

CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **717 987 B1**

(51) Int. Cl.: **C23D** **3/00** (2006.01)  
**A44C** **27/00** (2006.01)  
**G04B** **19/12** (2006.01)

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

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

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001358/2020

(22) Date de dépôt: 22.10.2020

(43) Demande publiée: 29.04.2022

(24) Brevet délivré: 30.11.2023

(45) Fascicule du brevet publié: 30.11.2023

(73) Titulaire(s):  
PATEK PHILIPPE SA GENEVE, Rue du Rhône 41  
1204 Genève (CH)

(72) Inventeur(s):  
Céline Coulet-Richard, 74200 Thonon-les-Bains (FR)  
Laurent Guillot, 25300 Pontarlier (FR)

(74) Mandataire:  
MICHELI & CIE SA, 122, Rue de Genève Case postale 61  
1226 Thônex (CH)

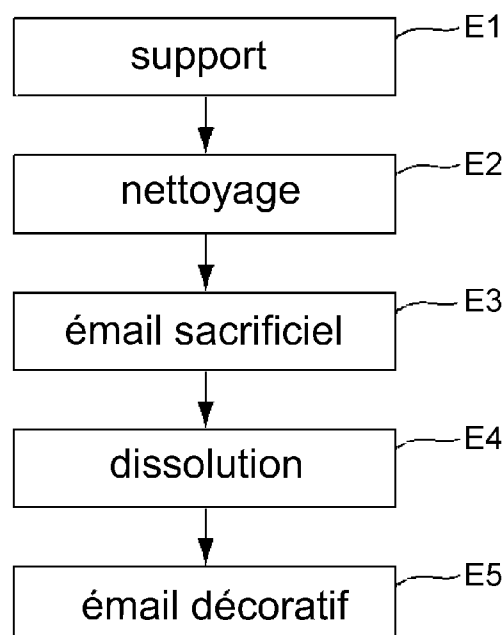
(54) **Procédé de traitement d'une surface d'un support en métal en vue de son émaillage.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement d'une surface d'un support en métal en vue de son émaillage. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- a) former sur ladite surface un revêtement d'email dit email sacrificiel (E3) ; et
- b) dissoudre ledit revêtement d'email sacrificiel (E4).

L'invention concerne également un procédé d'émaillage d'une surface d'un support en métal. Ce procédé comprend le traitement de ladite surface par le procédé de traitement selon l'invention puis la formation d'un revêtement d'email décoratif (E5) sur ladite surface.

Enfin, l'invention concerne un support émaillé obtenu par le procédé d'émaillage selon l'invention.



## Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une surface d'un support en métal en vue de son émaillage ainsi qu'un procédé d'émaillage d'une surface d'un support en métal. Le support selon l'invention est typiquement un élément d'horlogerie ou de bijouterie tel qu'un cadran ou un bracelet.

[0002] Traditionnellement en horlogerie, lorsque l'on souhaite émailler un élément métallique tel qu'un cadran, ce dernier est préalablement dégraissé, puis nettoyé, par exemple en réalisant un sablage et/ou un décapage à l'acide sulfurique.

[0003] Ensuite, pour former un revêtement d'émail sur la surface d'un cadran ainsi préparé, de l'émail, initialement sous la forme d'une poudre, est mélangé à de l'eau pour former une pâte. Cette pâte est étalée sur le cadran puis passée au four, à une température typiquement comprise entre 700°C et 1000°C afin de se solidifier. Les opérations de dépôt de la pâte et de solidification par cuisson sont typiquement répétées un certain nombre de fois jusqu'à obtenir un revêtement multicouche ayant la terminaison souhaitée (épaisseur, couleur etc.).

[0004] Une difficulté technique lors de la mise en oeuvre d'un tel procédé réside dans la formation de bulles d'air au cours de l'émaillage, celles-ci se retrouvant piégées dans l'émail. Elles sont inesthétiques et peuvent devenir une contrainte technique par exemple dans le cas de la réalisation ultérieure d'un polissage de l'émail. En effet, en polissant l'émail on risque de venir „crever“ ces bulles et former ainsi des „cratères“, il est alors nécessaire de les reboucher en les préparant, c'est-à-dire d'une part en les limant pour pouvoir les remplir et d'autre part en les remplissant d'émail (formation d'une nouvelle pâte d'émail, remplissage et cuisson).

