

**CONFÉDÉRATION SUISSE**  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(19)

(11) CH

720 105 A2

(51) Int. Cl.:	C25D	3/38	(2006.01)
	C25D	5/34	(2006.01)
	C25D	3/48	(2006.01)
	G04B	19/06	(2006.01)
	C25D	3/46	(2006.01)
	C25D	7/00	(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: 001106/2023

(71) Requérant:  
RICHEMONT INTERNATIONAL SA, Route des Biches 10  
1752 VILLARS-SUR-GLÂNE (CH)

(22) Date de dépôt: 06.10.2023

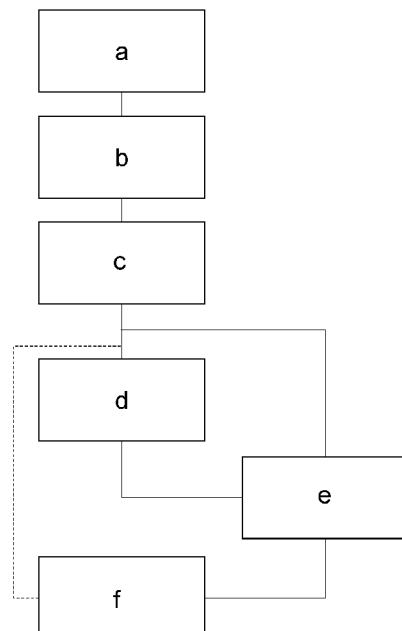
(72) Inventeur(s):  
Cyrille Gautier, 2300 LA CHAUX-DE-FONDS (CH)  
Sébastien Laval-Gilly, 2000 NEUCHÂTEL (CH)

(43) Demande publiée: 15.04.2024

(30) Priorité: 07.10.2022 EP 22200412.9  
28.02.2023 CH 000217/2023(74) Mandataire:  
LLR Suisse, Route des Hôtels 12  
1884 VILLARS-SUR-OLLON (CH)**(54) PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN COMPOSANT HORLOGER**

(57) L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un composant horloger comportant les étapes suivantes :

- a. se munir d'un support en matériau polymère ;
- b. former au moins une couche de base sur au moins une partie du support comportant une couche de contact formée sur le support, ladite couche de contact étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 ;
- c. former au moins une couche principale au-dessus de ladite au moins une couche de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique comportant des ions cyanures afin de former un composant horloger.



## Description

### DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un composant horloger comportant une première étape de dépôt métallique de faible épaisseur sur un support en matériau polymère suivi d'une deuxième étape de dépôt métallique par galvanoplastie de grande épaisseur.

### ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0002] L'électroformage est de plus en plus employé dans divers secteurs d'activités tels que l'horlogerie. Il consiste en une croissance galvanique (galvanoplastie) dans un moule (par exemple obtenu par photolithographie (procédé LiGA)). Ainsi l'électroformage peut être utilisé pour des procédés de réPLICATIONS en masse. Ces technologies emploient généralement un support (par exemple un substrat ou un mandrin) en matériau polymère sur lequel l'électroformage a lieu.

[0003] Un procédé d'électroformage est généralement utilisé sur des supports pour une croissance métallique recto verso. Une première étape de dépôt métallique de faible épaisseur est donc effectuée sur un support en matériau polymère afin d'enrober le support puis une deuxième étape de dépôt métallique par galvanoplastie ce qui limite l'infiltration de l'électrolyte du bain galvanique vers le support.

[0004] Cependant, dans l'horlogerie, les croissances sont en général souhaitées sur une seule face. Cela signifie que le support en matériau polymère peut interagir avec les électrolytiques du bain galvanique. Il a été observé que, par incompatibilité de l'électrolyte, des délaminaTIONS du dépôt métallique ont lieu, notamment dans le cas des électrolytes cyanures que l'on peut retrouver dans divers bains galvaniques, tel que ceux pour obtenir un dépôt d'or 18 carats très utilisés en horlogerie mais également pour d'autres métaux de dépôt.

### RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0005] L'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'un composant horloger comportant une première étape de dépôt métallique de faible épaisseur sur un support en matériau polymère suivi d'une deuxième étape de dépôt métallique par galvanoplastie de grande épaisseur qui ne rencontre pas ou peu de défaut d'adhérence du dépôt galvanique même si le bain galvanique, comportant un électrolyte cyanuré, est en contact avec le support en matériau polymère.

[0006] À cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un composant horloger comportant les étapes suivantes :

- a. se munir d'un support en matériau polymère ;
- b. former au moins une couche de base sur au moins une partie du support comportant une couche de contact formée sur le support, ladite couche de contact étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 ;
- c. former au moins une couche principale au-dessus de ladite au moins une couche de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique comportant des ions cyanures afin de former un composant horloger.

[0007] Conventionnellement, une couche d'un métal précieux, tel que l'or pur, peut être déposée par dépôt physique en phase vapeur (parfois connu par l'abréviation PVD venant des termes anglais „Physical Vapour Déposition“) sur un support polymère pour soutenir une étape d'électroformage ultérieure. En fait, on dépose préférentiellement les métaux précieux tel que l'or pur sur des supports polymères car ils sont très stables grâce notamment à leur résistance aux différents environnements : acide, basique, chlorés, pas d'oxydation à l'air ambiant, reprise galvanique possible.

[0008] Suite aux délaminaTIONS de dépôts galvaniques observées, notamment dans le cas des électrolytes cyanures de bains galvaniques pour obtenir un dépôt d'or 18 carats, il a été recherché d'où pouvait provenir l'incompatibilité chimique entre l'électrolyte cyanuré et les matériaux utilisés.

[0009] Il a été trouvé que la compatibilité repose sur la nature des interactions métal - support polymère. Ce sont des liaisons faibles par physisorption qui peuvent être facilement clivées en présence d'un agent complexant de fortes affinités pour le métal. Cette forte affinité peut être caractérisée par une constante d'équilibre  $pK_f$ , équivalente à la valeur de  $-\log(K_f)$ ,  $K_f$  étant la constante de formation. Plus sa valeur est élevée, plus la stabilité du complexe et l'affinité métal - ligand est élevée.

