

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2018/172164 A1**

(43) Date de la publication internationale  
27 septembre 2018 (27.09.2018)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
C22C 14/00 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2018/056440
- (22) Date de dépôt international :  
14 mars 2018 (14.03.2018)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1752503 24 mars 2017 (24.03.2017) FR
- (71) Déposant : UNIVERSITE DE LORRAINE [FR/FR] ; 34  
Cours Léopold, CS 25233, 54052 NANCY CEDEX (FR).
- (72) Inventeurs : LAHEURTE, Pascal ; 23 rue Couturier,  
57600 FORBACH (FR). CHARBONNIER, Pierre ; 9 rue  
des Prêles, METZ 57000 (FR). PELTIER, Laurent ; 7, rue  
de Fercieux, 57645 NOUILLY (FR).
- (74) Mandataire : PONTET ALLANO & ASSOCIES ; Parc  
Les Algorithmes, Bâtiment PLATON, CS 70003 SAINT-  
AUBIN, 91192 GIF SUR YVETTE cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) Title: METASTABLE  $\beta$  TITANIUM ALLOY, TIMEPIECE SPRING MADE FROM SUCH AN ALLOY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Titre : ALLIAGE DE TITANE  $\beta$  METASTABLE, RESSORT D'HORLOGERIE A BASE D'UN TEL ALLIAGE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

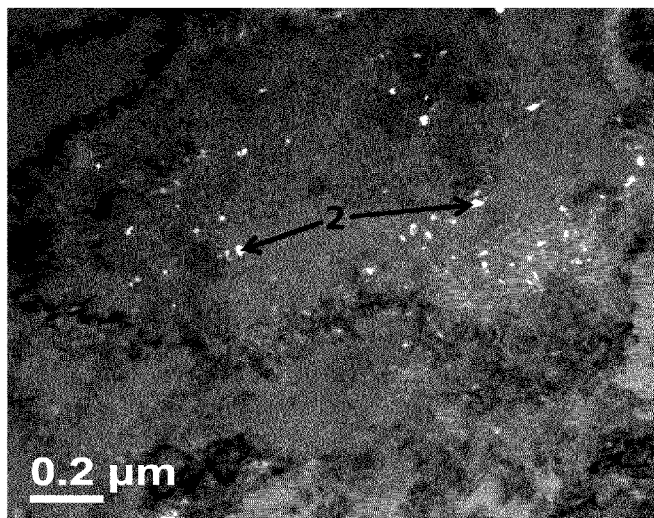


Fig. 4

(57) Abstract: The invention relates to a metastable  $\beta$  titanium alloy comprising, by weight percent, between 24 and 45% niobium, between 0 and 20% zirconium, between 0 and 10% tantalum and/or between 0 and 1.5% silicon and/or less than 2% oxygen, said alloy being characterized in that it has a crystallographic structure comprising; - a mix of austenitic phase and alpha phase, and - a presence of omega phase precipitates the volume fraction of which is less than 10%. The invention also relates to a timepiece spring made from such an alloy and a method for producing such a spring.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant, en pourcentage massique, entre 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou entre 0 et 1,5% de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène, ledit alliage étant caractérisé en ce qu'il présente une structure cristallographique comprenant: -un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et -une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10 %. L'invention se rapporte également à un ressort d'horlogerie réalisé à base d'un tel alliage et à un procédé de fabrication d'un tel ressort.

[Suite sur la page suivante]



WO 2018/172164 A1

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

« Alliage de titane  $\beta$  métastable, ressort d'horlogerie à base d'un tel alliage et son procédé de fabrication »

### **Domaine technique**

5 La présente invention concerne un alliage de titane  $\beta$  métastable et son utilisation comme ressort d'horlogerie.

L'invention concerne également un procédé de mise en œuvre d'un ressort d'horlogerie réalisé à base d'un alliage de titane  $\beta$  métastable.

L'invention concerne, en outre, une utilisation particulière de l'alliage  
10 de titane  $\beta$  métastable comme ressort spiral et comme ressort de barillet.

### **Etat de la technique antérieure**

Les matériaux utilisés dans la fabrication des ressorts d'horlogerie sont des organes essentiels des montres mécaniques et requièrent des  
15 propriétés spécifiques variant selon la fonction du ressort.

L'ensemble balancier-spiral est l'organe réglant de la montre, il délivre un couple en oscillant autour d'une position d'équilibre avec une fréquence propre. Afin que la montre se dérègle le moins possible, le ressort spiral se doit de délivrer un couple le plus constant possible et de présenter  
20 une fréquence propre variant le moins possible. Le ressort spiral est caractérisé par son couple de rappel qui est directement proportionnel à la limite élastique du ressort spiral.

Par conséquent, l'amélioration des performances du ressort spiral nécessite de limiter l'impact des facteurs de dérive du couple et de la  
25 fréquence propre. Ces facteurs sont principalement liés à l'effet de paramètres physiques environnementaux, en particulier la température et le champ magnétique. En outre, les effets de dilatation et de variation des propriétés mécaniques sous l'effet de la température et les effets de magnetoconstriction d'un matériau métallique sous l'effet d'un champ  
30 magnétique modifient les caractéristiques mécaniques du ressort spiral.

