique en laiton.

[0052] Dans le premier cas, la formation sélective de la (les) couche(s) 20 de base selon la deuxième variante de la deuxième étape 60 peut être configurée pour métalliser une seule face du substrat 10 comme pour la première variante. La sélectivité peut être réalisée par un masquage sélectif soit à la deuxième phase de création des sites 10B d'accroche, soit à la troisième phase d'activation de ces sites 10B d'accroche, soit à la quatrième phase de dépôt catalytique. Une autre solution pour apporter une sélectivité de la deuxième variante de la deuxième étape 60 peut être d'adapter la première étape 50 du procédé 100 en fabriquant le substrat 10 à base de polymère à l'aide d'un moulage par bi-injection selon lequel un premier type de polymère avec une phase butadiène (tel que l'ABS) se trouve à la surface supérieure du substrat 10 et un autre type de polymère sans cette phase (tel qu'un PC) se trouve sur les autres faces du substrat afin que des sites d'accroche ne soient pas créés sur ces autres faces.

[0053] Selon une troisième variante de la deuxième étape 60, la couche 20 de base est formée sur le substrat 10 par dépôt atomique en couches (connu par les termes anglais „Atomic Layer Deposition“ ou ALD) et de préférence par dépôt atomique en couches assisté par plasma (connu par les termes anglais „Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition“ ou PEALD). L'ALD est un procédé de dépôt de couches à l'échelle atomique permettant des dépôts d'épaisseur très uniformes qui consistent à exposer une surface successivement à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces de composés métalliques, oxydes ou autres matériaux. La technologie ALD est basée sur des réactions de surface auto-saturées qui ont lieu séquentiellement permettant une croissance contrôlée. En général, un cycle ALD comprend au moins deux injections de précurseurs, ces injections étant séparées par une étape de purge servant à éliminer le précurseur et les produits de réaction superflus avant l'introduction de l'autre précurseur. Avantagusement, la

technologie ALD permet de déposer des couches sur une surface présentant un très fort rapport d'aspect, car la réaction se déroule sur une monocouche de gaz précurseurs adsorbés directement à la surface. Dans ce cas, la (les) couche(s) 20 de base peut comprendre un matériau électriquement conducteur tel qu'un métal comme du platine, du palladium, du chrome, de l'argent ou un alliage de ces métaux.

[0054] De manière générale, les trois variantes ci-dessus de la deuxième étape 60 ne sont pas exhaustives. Ainsi, la (les) couche(s) 20 de base peu(ven)t également être formée(s) par d'autres techniques telles qu'un dépôt autocatalytique chimique par pulvérisation ou un trempage.

[0055] Après la deuxième étape 60, le procédé 100, selon le premier mode de réalisation, comporte une troisième étape 70 destinée à ajourer partiellement la (les) couche(s) 20 de base d'ouvertures 25 selon des sections prédéterminées. Comme expliqué ci-dessus, dans le cas d'une application à un cadran 9, les sections prédéterminées sont prévues dans des dimensions inférieures à 35 µm selon toute l'épaisseur de la (des) couche(s) 20 de base permettant aux ouvertures 25 d'être non perceptibles par un œil nu humain. C'est pourquoi, la troisième étape 70 est parfois désignée par la suite par l'étape destinée à micro-perforer la (les) couche(s) 20 de base. Ces micro-perforations ou ouvertures 25 permettent à la lumière incidente de traverser la (les) couche(s) 20 de base pour être transmise dans le substrat 10. De manière préférée, les ouvertures 25 laissent transmettre entre 8 % et 25 % de la lumière incidente sur le cadran 9 à au moins une cellule photovoltaïque 1 située sous le substrat 10.

[0056] Bien entendu, la densité (rapport entre la surface des sections prédéterminée et la surface totale supérieure du cadran 9) et la distribution (répartition des sections prédéterminées sur la surface totale supérieure du cadran 9) des ouvertures 25 influence la transmission de la lumière incidente au travers du cadran 9. Ainsi, plus la densité des ouvertures 25 est importante, plus la transmission de lumière sera élevée et plus la distribution des ouvertures 25 sera homogène, plus la répartition de lumière sur la surface de la cellule photovoltaïque 1 sera équitablement répartie. Par ailleurs, chaque étape 70 de micro-perforation doit être précisément contrôlée en section (ou en diamètre) et en position pour obtenir une esthétique nette. On comprend également que les dimensions des ouvertures 25 sont adaptées afin qu'elles ne soient pas bouchées à la fin de l'exécution du procédé selon l'invention, c'est-à-dire qu'il reste tout ou partie des ouvertures 25 traversantes à la fin de l'exécution du procédé selon l'invention. Selon un exemple, les ouvertures 25 ont une section circulaire d'un diamètre compris entre 20 µm et 30 µm comme par exemple égales à 20 µm, 21 µm, 22 µm, 23 µm, 24 µm, 25 µm, 26 µm, 27 µm, 28 µm, 29 µm et 30 µm. En outre, à titre d'exemple nullement limitatif, un espacement uniforme, c'est-à-dire une distance de centre à centre entre chaque ouvertures 25, peut être compris entre 30 µm et 70 µm, comme par exemple égale à 30 µm, 35 µm, 40 µm, 45 µm, 50 µm, 55 µm, 60 µm, 65 µm et 70 µm, avec une largeur de matière étant toujours présente entre les ouvertures 25 et préférentiellement au moins égale à 3 µm.

