

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : G04B 37/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 87/ 04812 (43) Date de publication internationale: 13 août 1987 (13.08.87)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH87/00014 (22) Date de dépôt international: 3 février 1987 (03.02.87) (31) Numéro de la demande prioritaire: 00416/86-1 (32) Date de priorité: 4 février 1986 (04.02.86) (33) Pays de priorité: CH (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PRECI-COAT S.A. [CH/CH]; Louis-Chevrolet 19, CH-2300 La Chaux-de-Fonds (CH). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : AUBERT, François [CH/CH]; Midi 27, CH-2400 Le Locle (CH). MIR-EMAD, Bahman [CH/CH]; Route du Sordet 8, CH-2000 Neuchâtel (CH). (74) Mandataire: NITHARDT, Roland; Cabinet Roland Nithardt, 15, rue Edouard Verdan, CH-1400 Yverdon-les-Bains (CH).		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING ON A SUBSTRATE A WEAR-RESISTANT DECORATIVE COATING LAYER, AND OBJECT PRODUCED ACCORDING TO THIS METHOD (54) Titre: PROCEDE DE DEPOT SUR UN SUBSTRAT, D'UNE COUCHE D'UN REVETEMENT DECORATIF RESISTANT A L'USURE, ET OBJET REALISE SELON CE PROCEDE (57) Abstract The method disclosed comprises, during a first step, the vacuum deposition on the surface of a substrate (10) of at least a first layer (11) of at least one metal elected amongst a group including titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminium, to which there is added at least one element selected amongst the group including carbon, nitrogen, oxygen, boron, silicon, fluorine, chlorine, sulphur, phosphorus, and during a second step, the activation of said first layer by ionic bombardment in vacuum conditions and the simultaneous deposition of a second fine layer (12) of a metal and/or a metal alloy, and finally, during a third step, the galvanic deposition of a third layer (13) of a decorative metal coating on said second layer (12). (57) Abrégé Le procédé consiste à déposer sous vide, au cours d'une première étape, sur la surface d'un substrat (10), au moins une première couche (11) d'au moins un métal choisi parmi le groupe: titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène, aluminium, auquel on ajoute au moins un élément choisi parmi le groupe: carbone, azote, oxygène, bore, silicium, fluor, chlore, soufre, phosphore, à activer, au cours d'une seconde étape, cette première couche par bombardement ionique sous vide et à déposer simultanément une seconde couche fine (12) d'un métal et/ou d'un alliage métallique, et enfin à déposer galvaniquement, au cours d'une troisième étape sur cette seconde couche (12), une troisième couche (13) d'un revêtement métallique décoratif.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

PROCEDE DE DEPOT SUR UN SUBSTRAT, D'UNE COUCHE D'UN REVETEMENT DECORATIF RESISTANT A L'USURE, ET OBJET REALISE SELON CE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé de dépôt sur un substrat, d'une couche d'un revêtement décoratif résistant à l'usure, ce substrat constituant au moins une partie d'un objet décoratif et/ou utilitaire.

Elle concerne également des objets décoratifs ou utilitaires, réalisés par ce procédé, dont l'aspect esthétique est important.

On demande très souvent que les surfaces des objets décoratifs aient une couleur dorée. Lorsque ces objets ne sont pas en or massif, mais fabriqués en un métal non noble tel que le laiton, l'acier inoxydable, le zinc, etc ..., on peut obtenir cet aspect doré par application d'un revêtement superficiel d'or ou d'alliage d'or, le plus souvent par un procédé galvanique. Si l'on désire que ce revêtement soit résistant à l'usure et à la corrosion, son épaisseur doit au moins atteindre 10 micromètres.

A cet effet, on dépose en général galvaniquement une couche de base constituée d'un alliage de métal précieux à 14 ou 18 carats. Mais la résistance à la corrosion de ces alliages est souvent insuffisante, et leur couleur ne correspond pas exactement aux couleurs des alliages massifs, tels que ceux définis par exemple par les normes de l'industrie horlogère Suisse NIHS 03-50 (alliage 1N14, 2N18, 3N, 4N, 5N).

La résistance à la corrosion des placages d'or, ainsi que leur couleur, peuvent être améliorées par application galvanique d'une couche superficielle d'alliage d'or ayant une pureté supérieure ou égale à 22 carats, et correspondant exactement à la couleur désirée.