[0005] La présente invention vise à proposer un procédé permettant l'obtention d'un support en métal dont au moins une partie est recouverte d'émail, ledit émail comprenant le moins possible de bulles, en particulier le moins possible de bulles visibles à l'œil nu.

[0006] L'invention propose à cette fin un procédé de traitement d'une surface d'un support en métal en vue de son émaillage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) former sur ladite surface un revêtement d'émail dit émail sacrificiel ; et
- b) dissoudre ledit revêtement d'émail sacrificiel.

[0007] De préférence, l'étape b) comprend au moins un cycle de dissolution dudit émail sacrificiel comprenant les étapes suivantes :

- i) soumettre ledit revêtement d'émail sacrificiel à un acide fluoré ; puis
- ii) rincer le support de manière à neutraliser l'acide et à éliminer les sels métalliques formés.

[0008] De préférence, l'étape i) du cycle de dissolution de l'émail sacrificiel comprend le trempage du support recouvert d'émail sacrificiel dans un bain d'acide fluorhydrique, de préférence dans un bain d'acide fluorhydrique de concentration comprise entre 1 et 70%, de préférence à 50%. Il peut s'agir en particulier d'acide fluorhydrique tamponné ou BHF (Buffered Hydrofluoric Acid). Avantagusement, l'étape ii) est réalisée sous agitation mécanique pour favoriser le détachement des résidus d'oxydes métalliques formés lors de l'étape i). Elle comprend typiquement l'utilisation d'ultrasons.

[0009] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape ii) se décompose en :

- une première étape de rinçage pour neutraliser ledit acide fluoré, de préférence pendant au moins dix minutes ;
- une seconde étape de rinçage incluant des ultrasons, typiquement dans un bain à ultrasons, pour faire tomber les résidus de sels métalliques, de préférence pendant au moins trois minutes ; et
- une troisième étape de rinçage.

[0010] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape b) comprend au moins deux cycles de dissolution successifs, de préférence au moins trois.

[0011] Les étapes de rinçage réalisées dans le cadre de l'invention sont de préférence réalisées à l'eau dé-ionisée.

[0012] L'émail formé à l'étape a) du procédé selon l'invention est qualifié de „sacrificiel“ car destiné à être complètement dissout à l'étape b). Il s'agit typiquement d'un émail standard, tel que ceux utilisés en horlogerie. De manière avantageuse, ledit émail sacrificiel est un fondant, c'est-à-dire un émail exempt d'oxydes métalliques. En variante, il peut être coloré, par exemple noir.

[0013] Comme indiqué précédemment, le support du procédé selon l'invention est en métal. Dans la mesure où il est au moins en partie émaillé à l'étape a) puis soumis à un traitement visant à dissoudre l'émail formé à l'étape a) au cours de

l'étape b), il doit être résistant thermiquement et chimiquement. En effet, il doit supporter les températures de cuisson de l'émail s'élevant à au moins 700°C ainsi que les traitements de dissolution de l'émail.

**[0014]** Dans le cadre de la présente invention, le support est typiquement constitué d'un métal choisi parmi les métaux nobles et leurs alliages. De préférence, ledit métal est choisi parmi les platinoïdes, l'or et le molybdène ainsi que leurs alliages.

**[0015]** Typiquement, dans le cadre de la présente invention, le support en métal est un élément d'horlogerie ou de bijouterie tel qu'un cadran horloger ou un bracelet.

**[0016]** L'invention concerne également un procédé d'émaillage d'une surface d'un support en métal comprenant le traitement de ladite surface par le procédé de traitement selon l'invention puis la formation d'un revêtement d'émail décoratif sur ladite surface.

**[0017]** L'expression „émail décoratif“ est utilisée ici pour définir un émail non destiné à être dissout, par opposition à un „émail sacrificiel“.

**[0018]** Enfin, l'invention concerne un support émaillé susceptible d'être obtenu par le procédé d'émaillage selon l'invention.

