

11) Numéro de publication:

0 414 025 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90115056.5

(51) Int. Cl.5: **G04B** 37/22

22 Date de dépôt: 06.08.90

3 Priorité: 25.08.89 CH 3086/89

(43) Date de publication de la demande: 27.02.91 Bulletin 91/09

Etats contractants désignés:
DE FR GB IT

① Demandeur: ETA SA Fabriques d'Ebauches Schild-Rust-Strasse 17 CH-2540 Granges(CH)

Inventeur: Müller, Jacques Les Oeuchettes 18 CH-2732 Reconviller(CH) Inventeur: Triponez, André

CH-2516 Lamboing(CH)

Mandataire: de Raemy, Jacques et al ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA Passage Max. Meuron 6 CH-2001 Neuchâtel(CH)

- (S4) Objet recouvert d'une couche de protection.
- © L'objet utilisé notamment en horlogerie ou en bijouterie comporte un substrat qui en constitue l'ossature et qui est réalisé de préférence en fonte d'aluminium injectée. Un revêtement décoratif et de protection recouvre le substrat, revêtement qui consiste en un dépôt d'une première couche d'aluminium à l'état sensiblement pur et d'une seconde couche recouvrant la première, cette seconde couche étant constituée d'oxyde d'aluminium formée à partir de la première couche.

L'objet peut être une boîte de montre ou un maillon de bracelet.

OBJET RECOUVERT D'UNE COUCHE DE PROTECTION

25

30

La présente invention est relative à un objet décoratif et/ou utilitaire, utilisé notamment en horlogerie ou en bijouterie, comportant un substrat métallique constituant l'ossature de l'objet et un revêtement de protection recouvrant ledit substrat au moins en partie pour le rendre insensible aux contraintes extérieures qui peuvent se présenter.

1

Il est usuel de protéger des objets contre des contraintes extérieures tant physiques que chimiques au moyen de revêtements de protection consistant généralement en des dépôts de couches minces utilisant par exemple du nickel ou du chrome. Une protection particulièrement efficace et agréable d'aspect consiste à revêtir l'objet d'un oxyde d'aluminium si le substrat de base est de l'aluminium pur ou un alliage d'aluminium.

La publication japonaise JP-A-59-40 916 décrit un tel traitement sur une boîte de montre dont le substrat est fait en alliage d'aluminium. Ce traitement consiste à oxyder anodiquement le substrat dans une solution à 10-20 % d'acide sulfurique maintenue entre -4 et 10°C, solution dans laquelle est introduit de l'air comme agitateur. La tension électrique et la densité de courant sont progressivement augmentées de 24 à 90 V et de 2 à 7 A/dm² respectivement, de telle façon qu'une couche d'oxyde d'aluminium est créée qui présente des excroissances cristallines à la surface du substrat. La couche d'oxyde est ensuite imprégnée d'un liquide acqueux contenant un polymère fluorocarboné possédant des particules en forme de grains dont la dimension est plus petite que 2 µm et qui viennent se placer entre les excroissances cristallines pour finalement venir obturer les trous existant entre lesdites excroissances. Grâce à cette façon de faire, la résistance à l'usure des parties apparentes du boîtier de montre est améliorée.

A part les détails intéressants qu'elle apporte, la publication citée ci-dessus n'indique pas qu'il est nécessaire, pour obtenir un revêtement régulier présentant le bel aspect satiné propre à l'anodisation de l'aluminium, de pratiquer cette anodisation sur un substrat d'aluminium sensiblement pur ou tout au moins dépourvu d'éléments pouvant nuire à ce bel aspect. Le document US-A-4 640 625 met le doigt sur cette nécessité. Dans ce document en effet, il est prévu que la boîte de montre, faite en alliage d'aluminium anodisé, contienne moins de 0,01 % de silicium et moins de 0,01 % de fer (en poids). Cette faible valeur de silicium et de fer permet en effet d'éviter une diminution de brillance de la couche anodisée.

Dans l'article intitulé "All that Glister" de l'"Horlogical Journal", no 111, août 1968, pages 22-24, il est également indiqué que pour anodiser

une boîte de montre en aluminium, il est essentiel de posséder un matériau dont la pureté est de 99,99 % si l'on veut obtenir de bons résultat.

De mêmes observations sont faites dans les documents FR-A-2 360 112 et US-E-28527 où, pour le premier, la pièce de montre est moulée sous pression en aluminium pur et où, pour le second, les pièces sont faites massivement avec 99,8 % d'aluminium pur.

De l'enseignement des quatre documents cités ci-dessus, il résulte donc que pour anodiser avec succès un objet comme une boîte de montre dont le substrat est fait en aluminium, il faut disposer d'un matériau relativement pur. Cependant, il n'est nullement suggéré que ce substrat pourrait être réalisé en une autre matière que l'aluminium pur, comme de l'acier, du laiton ou encore de la fonte d'aluminium par exemple, qui alors serait recouverte d'une première couche d'aluminium à l'état sensiblement pur, puis d'une seconde couche recouvrant la première, ladite seconde couche étant constituée d'oxyde d'aluminium formée à partir de ladite première couche, comme le propose la présente invention.