[0057] Selon une variante de l'étape 70 de micro-perforation, une variation des sections des ouvertures 25 peut être exécutée en demi-teinte (connu sous le terme anglais „halftone“) afin de donner une variation apparente de profondeur de teinte du cadran 9. Plus précisément, comme visible dans l'exemple de la figure 15, une augmentation des sections des ouvertures 25 peut être prévue selon la direction F (vue grossie à gauche de la figure 15) de telle sorte que l'œil nu humain ne discerne pas ces points mais les intègre pour donner une illusion de plusieurs niveaux de luminosité d'une teinte (vue non grossie à droite de la figure 15). Ainsi, l'étape 70 de micro-perforation en demi-teinte peut être utilisée afin de limiter ou adapter l'impact visuel des ouvertures 25. Par exemple, les ouvertures 25 peuvent être localisées afin de former un dessin ou un motif sur le cadran 9 en variation de teinte tout en maintenant la transmission au travers du cadran 9.

[0058] Selon une autre variante de l'étape 70 de micro-perforation, les ouvertures 25 peuvent être utilisées pour simuler un décor tel qu'un guilloché ou un satinage (stries sensiblement parallèles entre elles) ou le soleillage (stries concourantes en un centre unique qui est visible ou non) habituellement obtenu à l'aide d'une brosse et/ou d'un abrasif. En configuration l'étape 70 de micro-perforation (section, densité, distribution, etc. dans le plan supérieur du cadran 9), ces décors ou guilloché peuvent être obtenus ou du moins renforcés visuellement, tout en contribuant à la transmission au travers du cadran 9.

[0059] L'étape 70 de micro-perforation peut être réalisée par différentes méthodes telles que des techniques de lithographie ou de gravage chimique. De préférence, elle est réalisée par ablation laser, c'est-à-dire un enlèvement localisé par sublimation de matière par rayonnement laser. Selon une variante préférée, l'ablation laser utilise un nanolaser, c'est-à-dire avec une durée d'impulsion généralement de l'ordre des nanosecondes (par exemple de 0,1 ns à 100 ns). La fréquence de répétition d'impulsions du laser peut être de 3,3 kHz avec une puissance qui peut varier selon le diamètre des ouvertures 25 souhaité. En effet, l'utilisation d'un nanolaser permet de contrôler le temps de cycle pour limiter les coûts de fabrication notamment par l'utilisation d'un équipement laser financièrement abordable. Bien entendu, l'utilisation d'une source laser plus onéreuse telle qu'un femtolaser ou un picolaser peut également être utilisée.

[0060] Bien entendu, quand la surface inférieure du substrat 10 comprend également la (les) couche(s) 20 de base, l'étape 70 de micro-perforation doit être réalisée sur les deux faces afin d'obtenir l'aspect souhaité de cadran 9 tout en ayant une bonne transmission de la lumière au travers du cadran 9 soit en utilisant les réflexions internes, soit en utilisant un analyseur à balayage afin d'aligner les ouvertures 25 de chacune des faces entre elles. On comprend également qu'il est également possible de retirer la (les) couche(s) 20 de base de la face inférieure du substrat 10.

[0061] Dans un deuxième mode de réalisation du procédé 100, à la place des étapes successives 60 puis 70, une étape 65 unique peut être prévue afin de former ladite au moins une couche 20 de base de manière sélective sur le substrat

10 pour former ladite au moins une couche 20 de base directement avec les ouvertures 25 selon les sections prédéterminées permettant aux ouvertures 25 d'être non perceptibles par un œil nu humain lors du dépôt de la couche 20 de base selon les mêmes effets techniques et avantages des étapes successives 60 puis 70 du premier mode de réalisation. Un tel dépôt sélectif peut être réalisé par exemple par dépôt atomique en couches à surface sélective (connu par les termes anglais „Area Selective Atomic Layer Deposition“ ou AS-ALD) ou par galvanoplastie sélective (électroformage) comprenant par exemple une phase de lithographie d'un moule à au moins un niveau (chaque partie en saillie formera les ouvertures 25) suivie d'une phase de remplissage du moule par galvanoplastie d'au moins un matériau (la matière déposée formera la (les) couche(s) 20 de base).

[0062] Après la formation de la (les) couche(s) 20 de base avec les ouvertures 25 selon l'étape 65 (ou selon les étapes 60 puis 70), le procédé 100 comporte avantageusement une étape 80 destinée à former au moins une couche 30 de travail sur la (ou les) couche(s) 20 de base sans boucher les ouvertures 25, c'est-à-dire sans totalement recouvrir les sections prédéterminées des ouvertures 25. Comme illustré dans l'exemple de la figure 5, la couche 30 de travail est préférentiellement métallique et est plus épaisse que la (les) couche(s) 20 de base. De préférence, la couche 30 de travail présente une épaisseur, c'est-à-dire la dimension selon l'axe vertical, d'au moins 1,5 μm , et encore plus préférentiellement d'au moins 2 μm .

[0063] Selon une variante préférée, l'étape 80 est réalisée par galvanoplastie. La couche 30 de travail peut être à base de différents métaux. Elle peut notamment être à base de cuivre, de nickel, de zinc, d'or, d'argent, de platine, de palladium, de rhodium, de ruthénium ou des alliages comprenant un ou plusieurs de ces éléments suivant qu'une couche 40 de finition soit prévue ou non comme expliquée ci-dessous. En effet, si une couche 40 de finition est employée, la couche 30 de travail peut être d'un matériau moins noble et moins coûteux tel que le cuivre, le nickel ou le zinc du fait qu'elle sera masquée par la couche 40 de finition. Si aucune couche 40 de finition n'est employée, la couche 30 de travail peut préférentiellement être à base de métal précieux donnant un maximum d'élégance esthétique tel que l'argent, l'or, le platine, le palladium, le rhodium ou le ruthénium.