[0010] De ce fait, pour pouvoir recourir à un électroformage en présence d'un électrolyte cyanuré, il a été trouvé qu'il est nécessaire de choisir une faible affinité métal - ion cyanure. Contrairement à un préjugé technique, le dépôt d'or pur n'est en fait pas un bon candidat pour un dépôt galvanique ultérieur car son affinité est très forte avec les ions cyanures. Ainsi, il a été calculé que la constante d'équilibre  $pK_f$  est située entre 38,3 et 15,27 en fonction du dérivé cyanuré présent dans l'électrolyte. Il y a donc un échange et clivage de la liaison métal - support polymère qui provoque la délaminaTION.

[0011] Après des recherches et des tests, il a pu être observé que, avantageusement selon l'invention, lorsque ladite au moins une couche de base, déposée lors de l'étape b, est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre pKf par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5, aucune délamination lors de l'étape c n'est observée. C'est un avantage décisif notamment pour les composants horlogers qui sont très fréquemment fabriqués à l'aide d'au moins un bain galvanique cyanure.

[0012] Ainsi, contrairement à un préjugé technique, suivant l'électrolyte du bain galvanique, le(s) matériau(x) de ladite au moins une couche de base doi(ven)t être sélectionné de façon à avoir une faible affinité chimique avec les composants du bain galvanique afin de pouvoir rester le site d'initiation de la croissance galvanique sans se délaminer du support en matériau polymère. Cette considération est valable pour une large gamme d'applications telle que la fabrication de composant composite, c'est-à-dire comprenant le support en matériau polymère dans le composant horloger final ou non, ou l'utilisation du procédé selon l'invention dans un processus de fabrication telle que comprenant l'adhésion de ladite au moins une couche de base sur une résine photosensible (comme par exemple du SU-8), ladite au moins une couche de base étant épaisse ensuite à l'aide d'un dépôt galvanique sans délamination.

[0013] L'invention peut également comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, prises seules ou en combinaison.

[0014] L'étape a peut comporter les phases i destinée à se munir d'un outil de réplication comportant en partie une géométrie à reproduire du composant horloger, ii destinée à recouvrir au moins partiellement l'outil de réplication par un matériau polymère afin de former un support en matériau polymère de géométrie complémentaire de la géométrie à reproduire du composant horloger et iii destinée à libérer le support en matériau polymère de l'outil de réplication. Bien entendu, le composant horloger comportant ou non le support en matériau polymère, l'étape a pourrait être différente comme notamment former le support en matériau polymère sans utiliser d'outil de réplication et/ou à partir d'un moule d'injection.

[0015] De manière encore plus efficace, ladite au moins une couche de base est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 3. Un tel matériau métallique peut être à base de chrome et/ou d'aluminium et/ou de fer et/ou d'étain et/ou de titane. On entend donc que chaque matériau métallique peut être pur ou sous forme d'élément principal d'un alliage d'au moins un autre matériau métallique de la liste et/ou d'au moins un autre élément n'appartenant pas à la liste.

[0016] Ladite au moins une couche de base peut comporter plusieurs couches, c'est-à-dire peut comporter en outre au moins une deuxième couche supérieure formée au-dessus de ladite couche de contact, ladite au moins une deuxième couche supérieure ayant une capacité à être passivée moins importante par rapport à chaque autre couche de base afin de faciliter l'initiation de l'étape c. En effet, suivant la rapidité de passivation de ladite couche de contact, il peut être difficile d'initier l'étape c pour former ladite au moins une couche principale par galvanoplastie. Dans cette variante préférée, ladite au moins une couche de base comprend donc au moins deux couches de base. Une première couche de base, dite couche de contact, est formée sur le support à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 (ou 3) et une deuxième couche de base, dite couche supérieure, est formée au-dessus de la première couche de contact et est davantage stable que la première couche de contact pour garantir la mise en oeuvre de l'étape c. Ladite au moins une deuxième couche supérieure peut, par exemple, être à base de cuivre et/ou de l'or et/ou de l'argent. On entend donc que chaque matériau métallique peut être pur ou sous forme d'élément principal d'un alliage d'au moins un autre matériau métallique de la liste et/ou d'au moins un autre élément n'appartenant pas à la liste.

[0017] L'étape b est préférentiellement obtenue par dépôt physique en phase vapeur. Bien entendu, d'autres méthodes de dépôt peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention.

[0018] Après l'étape c, le procédé peut comporter une étape d destinée à usiner le composant horloger afin de modifier sa forme par enlèvement de matière. Avantageusement selon l'invention, il est ainsi possible de travailler et/ou décorer et/ou enlever tout surplus de ladite au moins une couche principale alors que le support en matériau polymère est toujours solidaire de ladite au moins une couche de base. L'étape d peut, par exemple, permettre de former au moins un élément de fixation du composant horloger. À titre d'exemple nullement limitatif, l'étape d pourrait, par exemple, former des pieds du composant horloger formant un cadran horloger afin de fixer ce dernier à un mouvement horloger.

[0019] Après l'étape c ou après l'étape d, selon un mode de réalisation particulier, le procédé peut comporter une étape e destinée à libérer le composant horloger du support afin que le composant horloger comprenne ladite au moins une couche de base et ladite au moins une couche principale, c'est-à-dire sans support. Cette étape e peut notamment être utilisée pour un processus de réplication en masse dans lequel le support en matériau polymère est utilisé pour former plusieurs composants horlogers en même temps pendant le procédé selon l'invention.

[0020] Après l'étape e (qui peut être précédée de l'étape c ou de l'étape d), selon un mode de réalisation particulier, le procédé peut comporter une étape f (étape finale) destinée à former au moins une couche de décoration sur au moins une partie du composant horloger afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger. Typiquement, cela permet de former ladite au moins une couche principale à base d'un matériau métallique moins noble tel que du cuivre pur (ou un de ses alliages) puis de recouvrir (par exemple par une autre galvanoplastie) tout ou partie de ladite au moins une couche

principale par au moins une couche de décoration en matériau davantage noble tel qu'à base d'un métal précieux comme l'or pur (ou un de ses alliages) afin de donner un rendu davantage haut de gamme au composant horloger.

[0021] Suivant la nature de ladite au moins une couche de base, l'étape f peut comporter une phase préalable destinée à dépassiver ladite au moins une couche de base suivie d'une phase de dépôt par galvanoplastie de ladite au moins une couche de décoration. En effet, si ladite au moins une couche de base est à base d'un matériau ayant la capacité à être très vite passivée, l'adhérence sur ladite au moins une couche de base après libération du support peut être insuffisante.