Etant donné le prix élevé de l'or, et sa faible résistance à l'usure, on a essayé de remplacer les placages d'or par des revêtements durs déposés sous vide, ou en phase gazeuse. A titre d'exemple, on applique couramment des revêtements de nitrure de titane, déposés par réactions

chimiques en phase gazeuse, par évaporation réactive, par projection ionique ou par pulvérisation cathodique, sur des objets décoratifs en métal, en carbures ou en nitrures métalliques frittés, ou en céramique. Ces revêtements ont l'avantage d'être très résistants à l'usure et de présenter un aspect doré.

Toutefois, la couleur obtenue par ces procédés n'est qu'approximativement celle de l'or, et un oeil exercé détecte aisément la différence. Ce défaut d'équivalence sera mis en évidence par la suite en référence aux figures 2 à 5.

D'autre part, l'obtention par projection ionique ou pulvérisation cathodique de revêtements de nitrure de titane très denses et résistant à la corrosion, implique des états de contrainte de compression très élevés dans la couche, et par conséquent des contraintes de cisaillement entre la couche et la matière de base qui favorisent le décollement du revêtement.

Pour une application anti-usure, le brevet américain No. 3 857 682 propose de déposer sous vide une fine couche d'or par-dessus le nitrure de titane. Cette idée a été reprise dans le brevet américain No. 4 252 862 et le brevet suisse No. 631 040, appliquée au domaine décoratif, dans le but de donner à la surface du nitrure de titane, la couleur exacte de l'or, ou d'un alliage d'or. Au cours de l'utilisation d'une pièce ainsi revêtue, l'usure du revêtement d'or ne se produit que sur les angles vifs et laisse apparaître le revêtement de nitrure de titane dont la couleur se distingue peu de celle du reste du revêtement.

Pour améliorer la brillance et la conformité de couleurs des revêtements de nitrure de titane, la publication japonaise No. 58.153.776 et la publication européenne No. 38.294, décrivent un procédé de dépôt conjugué de nitrure de titane et d'or, destiné à former sur tout ou partie de l'épaisseur du revêtement un composé de nitrure de titane/or. Cette manière de procéder semble toutefois poser des problèmes de corrosion, et la couleur obtenue est également éloignée des couleurs standards des revêtements dorés.

Finalement, le dépôt successif de fines couches de nitrure de titane et d'or, par procédé sous vide, améliore également la brillance du revêtement.

Malheureusement tous ces procédés connus ont comme défauts principaux :

- Le risque de décollement du revêtement provoqué par des contraintes de cisaillement aux surfaces de contact du nitrure de titane et de la matière de base.
- L'adhérence aléatoire, souvent mauvaise de l'or sur le nitrure de titane, sauf dans le cas d'un dépôt simultané de nitrure de titane et d'or.
- La difficulté d'obtenir une couleur standard par procédé de dépôt sous vide, et surtout de varier la couleur en fonction des demandes des utilisateurs, les procédés de dépôt d'or ou d'alliage d'or ne permettant pas de varier la couleur finale du revêtement d'un traitement à l'autre.

La présente invention se propose de pallier ces différents inconvénients et permet en particulier d'améliorer considérablement la résistance à l'usure, l'adhérence et l'aspect d'un dépôt à base de nitrure de titane avec revêtement final d'or.

Ce but est atteint par le procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape, on dépose sous vide, sur la surface du substrat, au moins une première couche d'au moins un métal choisi parmi le groupe : Titane, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niobium, Tantale, Chrome, Molybdène, Tungstène, Aluminium, auquel on ajoute au moins un élément choisi parmi le groupe : Carbone, Azote, Oxygène, Bore, Silicium, Fluor, Chlore, Soufre, Phosphore, en ce qu'au cours d'une seconde étape, on active cette première couche par bombardement ionique sous vide, et on dépose, au moins en partie simultanément une seconde couche fine d'un métal et/ou d'un alliage métallique, et en ce qu'au cours d'une troisième étape, on dépose galvaniquement sur cette seconde couche une troisième couche de revêtement métallique décoratif.

La présente invention sera mieux comprise en référence à la description d'exemples de réalisation et du dessin annexé dans lequel :

La figure 1 représente une vue schématique illustrant les différentes phases du procédé selon l'invention,

La figure 2 illustre le principe de la mesure de la couleur selon la norme de la Commission Internationale de l'Eclairage CIE 1976,

La figure 3 est une représentation graphique illustrant la brillance de la surface colorée d'un revêtement de nitrure de titane en fonction de la quantité d'azote qu'il contient,

La figure 4 illustre le taux de couleurs verte et rouge réfléchies par un revêtement de nitrure de titane en fonction de la quantité d'azote qu'il contient, et

La figure 5 représente le taux de couleurs bleue et jaune réfléchies par un revêtement de nitrure de titane en fonction de la quantité d'azote qu'il contient.