[0064] Quand l'adhérence de la (les) couche(s) 20 de base au substrat 10 est élevée, les bains cyanurés peuvent être utilisés pour l'étape 80. Cependant, il est aussi possible d'utiliser des électrolytes sans cyanure pour améliorer l'adhérence de la (les) couche(s) 20 de base au substrat 10 à base de polymère. Cette option peut être intéressante, par exemple quand une couche 20 de base à base d'or est déposée par un dépôt physique en phase vapeur sur un substrat 10 à base de polymère, car l'adhérence de cette couche 20 de base peut ne pas être suffisante lors des étapes de galvanoplastie ultérieures à cause d'une délamination de l'interface or - polymère lié à la présence des cyanures. Les bains sans cyanure (sans cyanure complexé ou sans cyanure libre) limitent les problèmes de délamination à l'interface entre le substrat 10 à base de polymère et la (les) couche(s) 20 de base à base d'or, mais leur utilisation peut rendre plus difficile l'obtention d'un aspect argent opalin ciblé.

[0065] Avantageusement selon l'invention, comme illustré dans l'exemple de la figure 6, des opérations de finition manuelle destinées à former un décor 31 tel que des guillochis, le soleillage ou le satinage, qui nécessitent non seulement une bonne adhérence mais aussi une épaisseur de travail minimale, peuvent être effectuées sur la couche 30 de travail à la fin de l'étape 80. En effet, ces opérations génèrent une abrasion susceptible de décaper la (les) couche(s) 20 de base si aucune couche 30 de travail n'était présente selon l'invention, c'est-à-dire risquerait de mettre à nu le substrat 10 à base de polymère, en obligeant l'ébauche de cadran à être mise au rebut. La présence de la couche 30 de travail plus épaisse permet de réaliser de telles opérations de finition sur cette couche 30 de travail sans risque de rendre visible à l'œil nu le substrat 10 préférentiellement à base de polymère.

[0066] Après l'étape 80, le procédé 100 selon l'invention peut comporter une étape optionnelle 90 destinée à former une couche 40 de finition sur chaque couche 30 de travail pour adapter la couleur de finition souhaitée. Cette couche 40 de finition peut notamment comprendre l'argent, ce dernier étant souvent utilisé pour les décors en trois dimensions et la traditionnelle finition opaline qui sont typiquement souhaités pour un cadran 9 d'une montre haute de gamme. La couche 40 de finition apporte la couleur finale du cadran 9 et en fonction de la couleur souhaitée cette couche 40 de finition peut par exemple présenter une épaisseur, c'est-à-dire la dimension selon l'axe vertical, comprise entre 100 nm et 1 μm comme, par exemple, être égale à 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm ou 1 μm .

[0067] On comprend donc que les couches 30 de travail et 40 de finition peuvent comprendre le même matériau ou des matériaux différents. Par exemple, même si la couche 30 de travail comprend l'argent, il peut toujours être intéressant de déposer une couche 40 de finition comprenant elle aussi l'argent sur cette couche mais en diminuant par exemple la densité de courant pour améliorer la précision de la teinte de la couche 40 de finition et, incidemment celle du cadran 9. Chaque couche qui est formée au-dessus de la (les) couche(s) 20 de base notamment la couche 30 de travail et toute couche 40 de finition peut être déposée par galvanoplastie dans le même bain ou dans des bains différents. Cependant, d'autres techniques de dépôt peuvent également être employées pour la formation des couches 30, 40.

[0068] Dans l'exemple illustré à la figure 7, lors de la formation de la couche 30 de travail et toute couche 40 de finition, les parois entourant les ouvertures 25 se rapprochent au fur et à mesure des dépôts galvaniques qui se recouvrent successivement (la (les) couche(s) 20 de base est recouverte par la couche 30 de travail, elle-même, éventuellement, recouverte par une couche 40 de finition). Ce(s) recouvrement(s) améliore(nt) la réflexion contre les parois entourant les

ouvertures 25 et donc l'apparence globale du cadran 9, et il offre également une meilleure protection contre la corrosion des ouvertures 25.

[0069] D'autres couches peuvent également être utilisées, telle qu'une couche anti-diffusion entre la couche 40 de finition et la couche 30 de travail et/ou entre la couche 30 de travail et la (les) couche(s) 20 de base. Une telle couche anti-diffusion peut, par exemple, être à base de nickel. Elle est utilisée pour limiter les phénomènes de migration intermétalliques entre les couches et à stabiliser l'esthétique du cadran 9.

[0070] Quand les couches 30, 40 sont déposées par galvanoplastie, les paramètres de dépôt sont configurés afin d'éviter de boucher les ouvertures 25, c'est-à-dire sans totalement recouvrir les sections prédéterminées des ouvertures 25. En particulier, une densité de courant faible est privilégiée et pour cette raison la densité de courant est de préférence au plus $0,8 \text{ A}\cdot\text{dm}^2$ et encore plus préférentiellement au plus $0,6 \text{ A}\cdot\text{dm}^2$. Cela permet de moins pénétrer horizontalement dans les ouvertures 25. Une durée de plongée plus longue dans le bain galvanique imposée par une densité de courant limitée est également avantageuse, par exemple une durée d'au moins 6 min et de préférence au moins 7 min.