[0022] Suivant la nature de ladite au moins une couche de base, l'étape f peut comporter une phase préalable destinée à retirer ladite au moins une couche de base suivie d'une phase de dépôt par galvanoplastie de ladite au moins une couche de décoration. En effet, si ladite au moins une couche de base est à base d'un matériau ayant la capacité à être très vite passivée, l'adhérence sur ladite au moins une couche de base après libération du support peut être insuffisante.

[0023] Bien entendu, l'étape f peut être obtenue par un autre type de dépôt tel que, par exemple, un dépôt physique en phase vapeur, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt autocatalytique.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0024] 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 ;
- les figures 2 à 6 sont des vues schématiques d'étapes successives d'un exemple de premier mode de réalisation d'un procédé selon l'invention ;
- les figures 7 à 9 sont des vues schématiques d'étapes successives d'un exemple de deuxième mode de réalisation d'un procédé selon l'invention ;
- la figure 10 est un diagramme représentant un exemple de procédé selon l'invention.

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

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] Par „polymère“, on entend tous les matériaux formés d'au moins une chaîne polymère, parfois appelée fibre, plus ou moins longue qui peuvent être aussi bien d'origine naturelle que synthétique. Dans le cadre de l'invention, le terme polymère peut donc se rapporter à une résine (notamment photosensible tel que du SU-8) ou un vernis organique. Dans le cadre de l'invention, à titre d'exemple nullement limitatif, un matériau polymère peut comporter, par exemple, du polycarbonate (PC) et/ou du polyméthacrylate de méthyle (PMMA, parfois appelé plexiglas) et/ou du copolymère de cyclo oléfine (COC) et/ou de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et/ou du méthylmétacrylate acrylonitrile butadiène styrène (mABS).

[0028] Par „à base de“, on entend un matériau ou alliage constituant au moins 50 % en masse totale ou poids d'un élément donné. À titre d'exemple nullement limitatif, un matériau à base d'or signifie un matériau formé en or pur (or 24 carats) ou un matériau formé par alliage d'or avec au moins un autre élément, l'or constituant au moins 50 % en masse totale ou poids du matériau.

[0029] Dans ce qui suit, sauf indication contraire, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse totale ou poids (en anglais „weight“).

[0030] Par „métal pur“, on entend un matériau formé théoriquement à 100 % en masse totale ou poids d'un métal donné, c'est-à-dire sans autre métal d'alliage. De manière pratique, suivant le procédé de fabrication, le matériau obtenu peut comprendre des éléments dits de pollution dont la proportion en poids ne dépasse pas 0,2 % de la masse totale de l'alliage qui empêche en général d'obtenir les 100 % de métal en masse totale mais plutôt sensiblement entre 97 % et 100 %.

[0031] Par „dépôt de faible épaisseur“, on entend une épaisseur de matériau déposée d'au plus 1000 nm telle que ladite au moins une couche 11 de base par exemple mise en oeuvre par l'étape b du procédé selon l'invention. De préférence, le dépôt de faible épaisseur peut également être d'au moins 1 nm. Le dépôt de faible épaisseur peut ainsi comprendre une épaisseur de matériau déposée égale à 1 nm, 5 nm, 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm, 900 nm ou 1000 nm. Le but de ce dépôt de faible épaisseur est d'offrir une couche compatible pour servir de siège à la future galvanoplastie (étape c) car le support 10 en matériau polymère ne le permet pas.

[0032] Par „dépôt de grande épaisseur“, on entend une épaisseur de matériau déposée d'au moins 2 µm telle que ladite au moins une couche 12 principale par exemple mise en oeuvre par l'étape c du procédé selon l'invention. De préférence, le dépôt de faible épaisseur peut également être d'au plus 1000 µm. Le dépôt de grande épaisseur peut ainsi comprendre une épaisseur de matériau déposée égale à 2 µm, 5 µm, 10 µm, 20 µm, 30 µm, 40 µm, 50 µm, 60 µm, 70 µm, 80 µm, 90 µm, 100 µm, 150 µm, 200 µm, 250 µm, 300 µm, 350 µm, 400 µm, 450 µm, 500 µm, 550 µm, 600 µm, 650 µm, 700 µm, 750 µm, 800 µm, 850 µm, 900 µm ou 1000 µm. Le but de ce dépôt de grande épaisseur (par rapport à chacun des dépôts de faible épaisseur) est d'offrir une couche mécaniquement robuste pour servir de partie métallique principale (partie métallique massive). Préférentiellement, le dépôt de grande épaisseur comporte une épaisseur de matériau déposée au moins égale à 200 µm.

[0033] Par „pièce d'horlogerie“, on entend tous les types d'instruments de mesure ou de comptage du temps tels que les pendules, les pendulettes, les montres, etc...

[0034] Par „mouvement horloger“, on entend tous les types de mécanisme capables de compter le temps qu'ils soient alimentés à base d'énergie mécanique (par exemple un barillet) ou électrique (par exemple une batterie).

[0035] Par „habillage“, on entend tous les types de dispositifs capables de contenir, afficher, décorer et/ou commander un mouvement horloger comme, par exemple, tout ou partie d'une boîte, d'un bracelet ou d'un affichage.

[0036] Par „pièce de micromécanique“, on entend tous les types de pièces utilisables dans une pièce d'horlogerie notamment pour former son mouvement horloger.

[0037] Le procédé selon l'invention est destiné à fabriquer un composant 1 du domaine horloger qui est notamment destiné à être monté dans une pièce d'horlogerie 2. Ainsi, le composant 1 peut former tout ou partie d'un habillage horloger comme tout ou partie d'un cadran (comme illustré à la figure 1) ou d'un réhaut, d'un affichage tel qu'une aiguille ou un disque, d'une boîte, d'un bracelet, d'une glace ou d'un organe de commande tel qu'une couronne ou un bouton-poussoir. Le composant 1 peut également former tout ou partie d'un mouvement horloger 3 tel qu'une pièce de micromécanique comme tout ou partie d'un dispositif d'échappement tel qu'un mécanisme à ancre suisse, d'un résonateur tel qu'un mécanisme balancier - spiral, d'une source d'énergie tel qu'un barillet, un système de remontage automatique ou une batterie, d'un rouage tel qu'un mobile ou une roue dentée, d'un ressort, d'une vis, d'un pont ou d'une platine.

[0038] Comme cela sera expliqué plus en détail ci-dessous, le procédé selon l'invention permet la fabrication d'un composant 1 métallique (par exemple comprenant de plusieurs matériaux métalliques) ou d'un composant 1 composite, c'est-à-dire comprenant le support en matériau polymère dans le composant 1 horloger final.