Selon une forme de réalisation particulièrement intéressante, le procédé décrit consiste à déposer sous vide, par exemple par pulvérisation cathodique, par évaporation sous vide ou par projection ionique, du titane en présence d'azote à la surface d'un objet métallique ou non métallique 10 schématiquement représenté par la fig. 1. Au cours de ce dépôt, la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de traitement varie continuellement de zéro à une valeur définie par le résultat souhaité, de telle manière que la composition du revêtement 11 en partant de la surface brute de l'objet, varie progressivement du titane pur à un nitrure de titane ayant une composition approximativement stoechiométrique. Selon une technique particulièrement avantageuse, on varie simultanément la polarisation électrique de l'objet traité, afin de varier progressivement les contraintes de compression mécanique d'une valeur minimale au début du revêtement à une valeur maximale à la fin du revêtement. De cette

manière, on obtient un revêtement qui, en partant de la surface brute de l'objet, présente un gradient déterminé de concentration en azote, de résistance et de contrainte mécanique. De ce fait, le revêtement obtenu présente des contraintes de cisaillement minimales à la surface de contact de l'objet et du revêtement, ainsi que les propriétés optiques, mécaniques et anticorrosives superficielles désirées.

Après dépôt de la première couche de nitrure de titane, le procédé consiste à préparer la surface supérieure de cette couche afin de la rendre apte à recevoir, par la suite une couche d'or ou d'alliage d'or, déposée par procédé galvanique, ayant la couleur définitive souhaitée, aussi proche que possible d'une couleur standard définie par les normes en usage. Pour cela, on effectue, au cours d'une première étape de la seconde phase de traitement, une activation de la surface de nitrure de titane par un bombardement ionique intense. Après cette première étape de traitement, on procède au dépôt d'atomes d'or, formant une couche intermédiaire 12, au cours d'une seconde étape de cette deuxième phase de traitement. Ce dépôt d'atomes d'or s'effectue sous vide par évaporation, par projection ionique ou par pulvérisation cathodique, tout en continuant à effectuer un bombardement ionique de la surface de nitrure de titane. Au cours de cette seconde étape on réduit progressivement la puissance de ce bombardement ionique.

Lorsque cette opération est réalisée, la surface de nitrure de titane activée est prête à recevoir une couche 13 d'or pur ou d'un alliage d'or de pureté élevée, déposée par un procédé galvanique, permettant de lui conférer la couleur désirée. Cette couleur peut être modifiée à volonté en changeant la composition du bain galvanique ou en modifiant les paramètres définissant les conditions du procédé de dépôt galvanique. De cette manière, différents objets d'un même lot préalablement revêtus d'une couche de base de nitrure de titane, puis d'une fine couche d'or, par un procédé sous vide, peuvent être revêtus d'une couche finale ayant des nuances de couleurs différentes selon qu'ils ont été traités dans tel ou tel autre bain galvanique ou selon que les conditions de traitement ont été modifiées.

L'exemple de réalisation décrit ci-dessus, consistant à appliquer sur un objet une couche de base de nitrure de titane, puis de déposer par un procédé sous vide une fine couche d'or, puis d'effectuer un dépôt galvanique de ce même métal, peut aisément être généralisé et appliqué à différents autres métaux. La couche de base pouvant avoir une épaisseur comprise entre 0,1 et 20 micromètres, peut être réalisée par dépôt sous vide d'au moins un des métaux suivants : le Titane, le Zirconium, le Hafnium, le Vanadium, le Niobium, le Tantale, le Chrome, le Molybdène, le Tungstène et l'Aluminium. Ce dépôt peut être effectué en présence d'un des éléments suivants : le Carbone, l'Azote, l'Oxygène, le Bore, le Silicium, le Fluor, le Chlore, le Soufre et le Phosphore. Comme pour le nitrure de titane, on augmente progressivement le taux de ces éléments au cours de la phase de dépôt sous vide du ou des métaux mentionnés précédemment.

En même temps, et au fur et à mesure que le revêtement augmente d'épaisseur, on polarise de plus en plus négativement les objets à traiter. Ceci permet d'obtenir un revêtement ayant une concentration croissante d'éléments non métalliques et présentant des états de contraintes mécaniques croissants.

Au cours d'une seconde phase du procédé, on effectue un décapage ionique intense, et on dépose, en partie simultanément, une fine couche métallique qui peut être en or ou en alliage d'or, mais également en un ou plusieurs métaux précieux tels que par exemple le Platine, le Palladium, le Rhodium, l'Argent, l'Iridium, l'Osmium, le Rhenium et le Ruthenium. Cette seconde couche a de préférence une épaisseur comprise entre 100 et 10'000 Å.