**[0019]** D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est un schéma montrant les différentes étapes d'un procédé d'émaillage selon un mode de réalisation particulier de l'invention ;
- la figure 2 illustre schématiquement un cadran recouvert d'une couche d'émail sacrificiel obtenu après la mise en oeuvre des trois premières étapes du procédé décrit à la figure 1 ;
- les figures 3a à 3c illustrent schématiquement des étapes successives d'un cycle de dissolution permettant de dissoudre la couche d'émail sacrificiel illustrée à la figure 2 et formée au cours du procédé illustré à la figure 1.

**[0020]** En référence à la figure 1, au cours d'une première étape E1 d'un procédé d'émaillage selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on se munit d'un support en métal comprenant au moins une surface à émailler. Dans l'exemple illustré aux figures 2 à 3c le support est un cadran d'horlogerie 1 et cette surface correspond à la face supérieure du cadran 1, destinée à être exposée à la vue de l'utilisateur.

**[0021]** Le cadran 1 est constitué d'un alliage or - palladium (Au-Pd).

**[0022]** A une deuxième étape E2 optionnelle on nettoie au moins la surface à émailler du cadran 1. Cette étape comprend un dégraissage par exemple brûlage, par traitement aux hydrocarbures ou par dégraissage alcalin suivi de plusieurs rinçages puis un décapage à l'acide sulfurique. Lors de cette étape E2, un sablage peut également être réalisé, typiquement au tarte, dans le but d'homogénéiser la surface du cadran.

**[0023]** A une troisième étape E3, on forme un revêtement d'émail 2 dit „émail sacrificiel“ sur la surface à émailler. L'émail utilisé est un émail standard, du même type que les émaux traditionnellement utilisés en horlogerie. Il se présente initialement sous la forme d'une poudre qui mélangée à de l'eau devient une pâte. Après avoir étalé cette pâte sur la surface du cadran, ce dernier est passé au four. Un passage au four, à une température typiquement comprise entre 700°C et 1000°C, de préférence entre 800°C et 900°C, préférentiellement entre 800°C et 835°C, permet de solidifier l'émail.

**[0024]** Dans l'exemple illustré, l'émail sacrificiel 2 est un fondant.

**[0025]** Les opérations de dépôt de la pâte et de solidification par cuisson peuvent être répétées un certain nombre de fois jusqu'à obtenir un revêtement multicouche ayant la terminaison souhaitée. Typiquement, on réalise de multiples cuissons. L'émail sacrificiel est réalisé de manière à couvrir l'ensemble de la surface à émailler et évite ainsi son oxydation.

**[0026]** La figure 2 illustre schématiquement le cadran 10 correspondant au cadran métallique 1 recouvert d'une couche d'émail sacrificiel 2 obtenu à l'issue de l'étape E3.

**[0027]** A une quatrième étape E4, l'émail sacrificiel 2 du cadran 10 est dissout. Cela se fait typiquement en plusieurs sous étapes, telles que décrites ci-après.

**[0028]** Une première sous-étape de l'étape E4 consiste à plonger le cadran 10 obtenu à l'issue de l'étape E3 dans un bain d'acide fluorhydrique à 50% pendant 1 à 2 heures environ pour dissoudre l'émail sacrificiel 2. On réalise de préférence cette étape sur plusieurs cadrans 10 simultanément, les cadrans 10 étant typiquement disposés dans un panier ajouré 3 positionné dans une cuve 4 contenant l'acide, comme illustré à la figure 3a.

**[0029]** Une seconde sous-étape de l'étape E4 consiste à neutraliser l'acide fluorhydrique. Dans l'exemple illustré, le panier 3 contenant les cadrans est plongé dans un bain d'eau dé-ionisée en cascade. Cette étape, illustrée à la figure 3b, est poursuivie jusqu'à neutralisation de l'acide fluorhydrique.