[0039] Avantageusement selon l'invention, le procédé selon l'invention peut également être utilisé comme une sous-étape d'un processus de fabrication nécessitant l'adhésion de ladite au moins une couche de base, par exemple, sur une résine photosensible (comme par exemple du SU-8), ladite au moins une couche de base étant épaissie ensuite à l'aide d'un dépôt galvanique sans délamination.

[0040] Conventionnellement, une couche d'or pur est déposée par dépôt physique en phase vapeur sur un support polymère pour soutenir une étape d'électroformage ultérieure. En horlogerie, on peut utiliser des bains galvaniques comportant des électrolytes cyanures tels que les deux exemples cités ci-dessous.

[0041] Exemple 1 :

KCN : 18 à 35 g.l<sup>-1</sup>

Au : 6,0 à 12 g.l<sup>-1</sup> (apporté par KAu(CN)<sub>6</sub>)

Cuivre : 55 à 100 g.l<sup>-1</sup>

[0042] Exemple 2 :

KCN : 27 à 30 g.l<sup>-1</sup>

Au : 5 g.l<sup>-1</sup> (apporté par KAu(CN)<sub>6</sub>)

Cuivre : 55 g.l<sup>-1</sup>

Indium : 0,8 g.l<sup>-1</sup>

[0043] Suite à des délaminations de dépôts galvaniques observées, notamment dans le cas des électrolytes cyanures de bains galvaniques pour obtenir un dépôt d'or 18 carats, il a été recherché d'où pouvait provenir l'incompatibilité chimique entre l'électrolyte cyanuré et les matériaux utilisés.

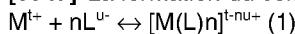
[0044] L'invention a ainsi pour but de proposer un procédé de fabrication d'un composant horloger 1 comportant une première étape b de dépôt métallique de faible épaisseur sur un support en matériau polymère suivi d'une deuxième étape

b de dépôt métallique par galvanoplastie de grande épaisseur qui ne rencontre pas ou peu de défaut d'adhérence du dépôt galvanique même si le bain galvanique, comportant un électrolyte cyanuré, est contact avec le support en matériau polymère.

[0045] Il a été trouvé que la compatibilité repose sur la nature des interactions métal - support en matériau polymère. Ce sont des liaisons faibles par physisorption qui peuvent être facilement clivées en présence d'un agent complexant de fortes affinités pour le métal. Cette forte affinité peut être caractérisée par une constante d'équilibre  $pK_f$ . Plus sa valeur est élevée, plus la stabilité du complexe et l'affinité métal - ligand sont élevées.

[0046] Cette constante d'équilibre  $pK_f$  est dépendante de la constante de complexation  $K_c$  ou la constante de formation  $K_f$  dans le cas de liaisons métal - ligand.

[0047] La formation du complexe suit la réaction suivante :



avec :

M: métal

L : ligand

n : nombre de ligand

t et u : nombre de charge

[0048] La constante de formation  $K_f$  peut ainsi être écrite :

$$K_f = \frac{[M(L)_n]}{[M][L]^n} \quad (2)$$

[0049] Enfin, la constante d'équilibre  $pK_f$  peut être écrite :

$$pK_f = -\log(K_f) \quad (3)$$

[0050] De ce fait, pour pouvoir recourir à un électroformage en présence d'un électrolyte cyanuré, il a été trouvé qu'il est nécessaire de choisir une faible affinité métal - ion cyanure. Contrairement à un préjugé technique, le dépôt d'or pur n'est finalement pas un bon candidat pour un dépôt galvanique ultérieur car son affinité est très forte avec les ions cyanures. Ainsi, il a été calculé que la constante d'équilibre  $pK_f$  est située entre 38,3 et 15,27 en fonction du dérivé cyanuré présent dans l'électrolyte. Il y a donc un échange et clavage de la liaison métal - support polymère qui provoque la délamination.

[0051] Après des recherches et des tests, il a pu être observé que, avantageusement selon l'invention, lorsque ladite au moins une couche de base, déposée lors de l'étape b, est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre  $pK_f$  par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5, aucune délamination lors de l'étape c n'est observée. C'est un avantage décisif notamment pour les composants horlogers fabriqués à l'aide d'au moins un bain galvanique cyanure.

[0052] À cet effet, comme visible à la figure 10, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un composant horloger comportant les étapes suivantes :

- se munir d'un support 10 en matériau polymère ;
- former au moins une couche 11 de base sur au moins une partie du support 10 comportant une couche de contact formée sur le support 10, ladite couche de contact étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre  $pK_f$  par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 ;
- former au moins une couche 12 principale au-dessus de ladite au moins une couche 11 de base (c'est-à-dire une (ou plusieurs) couche(s) 11 de base ou sur celle(s) qui forme(nt) la surface supérieure) par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique comportant des ions cyanures afin de former un composant horloger 1.

[0053] Ainsi, contrairement à un préjugé technique, suivant l'électrolyte du bain galvanique, le(s) matériau(x) de ladite au moins une couche 11 de base doi(vent) être sélectionné de façon à avoir une faible affinité chimique avec les composants du bain galvanique afin de pouvoir rester le site d'initiation de la croissance galvanique sans se délaminer du support 10 en matériau polymère. Cette considération est valable pour une large gamme d'applications telle que la fabrication de composant horloger 1 composite, c'est-à-dire comprenant le support en matériau polymère dans le composant horloger 1 final ou non, ou l'utilisation du procédé selon l'invention dans un processus de fabrication telle que comprenant l'adhésion de ladite au moins une couche 11 de base sur un support 10 en résine photosensible (comme par exemple du SU-8), ladite au moins une couche 11 de base étant épaisse ensuite à l'aide d'un dépôt galvanique (ladite au moins une couche 12 principale) sans délamination.

[0054] Dans l'exemple illustré aux figures 2 et 3, l'étape a peut comporter une première phase i destinée à se munir d'un outil 8 de réplique comportant en partie une géométrie (forme 8a à répliquer) à reproduire du composant horloger 1.

Ensuite, une deuxième phase ii est destinée à recouvrir au moins partiellement l'outil 8 de réplication (notamment sa forme 8a à répliquer) par un matériau polymère afin de former un support 10 en matériau polymère de géométrie complémentaire (forme 10a de réplication) de la géométrie (forme 8a à répliquer) à reproduire du composant horloger 1. La deuxième phase ii peut être obtenue par injection plastique (la matière de la pièce 10 est pressée à chaud dans un moule d'injection), par coulage (la matière est coulée et réticulée sur le moule) ou par gaufrage (le moule 8 est pressé sur la matière 10 avant séchage (évaporation du solvant), refroidissement, ou réticulation (chimique, photochimique).