La couche finale est ensuite déposée par un procédé galvanique sur le revêtement métallique constituant la seconde couche. Ce dépôt galvanique est en général de l'or ou un alliage d'or à carats élevés, par exemple un alliage d'or à au moins 22 carats comportant, comme élément d'alliage, de l'Indium, du Nickel, du Cobalt, du Cadmium, du Cuivre, de l'Argent, du Palladium, du Zinc ou de l'Antimoine. Toutefois, ce dépôt peut également être constitué d'un ou de plusieurs métaux précieux tels que le Platine, le Palladium, le Rhodium, l'Argent, l'Irri-

dium, l'Osmium, le Rhenium ou le Ruthenium, d'un alliage d'un de ces métaux avec un ou plusieurs autres métaux, ou éventuellement d'un métal ou d'un alliage non précieux.

L'épaisseur de la couche superficielle, obtenue par un procédé galvanique sous des conditions nettement définies permettant d'obtenir la teinte et l'aspect souhaité, est de préférence comprise entre 0,1 et 30 micromètres.

Le procédé permet de traiter la surface d'un objet de manière à l'habiller d'une couche dure adhérente et résistante à la corrosion ayant approximativement la couleur désirée, puis d'effectuer sur cette couche de base un revêtement final ayant exactement la couleur désirée et adhérent parfaitement à cette couche de base.

Divers objets peuvent être traités de cette manière. Par exemple une boîte de montre en acier inoxydable, préalablement dégraissée et séchée, est placée dans une enceinte de pulvérisation cathodique sous vide. Au cours d'une première étape, elle subit un bombardement ionique avec des ions d'argon, de façon à éliminer les dernières traces superficielles de contaminant. L'objet est ensuite polarisé négativement à quelques dizaines de volts, et on commence à déposer du titane par pulvérisation cathodique. Au fur et à mesure que l'épaisseur du revêtement croît, on augmente progressivement la polarisation électrique de cet objet, et on introduit dans l'enceinte un flux croissant d'azote, de façon à déposer un composé de nitrure de titane de plus en plus riche en azote. A la fin du dépôt de nitrure de titane, lorsque l'épaisseur du revêtement atteint un micromètre, la polarisation de l'objet peut s'élever à une valeur comprise entre 150 et 250 volts, et la proportion d'atomes d'azote dans le nitrure de titane sera approximativement de 50%. La couleur superficielle du revêtement est alors proche de celle de l'or.

L'opération suivante consiste à bombarder la couche de nitrure de titane avec des ions d'argon. Au fur et à mesure que l'on réduit la puissance de ce bombardement, on dépose par pulvérisation cathodique une fine couche d'or, avec un flux croissant d'atomes d'or, jusqu'à ce

que cette couche atteigne une épaisseur de 0,1 micromètre. La boîte de montre est alors sortie de l'enceinte. On lui donne sa couleur superficielle définitive en appliquant électrolytiquement un revêtement de 0,3 micromètre d'alliage d'or à 22 carats, contenant des traces d'indium et de nickel, dont la couleur correspond à la norme 2 N 18.

Selon un autre exemple, on désire déposer à la surface extérieure d'un tube de stylographe à bille en laiton une fine couche de rhodium ayant une bonne résistance à l'usure. Après traitement de la surface par nickelage galvanique, l'objet est introduit dans l'enceinte de pulvérisation cathodique où il subit le même traitement que dans l'exemple précédent. Au cours du dépôt de titane, on remplace l'azote par un hydrocarbure, tel que par exemple du méthane, de façon à déposer un carbure de titane à proportion croissante en carbone. A la suite du dépôt de carbure de titane, et simultanément au bombardement ionique de la surface, on dépose par pulvérisation cathodique une fine couche d'argent.

Une dernière couche de rhodium est ensuite déposée galvaniquement par-dessus l'argent jusqu'à ce que cette couche atteigne une épaisseur de 0,3 micromètre.

La figure 2 illustre le principe de la mesure de la couleur de la lumière réfléchie par la surface d'un objet selon la norme CIE 1976 de la Commission Internationale de l'Eclairage. Trois grandeurs sont mesurées et correspondent à trois axes définissant un repère orthogonal à trois dimensions. L'axe L définit la brillance, l'axe -a, +a correspond aux deux couleurs complémentaires respectivement verte et rouge. L'axe -b, +b correspond aux deux couleurs complémentaires respectivement bleue et jaune.