**[0030]** Dans une troisième sous-étape de l'étape E4 le panier 3 contenant les cadrans est plongé dans un bain à ultrasons (illustré schématiquement à la figure 3c). Les cadrans sont ensuite rincés à l'eau dé-ionisée. Cette sous-étape permet

de décrocher les résidus d'oxydes métalliques formés lors de l'étape E3. Alternativement, les ultrasons pourraient être remplacés par un autre moyen d'agitation mécanique. L'utilisation des ultrasons présente toutefois l'avantage notable de se faire sans contact.

**[0031]** L'ensemble des sous-étapes de l'étape E4 décrites ci-dessus constitue un cycle de dissolution du revêtement d'email sacrificiel 2. Si nécessaire, l'homme du métier réalisera successivement plusieurs fois ce cycle de dissolution, l'objectif étant de dissoudre complètement la couche d'email sacrificiel 2 réalisée à l'étape E3.

**[0032]** A l'issue de l'étape E4 on obtient un cadran métallique dont la surface à émailler a été traitée au sens de la présente invention.

**[0033]** A une cinquième étape E5, on forme un revêtement d'email décoratif sur la surface ainsi traitée. Il s'agit d'une étape d'émaillage classique telle que l'étape E3. Cependant, on préférera généralement utiliser un email de couleur pour cette étape, au moins pour les premières couches du revêtement. On pourra ensuite réaliser un fondant par-dessus pour apporter protection et brillance au cadran décoré.

**[0034]** De manière surprenante, l'email dit email décoratif du cadran émaillé obtenu à l'issue de cette étape E5 présente moins de bulles, ou en tout cas moins de bulles visibles à l'oeil nu, qu'un email réalisé sur un cadran simplement nettoyé (via une étape telle que l'étape E2 par exemple). Avantageusement, le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un email décoratif ne comprenant aucune bulle visible à l'oeil nu. Dans le cadre de la présente invention, on considère qu'une bulle n'est pas visible à l'oeil nu si son diamètre est inférieur à 0,1 mm.

**[0035]** Bien que les mécanismes d'action ne soient pas clairement identifiés, il est clair que les étapes E3 et E4 ont permis de modifier physiquement et/ou chimiquement la surface à émailler du cadran 1. Ces étapes constituent un traitement de surface au sens de la présente invention. Elles incluent entre autres, une modification de la rugosité de la surface métallique.

**[0036]** Comme indiqué précédemment, diminuer la quantité de bulles dans l'email présente un avantage esthétique évident et est également particulièrement avantageux dans le cas où l'email décoratif est destiné à être poli.

**[0037]** La description qui précède s'attache à décrire un mode de réalisation particulier de l'invention à titre d'illustration non limitative, et l'invention n'est pas limitée à la mise en oeuvre de certaines caractéristiques particulières qui viennent d'être décrites, comme par exemple le fait que le support est un cadran horloger. Il peut en effet s'agir de tout autre support en métal dont une surface est destinée à être émaillée.

**[0038]** Si le support utilisé dans l'exemple illustré est constitué d'un alliage Au-Pd, celui-ci pourrait en variante être réalisé dans un autre matériau métallique, de préférence en un métal choisi parmi les métaux nobles ou en un alliage de tels métaux. Ces matériaux présentent en effet l'avantage de résister aux acides, de supporter la cuisson de l'email sans changement d'aspect et de ne pas s'oxyder.

**[0039]** Enfin, d'autres acides capables de dissoudre l'email, les acides fluorés, pourraient être utilisés à la place de l'acide fluorhydrique lors de l'étape E4.

## Revendications

1. Procédé de traitement d'une surface d'un support en métal en vue de son émaillage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
  - a) former sur ladite surface un revêtement d'email dit email sacrificiel ; et
  - b) dissoudre ledit revêtement d'email sacrificiel.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape b) comprend au moins un cycle de dissolution dudit revêtement d'email sacrificiel comprenant les étapes suivantes :
  - i) soumettre ledit revêtement d'email sacrificiel à un acide fluoré ; puis
  - ii) rincer le support de manière à neutraliser l'acide et à éliminer les sels métalliques formés.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'étape i) dudit cycle de dissolution comprend le trempage du support dans un bain d'acide fluorhydrique.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'étape ii) de rinçage se fait sous agitation mécanique.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agitation mécanique comprend l'utilisation d'ultrasons.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'étape ii) comprend :
  - une première étape de rinçage à l'eau, de préférence pendant au moins dix minutes ;
  - une seconde étape de rinçage dans un bain à ultrasons, de préférence pendant au moins trois minutes ; et optionnellement
  - une troisième étape de rinçage à l'eau.
7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que l'étape b) comprend au moins trois cycles de dissolution successifs.