Plusieurs modes d'exécution de l'invention vont être décrits maintenant qui sont des exemples non limitatifs de réalisation de l'invention et qui mettront en lumière les avantages apportés par la présente invention.

Exemple No 1.

Ce premier exemple est un mode d'exécution préféré de l'invention dans lequel le substrat, qui constitue l'ossature de l'objet à fabriquer, est réalisée au moyen de fonte d'aluminium qui peut être coulée ou injectée dans un moule pour lui donner sa forme définitive.

S'il s'agit de fabriquer une carrure de boîte de montre par exemple, on pourrait partir d'une barre d'aluminium pur, couper cette barre en tranches et usiner chaque tranche pour lui donner la forme qu'on désire atteindre. Il n'y aurait alors aucun problème à anodiser l'objet pour obtenir l'état de surface résistant aux contraintes extérieures qui se présentent à l'usage normal comme, par exemple des contraintes mécaniques (chocs, rayures) ou des contraintes chimiques (sueur). Pour des formes très simples, cette façon de faire peut être envisagée, encore que l'opération d'usinage reste longue et coûteuse. Un exemple d'un tel usinage peut être trouvé dans la montre flik-flak (marque déposées) où le boîtier comporte un fond-carrure rond, fait d'une pièce. Une fois le fond-carrure usiné, celui-ci

20

25

35

45

est anodisé puis coloré.

Si l'on décide d'avoir recours à de la fonte d'aluminium injectée, on s'affranchit de tout usinage mécanique puisque la boîte de montre sort de mou le dans sa forme définitive. On peut alors envisager les formes les plus diverses (boîte de forme ou boîte ronde, mais présentant plusieurs rayons de courbure différents). Si le bracelet est attaché à la boîte au moyen de ces cornes, ces dernières peuvent aussi être sorties de moule pour ne faire qu'une pièce avec la boîte. On évite ainsi pas mal d'opérations d'usinage.

La fonte d'aluminium présente cependant une haute teneur en silicium qui est présent pour faciliter le moulage. Cette haute teneur en silicium, entre 5 et 22 % en poids, présente un inconvénient majeur lorsqu'il s'agit d'anodiser la pièce moulée. En effet, les particules de silicium empêchent une anodisation régulière, ce qui a pour résultat un état de surface irrégulier présentant des zébrures ou des marbrures entraînant un état de surface inutilisable pour la vente de l'objet.

Pour remédier à cet inconvénient, la présente invention propose alors de revêtir la pièce en fonte d'aluminium d'une première couche d'aluminium à l'état sensiblement pur, dont la teneur en silicium est faible, par exemple inférieure à 0,5 %. Ce premier dépôt peut être réalisé par voie galvanique ordinaire, mais pourrait aussi être appliqué d'une autre façon, par dépôt physique en phase vapeur (PVD) par exemple.

Sur cette première couche d'aluminium à l'état sensiblement pur, il n'y a dès lors plus de difficulté à former une seconde couche d'oxyde d'aluminium (anodisation) formée elle-même à partir de la première couche. On a déjà dit plus haut, à propos de la publication JP-A-59-40 916, comment on peut s'y prendre pour créer cette seconde couche. La surface d'oxyde d'aluminium est produite par électrolyse, en utilisant le métal comme anode. La seconde couche peut présenter une épaisseur comprise entre 2,5 et 200 µm. En place d'acide sulfurique, on peut utiliser aussi un acide oxalique ou encore un acide chromique.

On a déjà dit que la seconde couche d'oxyde permet de proposer un objet d'une grande dureté superficielle et résistant aux agents chimiques. Cette seconde couche présente aussi l'avantage qu'elle peut être colorée soit par teinture de la couche, soit en ajoutant différents métaux au bain d'oxydation. On ajoutera que si une épaisseur de couche de 10 μ m est nécessaire pour résister à la corrosion et à l'usure, il faudra au moins une épaisseur de 20 μ m pour obtenir une bonne coloration.

L'exemple décrit ci-dessus concerne une boîte de montre. Il est clair que l'objet en question peut être un autre objet décoratif. Ce peut être par exemple un maillon de bracelet qui peut être moulé avec des formes aussi compliquées qu'on le souhaite, ce qui d'ailleurs est souvent le cas pour des maillons imbriqués les uns à la suite des autres.

Exemple No 2.