La figure 3 représente un graphique comparatif entre la brillance du nitrure de titane et de différents alliages standards d'or. En ordonnée on a représenté la brillance en unités arbitraires et en abscisse le taux d'azote entrant dans la composition du nitrure de titane, selon une unité arbitraire. La brillance de la surface d'un revêtement

de nitrure de titane est représentée par une courbe 20. La brillance de différents alliages d'or est représentée par une succession de points. On constate que la brillance de tous les alliages standards représentés est supérieure à tous les composés de nitrure de titane.

La figure 4 représente la quantité de lumière verte et rouge réfléchie d'une part par un revêtement de nitrure de titane et d'autre part par divers alliages standards d'or. Comme précédemment, le taux d'azote du composé de nitrure de titane est porté en abscisse selon une unité arbitraire. La courbe 21 représente la quantité de lumière verte et rouge réfléchie par le revêtement de nitrure de titane.

La figure 5 représente la quantité de lumière bleue et jaune respectivement réfléchie par un revêtement de nitrure de titane et par divers revêtements d'alliages d'or standards. Comme précédemment le taux d'azote contenu dans le nitrure de titane a été porté en abscisse selon une unité arbitraire. La courbe 22 représente la quantité de lumière bleue et jaune réfléchie par le revêtement de nitrure de titane en fonction de sa composition. La lumière bleue et jaune réfléchie par les différents alliages est représentée par une succession de points.

On constate que quelle que soit la teneur en azote du nitrure de titane il est impossible de faire coïncider de façon exacte un alliage standard donné avec un point des courbes représentant le nitrure de titane. Si l'on prend par exemple l'alliage 5N, le point M le plus proche sur la courbe 21 correspond à un nitrure de titane dont la teneur en azote est comprise entre quatre et cinq alors que le point le plus proche sur la courbe 22 correspond à un nitrure de titane dont le taux en azote est compris entre trois et quatre. Les mêmes constatations peuvent être faites pour les autres alliages d'or standard. Il en résulte qu'il est impossible d'obtenir un revêtement de surface en nitrure de titane qui présente exactement l'aspect d'un alliage d'or standard, d'où un des intérêts majeurs du procédé décrit.

Il est bien entendu que le procédé ne se limite pas au traitement des objets décrits à titre d'exemples, mais peut être étendu à divers

autres objets purement décoratifs ou à des objets utilitaires pour lesquels l'aspect présente un grand intérêt.

Revendications

1. Procédé de dépôt sur un substrat, d'une couche d'un revêtement décoratif résistant à l'usure, ce substrat constituant au moins une partie d'un objet décoratif et/ou utilitaire, en particulier une pièce d'horlogerie, caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape on dépose sous vide, sur la surface du substrat, au moins une première couche d'au moins un métal choisi parmi le groupe : titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène, aluminium, auquel on ajoute au moins un élément choisi parmi le groupe : carbone, azote, oxygène, bore, silicium, fluor, chlore, soufre, phosphore,
 - en ce qu'au cours d'une seconde étape, on active cette première couche par bombardement ionique sous vide, et on dépose, au moins en partie, simultanément une seconde couche fine d'un métal et/ou d'un alliage métallique,
 - et en ce qu'au cours d'une troisième étape, on dépose galvaniquement sur cette seconde couche une troisième couche de revêtement métallique décoratif.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au cours de la première étape on ajoute ledit élément au métal en faisant varier sa concentration de façon croissante.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on fait varier les états de contraintes mécaniques en polarisant de plus en plus négativement le substrat au cours de cette première étape.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au cours d'une première phase de la seconde étape, on bombarde ioniquement la première couche sans déposer de métal et/ou d'alliage décoratif, et en ce qu'au cours de la seconde phase de la seconde étape, on continue à bombarder ioniquement la première couche en déposant simultanément une fine couche d'un métal et/ou d'un alliage décoratifs.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'au cours de la seconde phase de la seconde étape, on réduit progressivement le

bombardement ionique.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on dépose un couche fine d'au moins un métal précieux choisi parmi le groupe : Or, Platine, Palladium, Rhodium, Argent, Iridium, Osmium, Rhenium, Ruthenium et/ou d'un alliage d'or avec au moins un des éléments du groupe : Indium, Nickel, Cobalt, Cadmium, Cuivre, Argent, Palladium, Zinc, Antimoine.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on dépose une couche fine dont l'épaisseur est comprise entre 100 et 10'000 Å.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au cours de la troisième étape on dépose galvaniquement une troisième couche d'au moins un métal précieux choisi parmi le groupe : Or, Platine, Palladium, Rhodium, Argent, Iridium, Osmium, Rhenium, Ruthenium et/ou un alliage d'un de ces métaux avec un ou plusieurs autres métaux, et/ou d'un alliage d'or avec un des éléments du groupe : Indium, Nickel, Cobalt, Cadmium, Cuivre, Argent, Palladium, Zinc, Antimoine.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose une troisième couche dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 30 micromètres.