[0055] Enfin une troisième phase iii est destinée à libérer le support 10 en matériau polymère de l'outil 8 de réplication comme illustré à la figure 3. La troisième phase iii peut être obtenue par solubilisation du support 10, par choc thermique (chauffage ou refroidissement dont les variations différentes de dilation pour chaque matériau vont libérer le support 10) ou par choc mécanique (étirement, torsion, contraction, etc. permettant de libérer le support 10). Pour les chocs thermique et mécanique, une passivation préalable de la surface de contact de l'outil 8 peut être prévue pour faciliter le décollement du support 10.

[0056] Bien entendu, le composant horloger 1 comportant ou non le support 10 en matériau polymère, l'étape a pourrait être différente comme notamment former le support 10 en matériau polymère sans utiliser d'outil 8 de réplication et/ou à partir d'un moule d'injection (avec par exemple un élément de fixation du futur composant horloger 1). À titre d'exemple nullement limitatif, le support 10 pourrait également être obtenu à partir d'un substrat plan en un premier matériau polymère recouvert d'un masque ajouré (obtenu par exemple à partir d'une photolithographie) en un deuxième matériau polymère. On comprend que les ajourages, dont chaque fond est formé par le substrat plan, pourraient servir de moules pour la croissance galvanique et dont la forme de paroi permet d'obtenir un composant horloger en trois dimensions de géométrie prédéterminée. L'étape a pourrait également obtenue par impression en trois dimensions (fabrication additive directe du support 10) ou encore par lithographie à rayonnement laser (haute précision de la géométrie du support 10 sans utilisation de masque).

[0057] De manière encore plus efficace, ladite au moins une couche 11 de base est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 3. Un tel matériau métallique peut être à base de chrome et/ou d'aluminium et/ou de fer et/ou d'étain et/ou de titane. On entend donc que chaque matériau métallique peut être pur ou sous forme d'élément principal d'un alliage d'au moins un autre matériau métallique de la liste et/ou d'au moins un autre élément n'appartenant pas à la liste.

[0058] L'étape b est préférentiellement obtenue par dépôt physique en phase vapeur. Bien entendu, d'autres méthodes de dépôt peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. Dans l'exemple illustré à la figure 4, ladite au moins une couche 11 de base est déposée uniquement contre la forme 10a de réplication du support 10. Le dépôt de faible épaisseur de ladite au moins une couche 11 de base permet de reproduire fidèlement la forme 10a de réplication et d'adhérer au support 10.

[0059] Dans la mesure où le matériau de ladite au moins une couche 11 de base dont la constante d'équilibre  $pK_f$  par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 (ou 3) présente la capacité à être très vite passivée tel que l'aluminium, le titane ou le chrome, de manière préférée, l'étape b comporte le dépôt d'une deuxième couche 11 de base, dite couche supérieure, au-dessus de ladite première couche 11 de contact, formée sur le support 10. En effet, suivant la rapidité de passivation de ladite première couche 11 de contact, il peut être difficile d'initier l'étape c pour former ladite au moins une couche 12 principale par galvanoplastie. Dans cette variante préférée, ladite au moins une couche de base 11 comprend donc au moins deux couches 11 de base, c'est-à-dire une première couche 11 de contact formée sur le support 10 à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 (ou 3) et une deuxième couche 11 supérieure formée au-dessus de la première couche 11 de contact qui est davantage stable que la première couche 11 de contact pour garantir la mise en oeuvre de l'étape c.

[0060] Cette deuxième couche 11 supérieure, qui est de préférence un dépôt de faible épaisseur, peut comprendre du cuivre et/ou un métal noble tel que l'or ou l'argent, et elle peut par exemple être déposée par dépôt physique en phase vapeur juste après une (ou des) première(s) couche(s) 11 de base telle que la première couche 11 de contact. Dans ce cas, ladite au moins une couche 12 principale se déposera lors de l'étape c à partir de la deuxième couche 11 supérieure sans rencontrer de problème d'adhérence. Bien entendu, plusieurs deuxièmes couches 11 supérieures peuvent aussi être déposées entre ladite au moins une première couche 11 de contact et ladite au moins une couche 12 principale.

[0061] L'étape c est destinée à former au moins une couche 12 principale par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique comportant des ions cyanures afin de former la partie métallique massive du composant horloger 1. Dans l'exemple illustré à la figure 5, ladite au moins une couche 12 principale se dépose à partir de ladite au moins une couche 11 de base jusqu'à recouvrir une partie supérieure du support 10. Le dépôt de grande épaisseur de ladite au moins une couche 12 principale permet d'adhérer à ladite au moins une couche 11 de base et d'épaissir cette dernière de manière à améliorer la résistance mécanique du composant horloger 1. Ladite au moins une couche 12 principale peut être à base d'un matériau noble (métal précieux tel que de l'or ou argent pur (ou un de leur alliages)) ou moins noble (métal plus conventionnel tel que du cuivre ou du nickel pur (ou un de leur alliages)) suivant le rendu souhaité ou la visibilité finale de ladite au moins une couche 12 principale.

[0062] Selon une première variante du premier mode de réalisation, le procédé selon l'invention peut s'arrêter à la fin de l'étape c et former un composant horloger 1 composite comportant le support 10 en matériau polymère, ladite au

moins une couche 11 de base et de ladite au moins une couche 12 principale. Bien entendu, une étape de finition (par exemple usinage et/ou polissage) et/ou de protection (par exemple vernissage, PVD ou ALD) peut être prévue pour rendre le composant horloger 1 apte à être monté dans la pièce d'horlogerie 2 (esthétique, géométrie, etc.).

**[0063]** Selon une deuxième variante du premier mode de réalisation, à la fin de l'étape c, le procédé selon l'invention peut continuer et s'arrêter avec l'étape e, comme illustré dans l'exemple de la figure 6, destinée à libérer le composant horloger 1 du support 10 afin de former le composant horloger 1 uniquement à partir de ladite au moins une couche 11 de base et de ladite au moins une couche 12 principale. L'étape e peut être obtenue par un gravage sélective ou partiellement sélectif de ladite au moins une couche 11 de base ou encore en en dissolvant le support 10.