[0071] En outre, ce risque de bouchage des ouvertures 25 est surtout important pour la couche 30 de travail au vu de son épaisseur importante (par rapport à celles notamment des couches 20, 40) et la concentration des lignes de champs électriques dans le bain électrolyte à la périphérie des ouvertures 25. Pour cette raison, des agents nivelants peuvent être présents dans le bain galvanique lors de la formation de la couche 30 de travail. Les agents nivelants peuvent comprendre par exemple des ammoniums quaternaires (NR_4^+) qui sont des cations polyatomiques de structure générale N-R_4 , les groupes R pouvant être les groupes alkyles ou aryles identiques ou différents. D'autres possibilités pour les agents nivelants sont le benzyle-phényle modifié, le polyéthylèneimine (PEI), le 4-cyanopyridine ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$) et le chlorure de 3-diéthylamino-7-(4-diméthylaminophénylazo)-5-phénylphénazinium ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$). L'utilisation d'un agent nivelant peut permettre notamment de ralentir et limiter la croissance horizontale de la couche déposée qui a une tendance à boucher les ouvertures 25. En effet, le potentiel zêta positif des agents nivelants, c'est-à-dire la charge électrique sur la surface de ces particules, favorise leur adsorption sur la périphérie des ouvertures 25 qui présente une forte densité de charge négative. Les agents nivelant peuvent ralentir alors la croissance sur le périmètre des ouvertures 25, ce qui aide à éviter ou du moins limiter le bouchage et à conserver une forte transmission de lumière au travers des ouvertures 25. On comprend donc le(s) bain(s) électrolytique(s) peut comprendre au moins un agent nivelant pour former par galvanoplastie chaque couche 30 de travail et/ou chaque couche supplémentaire telle que la couche 40 de finition formée au-dessus de la (les) couche(s) 20 de base.

[0072] Entre le dépôt des différentes couches 20, 30, 40 mentionnées ci-dessus, des étapes de neutralisation et de rinçages peuvent avoir lieu afin de ne pas polluer les bains entre eux et de démarrer une étape avec une surface propre et active. Une étape de dégraissage peut également avoir lieu entre certains des dépôts, par exemple avant le dépôt de la couche 40 de finition.

[0073] Au vu de ce qui précède, par rapport à un procédé de fabrication dans lequel on empile des couches puis on réalise une perforation au travers l'ensemble des couches formées sur le substrat, les inventeurs ont pu constater que l'invention présente plusieurs avantages. Tout d'abord, on évite la pollution et la diffusion dans les couches 30, 40 par relargage de métaux des couches 20 ou du polymère du substrat 10. Le temps de cycle de l'étape 70 pour réaliser les ouvertures 25 est bien plus court voire est totalement retiré par l'étape 65 alternative formant directement les ouvertures 25. On peut utiliser un équipement laser plus financièrement abordable pour l'étape 70. L'apparence du cadran 9 dans les zones des ouvertures 25 est nettement améliorée. L'adhésion des couches 20, 30, 40 au substrat 10 est bonne. Enfin, les cadrans 9 obtenus sont stables au vieillissement.

[0074] Afin de quantifier l'amélioration de l'apparence du cadran 9 obtenu, un essai avec une étape de micro-perforation a été réalisé sur un dépôt métallique d'une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ à l'aide d'un femto-laser. Il a été observé que le perçage par femto-laser dégrade très fortement l'aspect de la couche supérieure qui était dans l'essai à base d'argent. De plus, il a également été observé que les ouvertures ont une section non constante d'aspect généralement conique qui détériore l'aspect visuel du cadran dû à la détérioration du matériau des parois entourant les ouvertures. En outre, cette forme conique réduit également la transmission de lumière au travers des ouvertures (la section qui diminue en s'approchant du substrat réduit la partie de la lumière incidente potentiellement transmise).

[0075] Avantageusement selon l'invention, les couches 30, 40 décrites ci-dessus sont compatibles avec les procédés traditionnels de finition et/ou de décors en trois dimensions de cadran 9 tels que par exemple le soleillage, le giclage (variante de sablage augmentant la rugosité pour donner une réflexion diffuse de la lumière incidente), l'estompage (variante du giclage donnant une rugosité moins prononcée) ou le satinage. Ces finitions et décors 31, 41 peuvent être réalisés pièce à pièce après la formation des couches 30, 40, ce qui permet d'obtenir plusieurs types de cadrans 9 différents en utilisant un même moule d'injection pour le substrat 10.

[0076] Selon un exemple de fabrication illustré à la figure 7, une première finition 31 peut être réalisée sur la couche 30 de travail avant la formation d'une couche de finition 40, cette dernière répliquant une forme décorée 41 de la première finition 31 de la couche 30. Bien entendu, une finition 41 peut également être effectuée uniquement sur la couche 40 de finition après sa formation (pas de finition 31 sur la couche 30) ou une seconde finition pour perfectionner l'apparence de la forme décorée 41 initiée de la première finition 31 de la couche 30 peut être effectuée.