Au lieu d'être réalisé en fonte d'aluminium comme expliqué à l'exemple No 1, le substrat de ce deuxième exemple de réalisation est réalisé à partir de fonte de zinc. Ici, on utilise de préférence l'alliage du type Zamak (marque déposée) qui comporte en poids 3 à 6 % d'aluminium, 1,2 à 3,2 % de cuivre et des traces d'autres métaux. La fonte est coulée ou injectée dans un moule, puis le substrat obtenu est recouvert des même couches que celles qui ont été décrites à l'exemple No 1. La fonte de zinc présente les mêmes avantages que la fonte d'aluminium en ce sens que l'objet obtenu n'a pas besoin d'être usiné puisqu'il se présente immédiatement dans sa forme finie.

Exemple No 3.

lci on réalise le substrat en acier qu'on usine aux formes et dimensions qu'on désire atteindre. Une fois cet usinage terminé, on revêt le substrat des deux couches décrites à l'exemple No 1. Si l'usinage présente les désavantages évoqués plus haut, le revêtement en aluminium anodisé présente par contre les avantages qui ont été cités : dureté, bel aspect satiné et, éventuellement, coloration.

Exemple No 4.

Le substrat est réalisé en laiton qu'on usine subséquemment. Après usinage, on revêt le substrat des deux couches décrites à l'exemple No 1. Ce mode d'exécution présente les mêmes avantages et inconvénients cités à propos de l'exemple No 3.

Remarque finale.

L'objet de l'invention propose, ainsi qu'on le voit de tous les exemples exposés ci-dessus, le dépôt d'une couche d'aluminium sensiblement pur sur le substrat. Si ce dépôt est réalisé par plaquage galvanique, la ou les électrodes utilisées à cet effet laisseront après plaquage un ou des endroits du substrat qui n'auront pas été couverts par la première couche d'aluminium. Si le substrat est en fonte de zinc, en acier ou en laiton, l'opération subséquente d'oxydation anodique va entraîner

l'attaque chimique du substrat aux endroits non plaqués, jusqu'à provoquer un éventuel perçage du substrat. En employant les substrats qui viennent d'être cités, il y aura donc lieu de couvrir les zones de contact des électrodes par un matériau insensible à l'acide utilisé pour l'anodisation. Cette opération par contre n'est pas nécessaire si le substrat est une fonte d'aluminium qui est insensible audit acide. Ce fait confirme encore la préférence porté à l'objet fabriqué selon l'exemple No 1. Il va de soi que dans tous les cas pris en exemple, les points de contact seront choisis en des endroits où ils ne sont pas apparents, par exemple à l'intérieur de la boîte, s'il s'agit d'une boîte de montre.

10

15

Revendications

- 1. Objet décoratif et/ou utilitaire, utilisé notamment en horlogerie ou en bijouterie, comportant un substrat métallique constituant l'ossature de l'objet et un revêtement de protection recouvrant ledit substrat au moins en partie pour le rendre insensible aux contraintes extérieures qui peuvent se présenter, caractérisé par le fait que ledit revêtement comporte une première couche d'aluminium à l'état sensiblement pur et une seconde couche recouvrant la première, ladite seconde couche étant constituée d'oxyde d'aluminium formée à partir de ladite première couche.
- 2. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat est fait en fonte d'aluminium injectée contenant du silicium dont la teneur en poids est comprise entre 5 et 22 %.
- 3. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat est fait en fonte de zinc injecté.
- 4. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat est fait en acier.
- 5. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat est fait en laiton.
- 6. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la première couche est un dépôt galvanique dont la teneur en poids de silicium est inférieure à 0,5 %.
- 7. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la seconde couche est colorée.
- 8. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit objet est une boîte de montre.
- 9. Objet selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit objet est un maillon de bracelet.

20

25

30

35

40

45

50



RAPPORT DE RECHERCHE **EUROPEENNE**

EP 90 11 5056

	Citation du document avec ind		Revendication	CLASSEMENT DE LA
orie	des parties pe	rtinentes	concernée	DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 360 112 (DUCOMMUN page 2, ligne 40 - page 3, ligne		1,8	G 04 B 37/22
X	US-E-2 852 7 (CITIZEN WATC * colonne 1, lignes 63 - 65 * * col- ligne 26 *		1,7,8	
×	horological journal no. 111, août B.MORGAN: ""all that glisters"" * page 22, colonne de droite, ligr droite, ligne 14 *		1,7,8	
	GB-A-2 071 153 (CITIZEN WA' * page 1, lignes 6 - 107 *	 TCH CO LTD) 	1,7-9	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CI.5)
				G 04 B A 44 C
	-			
Le	présent rapport de recherche a été établi p	oour toutes les revendications		
Lieu de la recherche Date d'achèvement de la recherche		<u> </u>	Examinateur	
La Haye 12 novembre 9		12 novembre 90		PINEAU A.C.

- A: arrière-plan technologique
 O: divulgation non-écrite
 P: document intercalaire

- T: théorie ou principe à la base de l'invention
- &: membre de la même famille, document correspondant