**[0064]** Cette étape e peut notamment être utilisée pour un processus de réplication en masse dans lequel le support 10 en matériau polymère est utilisé pour former plusieurs composants horlogers 1 pendant le procédé selon l'invention. Bien entendu, une étape de finition (par exemple usinage et/ou polissage) et/ou de protection (par exemple vernissage, PVD ou ALD) peut être prévue pour rendre le composant horloger 1 apte à être monté dans la pièce d'horlogerie 2 (esthétique, géométrie, etc.).

**[0065]** Selon une première variante du deuxième mode de réalisation, après l'étape c, le procédé continue et finit par l'étape d destinée à usiner le composant horloger 1 afin de modifier sa forme par enlèvement de matière. Il est ainsi possible de former, comme illustré dans l'exemple de la figure 7, un composant horloger 1 composite comportant le support 10 en matériau polymère, ladite au moins une couche 11 de base et de ladite au moins une couche 12 principale.

**[0066]** Avantageusement selon l'invention, il est ainsi possible de travailler et/ou décorer et/ou enlever tout surplus de ladite au moins une couche 12 principale alors que le support 10 en matériau polymère est toujours solidaire de ladite au moins une couche 11 de base. L'étape d peut, par exemple, permettre de former au moins un élément 12a de fixation du composant horloger 1. À titre d'exemple nullement limitatif, l'étape d pourrait, par exemple, former des pieds du composant horloger 1 formant un cadran horloger afin de fixer ce dernier à un mouvement horloger 3.

**[0067]** Selon une deuxième variante du deuxième mode de réalisation, à la fin de l'étape d, le procédé selon l'invention peut continuer et s'arrêter avec l'étape e, comme illustré dans l'exemple de la figure 8, destinée à libérer le composant horloger 1 du support 10 afin de former le composant horloger 1 sans ce support 10 et, par exemple, uniquement à partir de ladite au moins une couche 11 de base et de ladite au moins une couche 12 principale. L'étape e peut être obtenue par un gravage sélective ou partiellement sélectif de ladite au moins une couche 11 de base, la solution de gravage ne réagissant pas ou peu avec ladite au moins une couche 12 principale. Alternativement, l'étape e peut être obtenue en en dissolvant le support 10.

**[0068]** Cette étape e peut notamment être utilisée pour un processus de réplication en masse dans lequel le support 10 en matériau polymère est utilisé pour former plusieurs composants horlogers 1 en même temps pendant le procédé selon l'invention. Bien entendu, une étape de finition (par exemple usinage et/ou polissage) et/ou de protection (par exemple vernissage, PVD ou ALD) peut être prévue pour rendre le composant horloger 1 apte à être monté dans la pièce d'horlogerie 2 (esthétique, géométrie, etc.).

**[0069]** Selon une troisième variante du deuxième mode de réalisation, à la fin de l'étape e, le procédé selon l'invention peut continuer et s'arrêter avec l'étape f (étape finale) destinée à former au moins une couche 13 de décoration sur au moins une partie du composant horloger 1 (recouvrement total dans l'exemple de la figure 9) afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger 1. Typiquement, cela permet de former ladite au moins une couche 12 principale à base d'un matériau métallique moins noble tel que du cuivre pur (ou un de ses alliages) puis de recouvrir (par exemple par une autre galvanoplastie) tout ou partie de ladite au moins une couche 12 principale par au moins une couche 13 de décoration en matériau davantage noble tel qu'à base d'un métal précieux tel que de l'or pur (ou un de ses alliages) afin de donner un rendu davantage haut de gamme au composant horloger 1. Bien entendu, l'étape f peut être obtenue par un autre type de dépôt tel que, par exemple, un dépôt physique en phase vapeur, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt autocatalytique. Enfin, comme pour les autres variantes, une étape de finition (par exemple usinage et/ou polissage) et/ou de protection (par exemple vernissage, PVD ou ALD) peut être prévue pour rendre le composant horloger 1 apte à être monté dans la pièce d'horlogerie 2 (esthétique, géométrie, etc.).

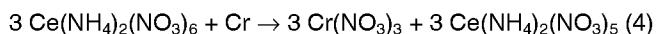
**[0070]** Dans cette troisième variante du deuxième mode de réalisation, si ladite au moins une couche 11 de base est à base d'un matériau ayant la capacité à être très vite passivée tel que l'aluminium, le titane, le chrome, l'adhérence sur ladite au moins une couche 11 de base après libération du support 10 peut être insuffisante. Deux voies sont possibles pour mettre en oeuvre l'étape f sur la totalité du composant horloger 1.

**[0071]** Un premier cas peut consister à dépassiver ladite au moins une couche 11 de base puis à déposer ladite au moins une couche 13 de décoration pour exécuter l'étape f. Les oxydes présents en surface de ladite au moins une couche 11 de base formant la couche passivante, peuvent, au contact d'un agent réducteur, être retirée. Cela entraîne l'élimination de la couche d'oxyde passivante et permet la mise en oeuvre de l'étape f aussi bien sur ladite au moins une couche 12 principale que sur ladite au moins une couche 11 de base. Les métaux alcalins sont de très bons candidats pour la réduction des oxydes métalliques. Le lithium est le métal avec la plus forte capacité de réduction due à sa faible électronégativité. On peut citer comme agent réducteur l'hydrure de sodium (NaH), l'hydrure de lithium (LiH), le dihydrure de calcium (CaH<sub>2</sub>)

et, plus généralement, tout dérivé présentant les éléments métalliques tel que le potassium, le calcium, le sodium, le magnésium ou le baryum.

[0072] Un deuxième cas peut consister à retirer ladite au moins une couche 11 de base. En effet, si la dépassivation reste trop limitée dans le temps au contact de l'air, l'oxyde peut être reformé instantanément. Dans le cas de repassivation trop rapide pour une mise en oeuvre de l'étape f, la deuxième possibilité consiste à retirer totalement et sélectivement l'oxyde et le métal de la couche 11 de base puis à déposer ladite au moins une couche 13 de décoration pour exécuter l'étape f. Cette opération de retrait consiste à utiliser une solution chimique visant soit à solubiliser et complexer seulement le métal passive, soit créer une pile électrochimique pour réduire ladite au moins une couche 11 de base en surface.