[0077] Le procédé 100 de fabrication est, avantageusement selon l'invention, exploitable non seulement sur les cadrans 9 plats mais aussi sur les cadrans 9 présentant des décors en trois dimensions. Comme illustré dans l'exemple de la figure 9, l'empilement des couches 20, 30, 40 avec les ouvertures 25 est suffisamment robuste pour résister aux procédés de finition traditionnels tels que le soleillage, le giclage et l'estompage et permet alors la décoration du cadran 9 de se décliner en une multitude de finitions manuelles. La formation de la couche 20 de base avec ouvertures 25 au préalable permet, une fois réalisée, l'utilisation des électrolytes traditionnels et des opérations manuelles de finition incontournables pour l'obtention de la couleur et de l'état de surface caractéristique des luxueux cadrans 9 opalins. Le cadran 9 résultant du présent procédé 100 de fabrication permet une transmission suffisante de lumière à une cellule photovoltaïque 1 tout en permettant de masquer cette dernière, c'est-à-dire la rendre non perceptible par un œil humain. Il est donc possible d'opter pour une cellule photovoltaïque 1 dont l'esthétique n'est pas avantageuse tout en ayant des hautes exigences esthétiques et des coûts moins importants pour la fabrication du cadran 9. Afin de faciliter le montage du cadran 9 sur la cellule photovoltaïque 1 tel que son orientation, le substrat 10 peut être formé lors de l'étape 50 avec des butées formant des pieds 8 de cadran pouvant par exemple être emboîtés élastiquement.

[0078] Dans un exemple de fabrication illustré à la figure 8, après l'étape 80 ou 90, le procédé 100 peut comporter une étape finale 95 optionnelle avec au moins une phase destinée à former une couche 45 de protection sur la surface supérieure du cadran 9, c'est-à-dire sur les couches 30 et/ou 40 et le fond des ouvertures 25, notamment quand les couches 30 et/ou 40 sont à base d'argent, car ce dernier est un métal fragile et sensible à l'environnement atmosphérique. La couche 45 de protection peut par exemple comprendre un oxyde tel que de l'alumine (Al_2O_3) et/ou du dioxyde de titane (TiO_2) formé par ALD, une couche de parylène (C_8H_8) déposée par un dépôt chimique en phase vapeur (connu sous l'abréviation anglaise „CVD”) ou une couche de silicate (un sel combinant le dioxyde de silicium (SiO_2) à d'autres oxydes métalliques) déposée par un dépôt chimique en phase vapeur. La (ou les) couche(s) 45 peu(ven)t permettre de former un cadran 9 plastique semi-transparent avec des revêtements ALD qui protège(nt) la base plastique du substrat 10 et/ou tout dépôt du ternissement tel qu'à base d'argent et/ou qui génère(nt) tout un panel de couleurs par phénomènes d'interférence au travers des couches 45 (la couleur visible est modulée à partir de la lumière partiellement réfléchie).

[0079] De manière additionnelle ou substitutionnelle, comme pour un cadran horloger traditionnel, l'étape finale 95 peut également comporter une phase destinée à former une couche 46 de vernis sur la surface supérieure du cadran 9 produit aux fins de protection et pour assurer la stabilité de l'apparence du cadran 9 dans le temps. Les vernis traditionnels de type Zapon® comprennent des diluants et des solvants qui risquent de dissoudre le matériau d'un substrat 10 à base de polymère ce qui peuvent les rendre incompatibles avec ces derniers.

[0080] Si la couche 45 de protection est jugée insuffisante pour éviter des interactions entre le vernis Zapon® et le substrat 10, une couche 46 de vernis bi-composants à base de polyuréthane acrylique peut être utilisée à la place. Un tel vernis comprend un composé de polymères acrylique et polyuréthane qui ont des structures chimique et physique différentes mais sont solidement associés dans le composé qui ne risque pas de réagir avec un substrat 10 à base de polymère. Bien entendu, il est également envisageable une première phase de formation d'une couche 46 de vernis bi-composants à base de polyuréthane acrylique suivie par une deuxième phase de formation d'une couche 46 de vernis traditionnel de type Zapon®.

[0081] Alternativement, le matériau du substrat 10 peut aussi être adapté à un polymère plus stable chimiquement tel que le polyamide pour améliorer la stabilité avec les couches 46 de vernis.

[0082] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation et variantes présentés et d'autres modes de réalisation et variantes apparaîtront clairement à l'homme du métier. Ainsi, les réalisations ci-dessus sont des exemples. Bien que la description se réfère à un ou plusieurs modes de réalisation et leurs variantes, ceci ne signifie pas nécessairement que chaque référence concerne le même mode de réalisation ou variante, ou que les caractéristiques s'appliquent seulement à un seul mode de réalisation ou variante. De simples caractéristiques de différents modes de réalisation et leurs variantes peuvent également être combinées et/ou interchangées pour fournir d'autres réalisations.

[0083] En outre, l'invention ne saurait se limiter à une pièce d'horlogerie. Ainsi, l'invention pourrait également être appliquée dans d'autres domaines tels que, par exemple, la bijouterie, la joaillerie, la maroquinerie, les arts de la table, les instruments d'optique ou les instruments d'écriture.

Revendications

1. Procédé (100) de fabrication d'un cadran horloger comportant les étapes suivantes :
 - a. se munir d'un substrat (10) en matériau transparent ;
 - b. former au moins une couche (20) de base sur au moins une partie du substrat (10), ladite au moins une couche (20) de base étant partiellement ajourée d'ouvertures (25) selon des sections prédéterminées permettant aux ouvertures (25) d'être non perceptibles par un œil nu humain ;
 - c. former au moins une couche (30) de travail sur chaque couche (20) de base sans boucher les ouvertures (25) afin de former un cadran (9) à l'apparence esthétique améliorée tout en autorisant la transmission à travers son épaisseur de rayonnements électromagnétiques.