10. Objet décoratif et/ou utilitaire, obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Objet selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comporte sur au moins une partie de sa surface une première couche d'au moins un composé d'au moins un métal choisi parmi le groupe : Titane, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niobium, Tantale, Chrome, Molybdène, Tungstène, Aluminium et d'au moins un élément choisi parmi le groupe : Carbone, Azote, Oxygène, Bore, Silicium, Fluor, Chlore, Soufre, Phosphore, une seconde couche comprenant une couche fine d'un métal et/ou d'un alliage décoratifs déposée au cours d'un bombardement ionique de la première couche, et une troisième couche d'un dépôt galvanique d'un métal et/ou d'un alliage métallique décoratifs.

12. Objet selon la revendication 11, caractérisé en ce que la seconde couche a une épaisseur comprise entre 100 et 10'000 Å.

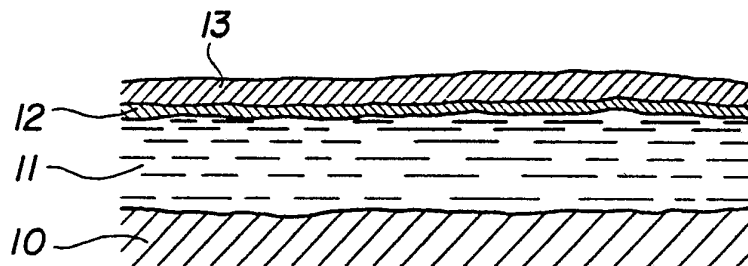
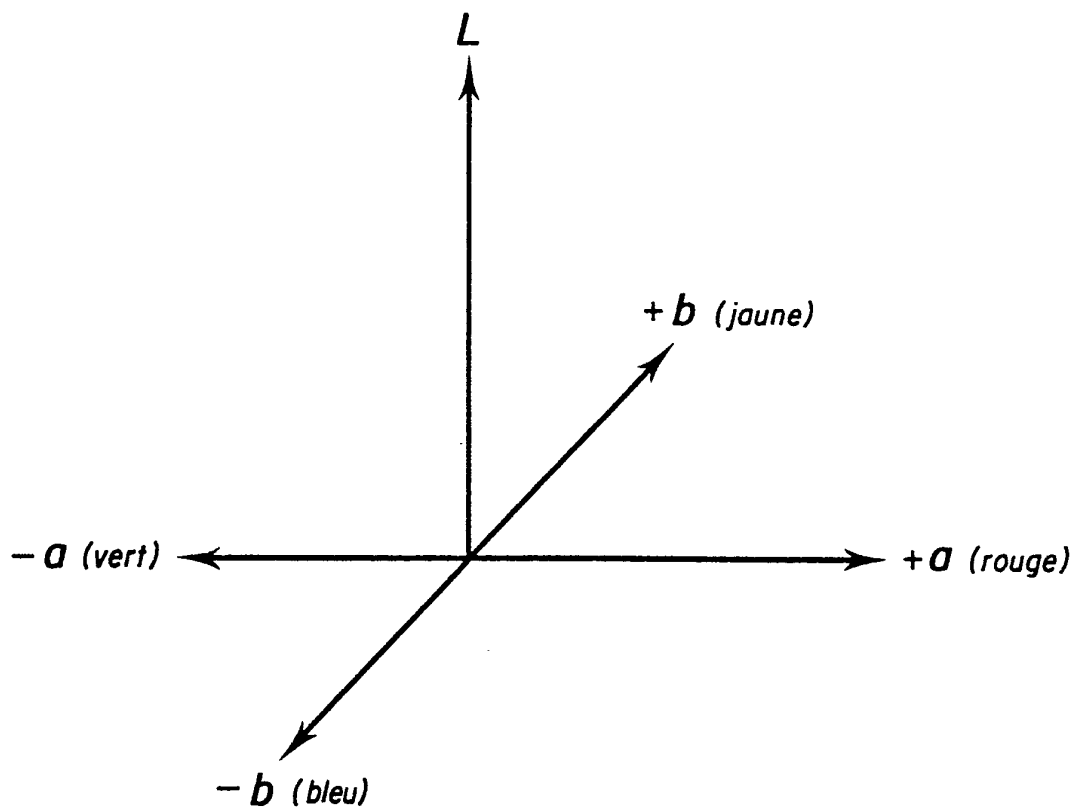
13. Objet selon la revendication 11, caractérisé en ce que la troisième couche a une épaisseur comprise entre 0,1 et 30 micromètres.