[0073] On peut citer par exemple pour le chrome, le retrait à l'aide de citrate d'ammonium cérium :



[0074] Cette opération va retirer sélectivement le chrome sans pour autant altérer les autres revêtements présents à la surface du composant horloger 1. Autrement dit, on retire l'oxyde et le chrome en même temps sans attaquer le métal de ladite au moins une couche 12 principale du composant horloger 1. Il est alors possible de mettre en oeuvre l'étape f comme expliqué ci-dessus.

[0075] 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, ceci ne signifie pas nécessairement que chaque référence concerne le même mode de réalisation, ou que les caractéristiques s'appliquent seulement à un seul mode de réalisation. De simples caractéristiques de différents modes de réalisation peuvent également être combinées et/ou interchangées pour fournir d'autres réalisations. À titre nullement limitatif, comme visible à la figure 10 en traitillé, il peut être envisagé d'appliquer une étape f de formation d'au moins une couche de décoration au composant horloger 1 formé après l'étape c, c'est-à-dire sans forcément avoir mise en oeuvre l'étape d d'usinage et/ou l'étape e de libération.

[0076] En outre, l'invention ne saurait se limiter aux matériaux donnés en exemple ci-dessus. Ainsi, l'invention pourrait également être appliquée avec une couche barrière telle qu'une couche à base de nickel (pur ou en alliage) entre, par exemple, deux couches dont les intermétalliques sont très facile à former à température ambiante. À titre d'exemple nullement limitatif, le cuivre se diffuse très facilement dans l'or. Un telle couche barrière permettrait donc d'éviter la diffusion du cuivre dans l'or sur le composant horloger 1 en offrant une meilleure stabilité visuelle dans le temps.

## LISTE DES RÉFÉRENCES

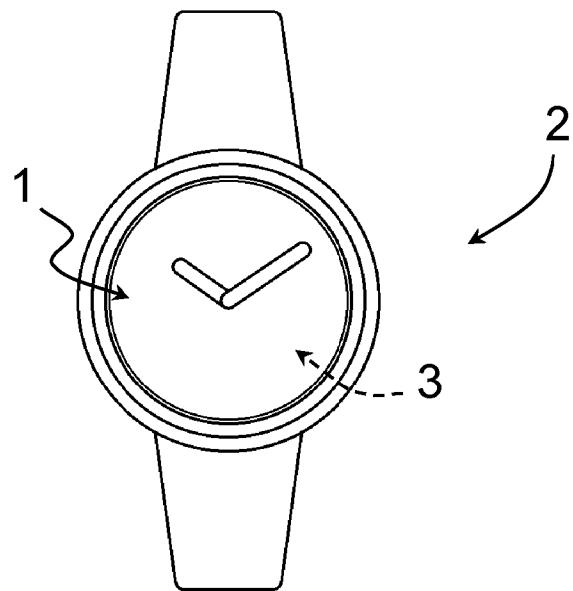
[0077]

- 1 composant horloger
- 2 pièce d'horlogerie
- 3 mouvement horloger
- 8 outil de réplication
- 8a forme à répliquer
- 10 support en matériau polymère
- 10a forme de réplication
- 11 couche de base
- 12 couche principale
- 12a élément de fixation
- 13 couche de décoration

## Revendications

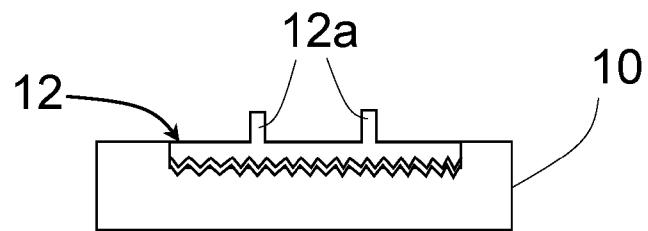
1. Procédé de fabrication d'un composant horloger (1) comportant les étapes suivantes :
  - a. se munir d'un support (10) en matériau polymère ;
  - b. former au moins une couche (11) de base sur au moins une partie du support (10) incluant une couche de contact formée sur le support (10), ladite couche de contact étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 5 ;
  - c. former au moins une couche (12) principale au-dessus de ladite au moins une couche (11) de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique comportant des ions cyanures afin de former un composant horloger (1).
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape a comporte les phases suivantes :
  - i. se munir d'un outil (8) de réplication comportant en partie une géométrie (8a) à reproduire du composant horloger (1) ;
  - ii. recouvrir au moins partiellement l'outil (8) de réplication par un matériau polymère afin de former un support (10) en matériau polymère de géométrie complémentaire (10a) de la géométrie (8a) à reproduire du composant horloger (1) ;
  - iii. libérer le support (10) en matériau polymère de l'outil (8) de réplication.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite au moins une couche (11) de base est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est inférieure ou égale à 3.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une couche (11) de base est à base de chrome et/ou d'aluminium et/ou de fer et/ou d'étain et/ou de titane.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une couche (11) de base comporte en outre au moins une deuxième couche supérieure formée au-dessus de ladite couche de contact, ladite au moins une deuxième couche supérieure ayant une capacité à être passivée moins importante par rapport à chaque autre couche (11) de base afin de faciliter l'initiation de l'étape c.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une deuxième couche (11) supérieure est à base de cuivre et/ou de l'or et/ou de l'argent.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b est obtenue par dépôt physique en phase vapeur.
8. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, après l'étape c, le procédé comporte l'étape suivante :  
d. usiner le composant horloger (1) afin de modifier sa forme par enlèvement de matière.
9. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape d permet de former au moins un élément (12a) de fixation du composant horloger (1).
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel, après l'étape d, le procédé comporte l'étape suivante :  
e. libérer le composant horloger (1) du support (10) afin que le composant horloger (1) comprenne ladite au moins une couche (11) de base et ladite au moins une couche (12) principale.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel, après l'étape c, le procédé comporte l'étape suivante :  
e. libérer le composant horloger (1) du support (10) afin que le composant horloger (1) comprenne ladite au moins une couche (11) de base et ladite au moins une couche (12) principale.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé comporte l'étape finale suivante :  
f. former au moins une couche (13) de décoration sur au moins une partie du composant horloger (1) afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger (1).
13. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ladite au moins une couche (13) de décoration est à base d'un métal précieux.
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel l'étape f comporte une phase préalable destinée à dépassiver ladite au moins une couche (11) de base suivie d'une phase de dépôt par galvanoplastie de ladite au moins une couche (13) de décoration.
15. Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel l'étape f comporte une phase préalable destinée à retirer ladite au moins une couche (11) de base suivie d'une phase de dépôt par galvanoplastie de ladite au moins une couche (13) de décoration.