2. Procédé (100) de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel le matériau transparent du substrat (10) est à base de polymère, de préférence styrénique.
3. Procédé (100) de fabrication selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape b comporte les phases suivantes :
 1. déposer ladite au moins une couche (20) de base sur le substrat (10) ;
 2. ajourer partiellement ladite au moins une couche (20) de base selon les sections prédéterminées.
4. Procédé (100) de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel la phase d'ajourage est obtenue par ablation laser, de préférence en utilisant un nanolaser.
5. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape b comporte la phase suivante :
 1. déposer de manière sélective ladite au moins une couche (20) de base sur le substrat (10) afin de former ladite au moins une couche (20) de base directement avec les ouvertures (25) selon les sections prédéterminées lors de son dépôt.
6. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant, après l'étape c, l'étape suivante :
 - d. former au moins une couche (40) de finition sur chaque couche (30) de travail sans boucher les ouvertures (25).
7. Procédé (100) de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel l'étape d est mise en œuvre par une galvanoplastie pour former une couche (40) de finition métallique.
8. Procédé (100) de fabrication selon la revendication 6 ou 7, dans lequel, à la fin de l'étape d, une opération de finition est mise en œuvre pour former un décor (41) sur la couche (40) de finition.
9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant l'étape finale suivante :
 - e. former au moins une couche (45) de protection et/ou une couche (46) de vernis sur la surface supérieure du cadran (9) afin de protéger l'apparence de ce dernier.
10. Procédé (100) de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape b, les sections prédéterminées des ouvertures (25) présentent des dimensions inférieures à 35 µm afin d'être non perceptibles par un œil nu humain.
11. Procédé (100) de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b est mise en œuvre par un dépôt physique en phase vapeur pour former une couche (20) de base métallique électriquement conductrice.
12. Procédé (100) de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les ouvertures (25) réalisées lors de l'étape b forment un décor.
13. Procédé (100) de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape c est mise en œuvre par une galvanoplastie pour former une couche (30) de travail métallique.
14. Procédé (100) de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel l'étape c de galvanoplastie utilise un bain galvanique comprenant des agents nivelants.
15. Procédé (100) de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à la fin de l'étape c, une opération de finition est mise en œuvre pour former un décor (31) sur la couche (30) de travail.