14. Objet selon la revendication 11, caractérisé en ce que la seconde couche comporte au moins un métal précieux choisi parmi le groupe : Or, Platine, Palladium, Rhodium, Argent, Iridium, Osmium, Rhénium, Ruthénium et/ou au moins un alliage d'or avec un des éléments du groupe : Indium, Nickel, Cobalt, Cadmium, Cuivre, Argent, Palladium, Zinc, Antimoine.

15. Objet selon la revendication 11, caractérisé en ce que la troisième couche comporte au moins un métal précieux choisi parmi le groupe : Or, Platine, Palladium, Rhodium, Argent, Iridium, Osmium, Rhénium, Ruthénium et/ou un alliage d'un de ces métaux avec un ou plusieurs autres métaux, et/ou d'un alliage d'or avec au moins un des éléments du groupe : Indium, Nickel, Cobalt, Cadmium, Cuivre, Argent, Palladium, Zinc, Antimoine.

16. Objet selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une partie d'une pièce d'horlogerie.

1/2

**FIG. 1****FIG. 2**

2/2

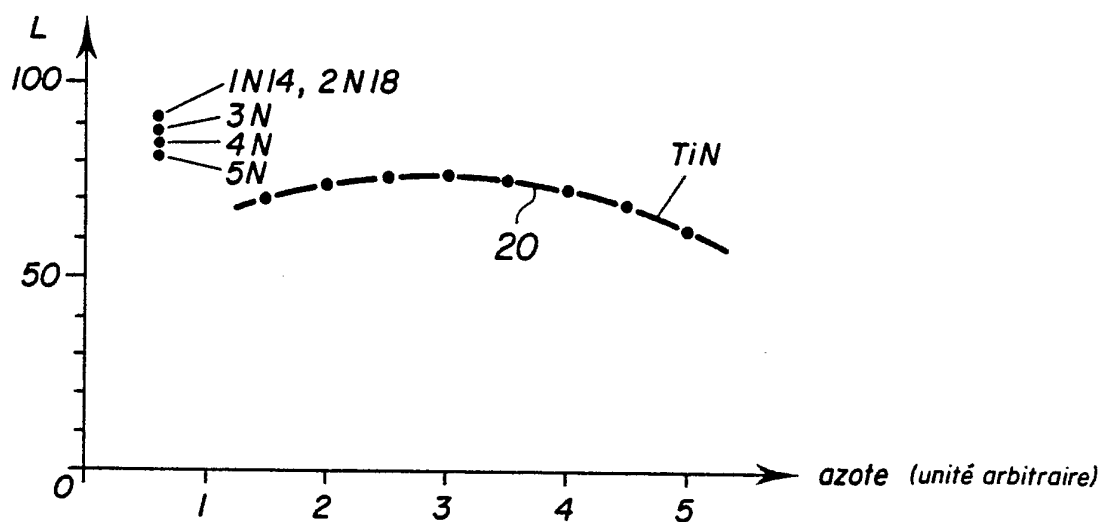


FIG. 3

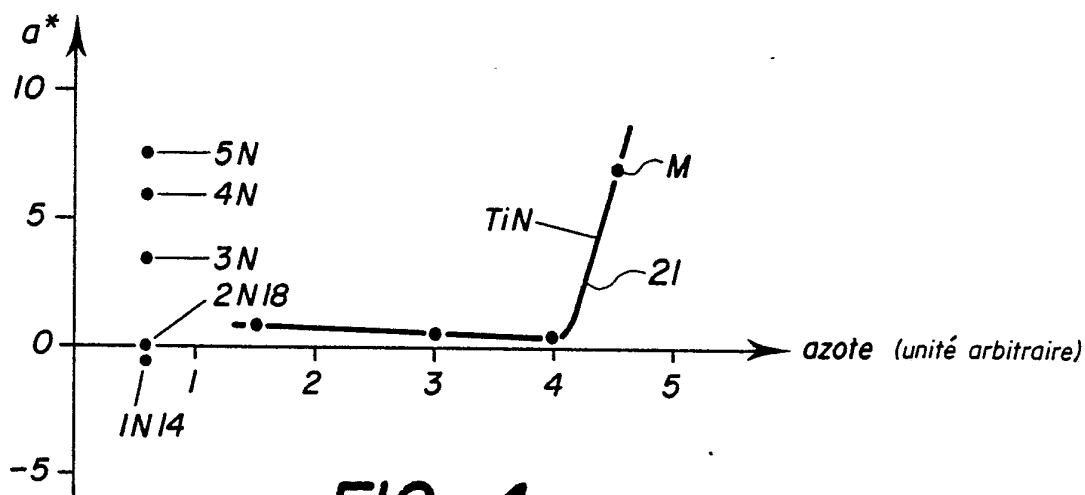


FIG. 4

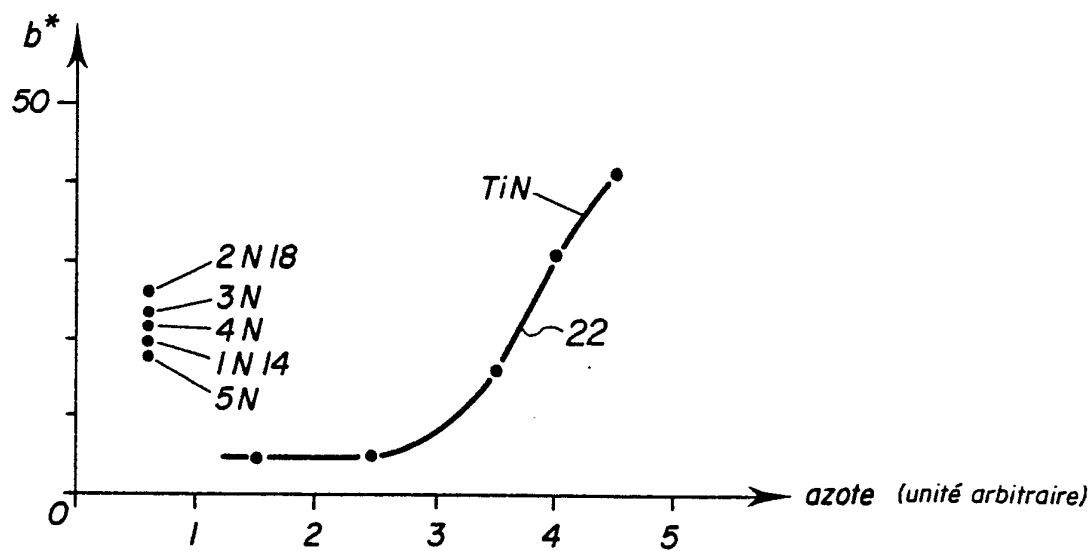


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 87/00014

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ : G 04 B 37/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴ :	C 23 C; A 44 C; C 25 D, G 04 B; G 04 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	GB, A, 1555467 (LUCAS INDUSTRIES LIMITED) 14 November 1979, see page 1, lines 44-76 -.-	1,4,10,11
A	FR, E, 95328 (R.T.C. LA RADIOTECHNIQUE COMPELEC) 21 August 1970, see page 5, line 10 - page 6, line 31 -.-	1
A	DE, A, 2431448 (AIRCO) 6 March 1975, see page 5, line 15 - page 7, line 9 -.-	1,2
A	Patents Abstracts of Japan, vol. 7, No: 225 (C-189)(1370) 6 October 1983 & JP, A, 58120777 (SUWA SEIKOSHA K.K.) 18 July 1983 -----	1,6
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