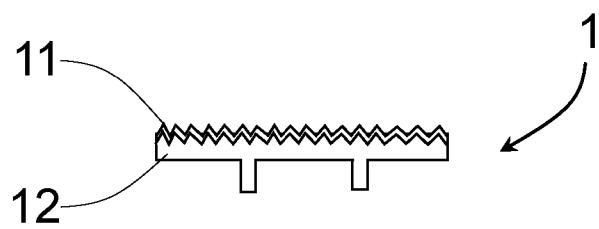


**FIG. 1**

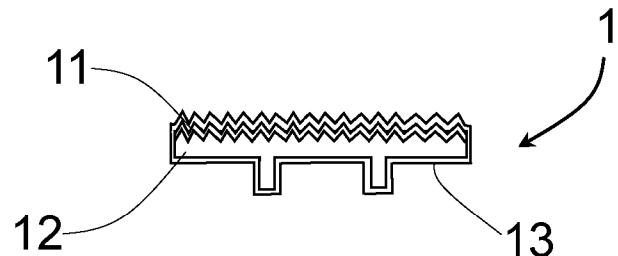
**FIG. 7**



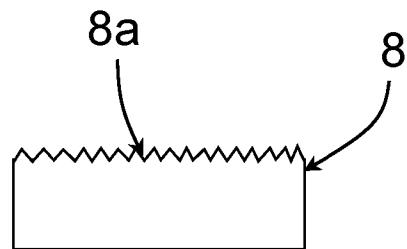
**FIG. 8**



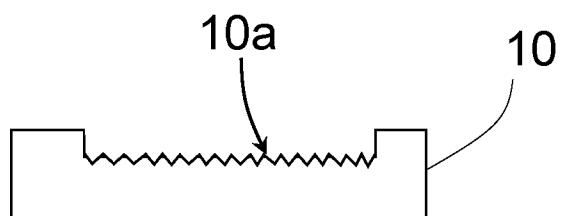
**FIG. 9**



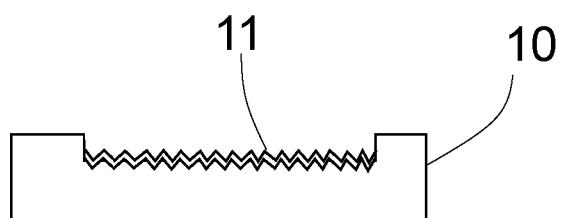
**FIG. 2**



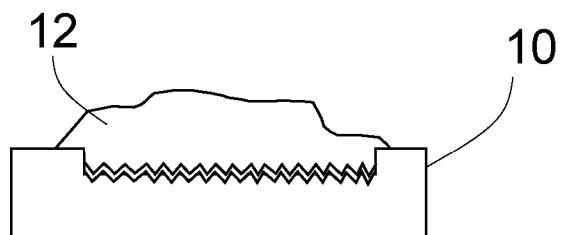
**FIG. 3**



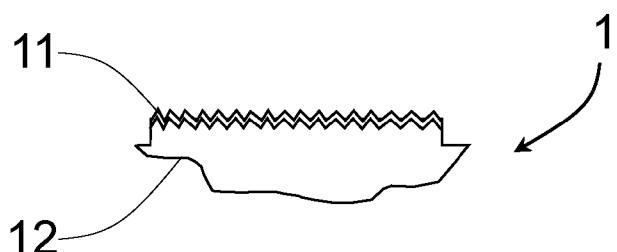
**FIG. 4**

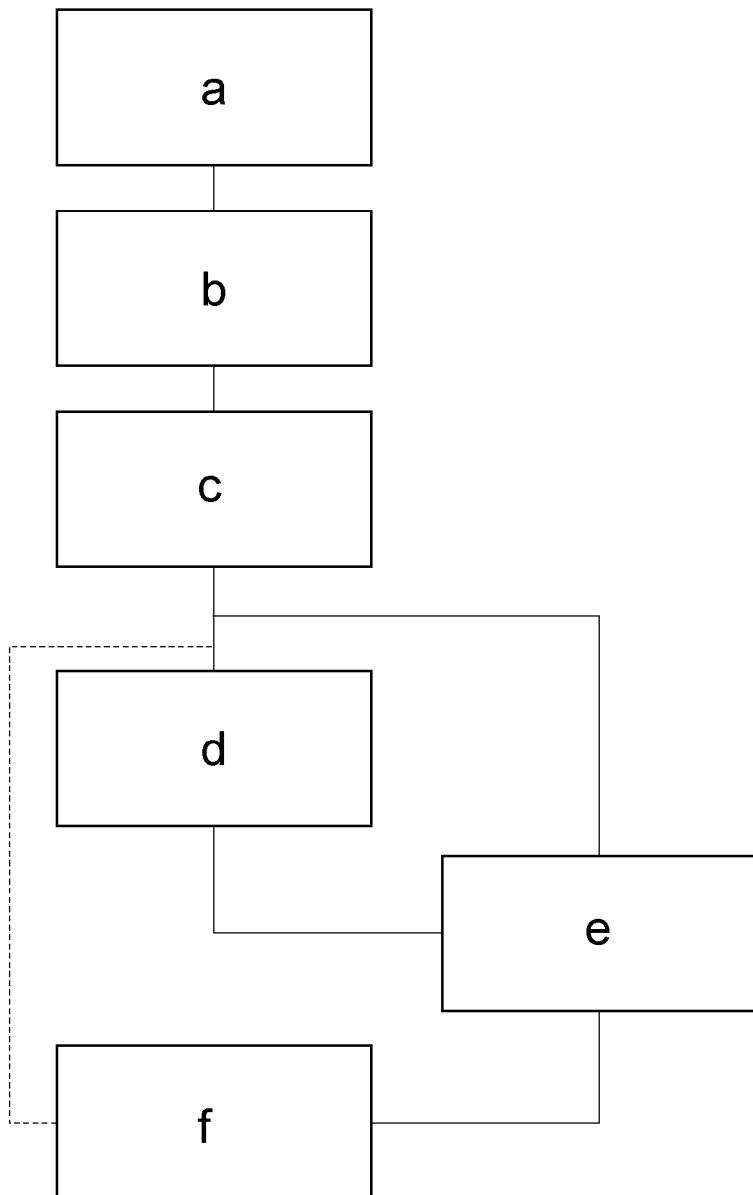


**FIG. 5**



**FIG. 6**





**FIG. 10**