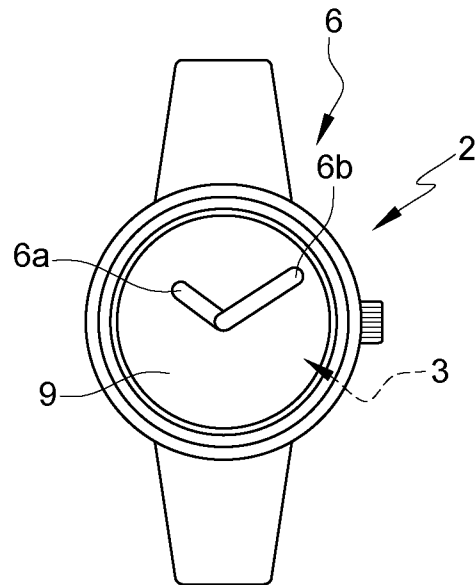


Fig. 1

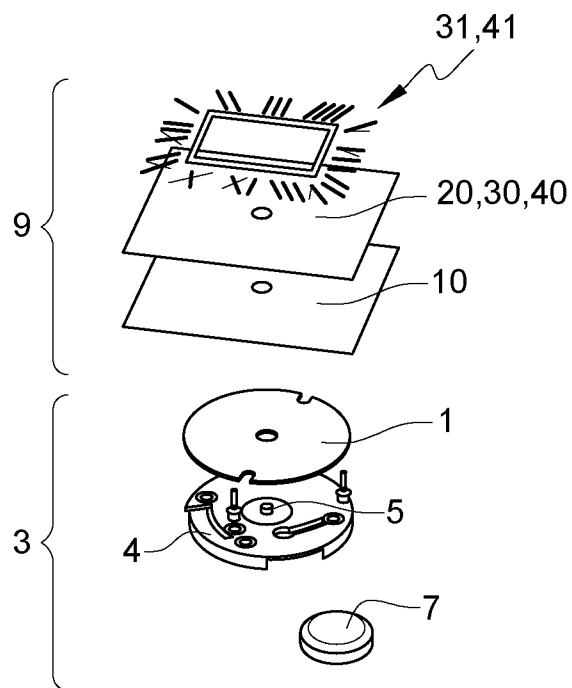


Fig. 2

Fig. 3

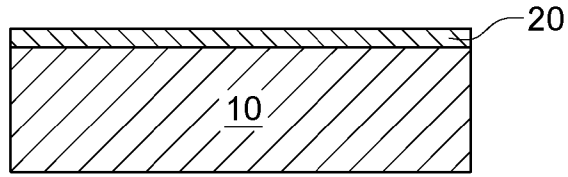


Fig. 4

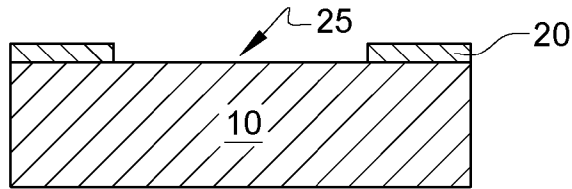


Fig. 5

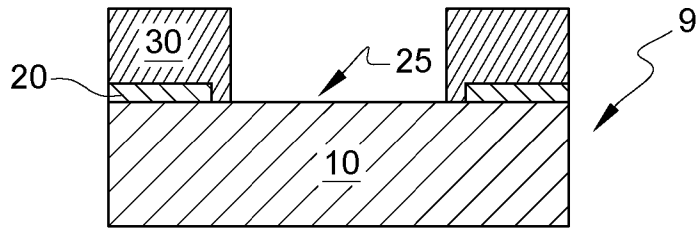


Fig. 6

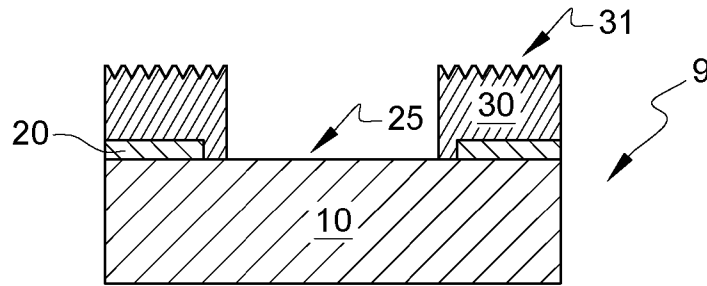


Fig. 7

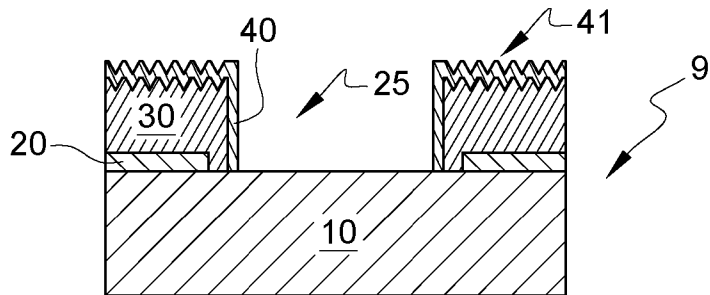
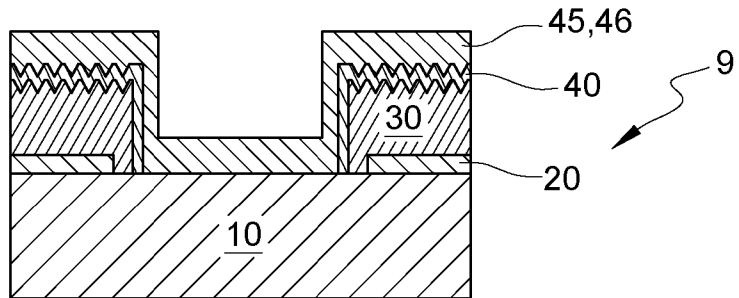