## CH 717 987 B1

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit support est constitué d'un métal choisi parmi les métaux nobles et leurs alliages.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit émail sacrificiel est un fondant.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit support est un élément d'horlogerie ou de bijouterie tel qu'un cadran ou un bracelet.
11. Procédé d'émaillage d'une surface d'un support en métal comprenant le traitement de ladite surface par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10 puis la formation d'un revêtement d'émail décoratif sur ladite surface.
12. Support émaillé obtenu par le procédé selon la revendication 11.

Fig.1

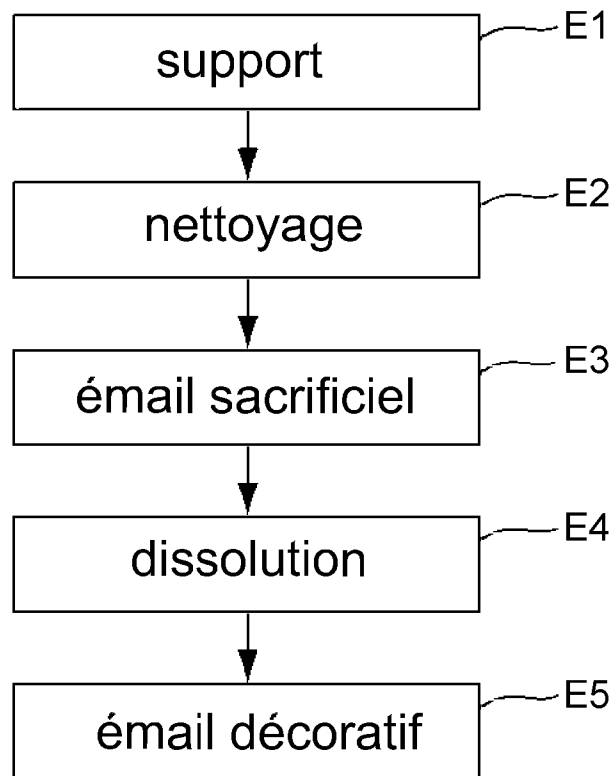


Fig.2

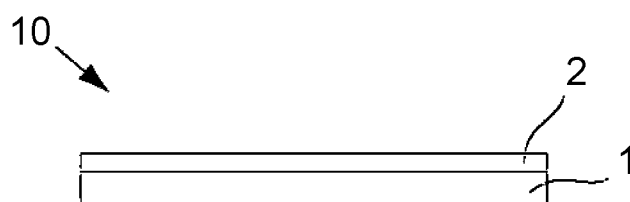


Fig.3a

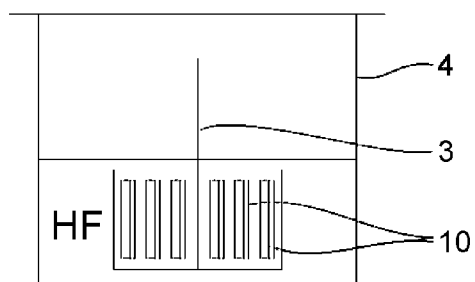


Fig.3b

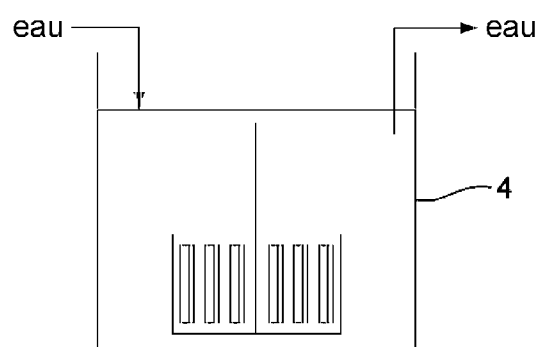


Fig.3c