2 April 1987 (02.04.87)	12 May 1987 (12.05.87)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/CH 87/00014 (SA 15952)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 10/04/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1555467	14/11/79	None	
FR-E- 95328	15/07/70	None	
DE-A- 2431448	06/03/75	US-A- 3900592 JP-A- 50034610	19/08/75 03/04/75

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/CH 87/00014

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : G 04 B 37/22		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	C 23 C; A 44 C; C 25 D; G 04 B; G 04 D	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	GB, A, 1555467 (LUCAS INDUSTRIES LIMITED) 14 novembre 1979, voir page 1, lignes 44-76 --	1, 4, 10, 11
A	FR, E, 95328 (R.T.C. LA RADIOTECHNIQUE COMPELEC) 21 août 1970, voir page 5, ligne 10 - page 6, ligne 31 --	1
A	DE, A, 2431448 (AIRCO) 6 mars 1975, voir page 5, ligne 15 - page 7, ligne 9 --	1, 2
A	Patent Abstracts of Japan, volume 7, no. 225 (C-189)(1370) 6 octobre 1983 & JP, A, 58120777 (SUWA SEIKOSHA K.K.) 18 juillet 1983 -----	1, 6
[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document pouvant fêter 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 international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à 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 « 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		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
2 avril 1987	12 MAY 1987	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	L. ROSSI	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/CH 87/00014 (SA 15952)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10/04/87

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
GB-A- 1555467	14/11/79	Aucun	
FR-E- 95328	15/07/70	Aucun	
DE-A- 2431448	06/03/75	US-A- 3900592 JP-A- 50034610	19/08/75 03/04/75