Fig. 8



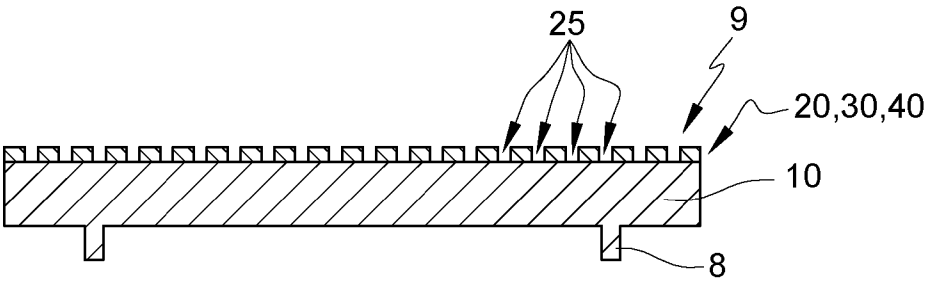


Fig. 9

Fig. 10

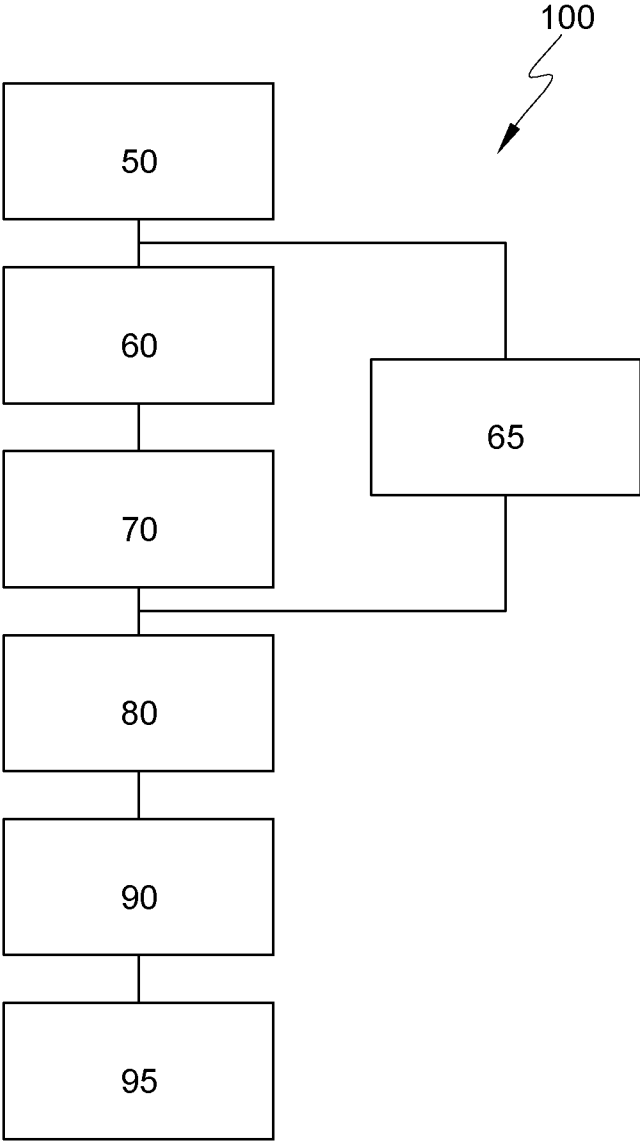


Fig. 11

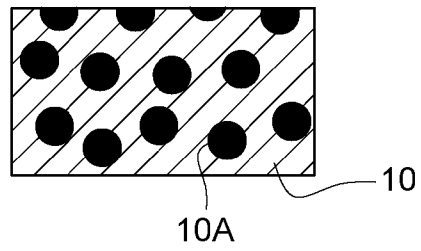


Fig. 12

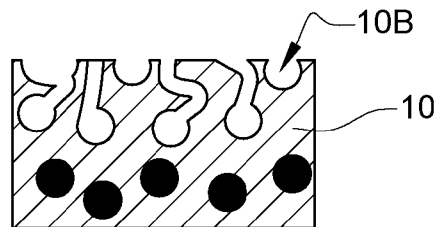


Fig. 13

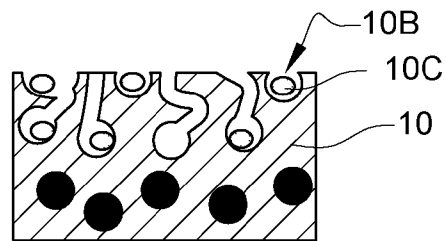


Fig. 14

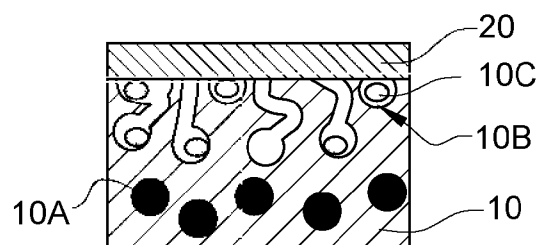
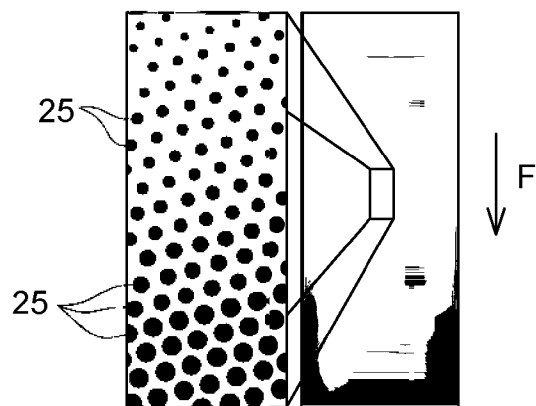


Fig. 15



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		COTE DU DOSSIER DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE BR144581/GB/YC/IME	
Demande nationale n° 2172023		Date du dépôt 28-02-2023	
Pays du dépôt CH		Date de priorité revendiquée	
Déposant (Nom) RICHEMONT INTERNATIONAL SA			
Date de la requête d'une recherche de type international 25-04-2023		Numéro donné par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN83703	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
IPC		Voir rapport de recherche	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents forment partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDECTIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION (Observations sur la feuille supplémentaire)			

Form PCT/ISA 201 A (11/2000)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

CH 2172023

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C25D7/00 G04B19/12
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C25D G04F G04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP H11 326549 A (KAWAGUCHIKO SEIMITSU KK) 26 novembre 1999 (1999-11-26)	1-3, 5-15
Y	* alinéas [0010] - [0017] * * alinéas [0019] - [0029] * * alinéas [0034] - [0035] * * figures 1-3 *	4
Y	EP 3 588 202 A1 (ROLEX SA [CH]) 1 janvier 2020 (2020-01-01) * alinéas [0016] - [0021] * * alinéas [0028] - [0029] * * alinéa [0052] * * figures 1-8 *	4
A	JP H07 244174 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 19 septembre 1995 (1995-09-19) * alinéas [0013] - [0016] * * alinéas [0019] - [0034] *	1-15
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"I" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

29 juin 2023

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Crottaz, Olivier

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

CH 2172023

C. (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2010/053752 A1 (OMATA TERUYUKI [JP] ET AL) 4 mars 2010 (2010-03-04) * alinéas [0017] - [0022] * * alinéas [0447] - [0457] * -----	1-15

1

Formulaire PCT/ISA/201 (suite de la deuxième feuille) (Janvier 2004)

page 2 de 2

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

CH 2172023

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H11326549	A	26-11-1999	JP 3611965 B2 19-01-2005
			JP H11326549 A 26-11-1999
EP 3588202	A1	01-01-2020	CN 110632840 A 31-12-2019
			EP 3588202 A1 01-01-2020
			JP 2020030201 A 27-02-2020
			US 2019391534 A1 26-12-2019
JP H07244174	A	19-09-1995	AUCUN
US 2010053752	A1	04-03-2010	CN 101501581 A 05-08-2009
			EP 2058715 A1 13-05-2009
			HK 1134148 A1 16-04-2010
			JP 5015156 B2 29-08-2012
			JP 2012163568 A 30-08-2012
			JP WO2008018551 A1 07-01-2010
			US 2010053752 A1 04-03-2010
			WO 2008018551 A1 14-02-2008