L'ensemble barillet-ressort de barillet est l'organe destiné à fournir l'énergie à la montre. Afin de fournir une quantité d'énergie constante la plus grande possible, le ressort de barillet doit présenter un couple le plus constant possible et être capable de stocker une quantité d'énergie  
35 potentiellement restituable la plus grande possible. Le ressort de barillet est

caractérisé par son potentiel élastique directement proportionnel à la limite élastique et au module d'élasticité du ressort à barillet.

De ce fait, outre les propriétés requises pour les ressorts spiral, l'amélioration des performances des ressorts à barillet réside dans  
5 l'utilisation de matériaux présentant une limite élastique la plus élevée possible.

Un autre critère essentiel est celui du procédé de fabrication de tels ressorts. En effet, les ressorts doivent présenter une taille la plus faible possible, ils font donc l'objet d'une miniaturisation poussée lors de leur mise  
10 en forme. Le procédé utilisé pour la mise en forme d'une telle miniaturisation ne doit être accompagné ni d'une diminution des propriétés mécaniques du matériau, ni d'une irrégularité quant à la taille de la pièce, ni d'une diminution de la qualité de l'état surface de la pièce.

Concernant les ressorts spiral, on connaît dans l'état de la technique  
15 antérieure des alliages à base de Fer-Nickel, également désignés par l'homme du métier par alliages « élinvar ». Ce type d'alliage reste aujourd'hui principalement utilisé pour la fabrication de ressorts spiral, on trouve, en particulier, des alliages de ce type vendus sous les noms commerciaux de Nivarox et Nispan. On trouve également d'autres alliages  
20 du même type présentant des compositions voisines et vendus sous les noms commerciaux de Métélinvar et d'Isoval. Une des limitations principales de tels alliages est liée au fait qu'ils présentent une forte sensibilité aux champs magnétiques. De ce fait, le couple et la fréquence propre des ressorts d'horlogerie à base de tels matériaux peuvent dériver  
25 significativement en présence de perturbations magnétiques.

Concernant les ressorts à barillet, on connaît dans l'état de la technique antérieure des alliages à base de Cobalt-Nickel-Chrome, dont un des alliages commerciaux le plus répandu est connu sous le nom de Nivaflex. Ce type d'alliage s'avère présenter un module élastique  
30 relativement élevé. De fait, la réserve de marche de tels ressorts est modérée.

On connaît également dans l'état de la technique des procédés de mise en forme standards des alliages à base de titane. Néanmoins, compte tenu des propriétés mécaniques et tribologiques de tels alliages, leur mise



Les bornes des gammes des pourcentages massiques des éléments de l'alliage sont comprises dans lesdites gammes.

L'alliage peut comprendre un ou des éléments parmi l'hydrogène, le molybdène et le vanadium.

5 L'alliage peut comprendre un ou des éléments parmi le manganèse, le fer, le chrome, le nickel et le cuivre.

L'alliage peut comprendre de l'étain.

L'alliage peut comprendre un ou des éléments parmi l'aluminium, le carbone et l'azote.

10 L'alliage peut comprendre un ou des éléments parmi l'hydrogène, le molybdène, le vanadium, le manganèse, le fer, le chrome, le nickel, le cuivre, l'étain, l'aluminium, le carbone et l'azote.

L'alliage peut comprendre moins de 10 %, de préférence moins de 8 %, de préférence encore moins de 6 %, de manière d'avantage préférée  
15 moins de 5 % et de manière encore d'avantage préférée moins de 3% d'élément(s) non métallique(s).

De manière avantageuse, l'alliage comprend uniquement du titane et du niobium.

De manière avantageuse, l'alliage comprend du titane et entre 35 et  
20 45 % de niobium.

De manière avantageuse, l'alliage comprend du titane et 40,5 % de niobium.

La présence de phase austénitique dans l'alliage confère audit alliage des propriétés super-élastiques. La phase austénitique est également  
25 désignée par phase bêta par l'homme du métier.

Les propriétés super-élastiques comprennent une déformation recouvrable conséquente et une limite d'élasticité élevée.

La présence de phase alpha dans l'alliage permet de durcir ledit alliage.

30 La présence de phase oméga dans l'alliage permet de durcir ledit alliage.

Le mélange de phase austénitique et de phase alpha permet à l'alliage de présenter un faible module élastique et une sensibilité négligeable du module élastique aux variations de températures.

Une présence de précipités de phase oméga au sein de l'alliage n'affecte pas les propriétés mécaniques de l'alliage lorsqu'elle est inférieure à une quantité seuil.

Une quantité de précipités de phase oméga au sein de l'alliage doit être inférieure à une valeur seuil de 10 % afin que l'alliage conserve un faible module élastique.

La fraction volumique des précipités de phase oméga peut être inférieur à 5 %, de préférence à 2 %, de préférence encore à 1 %.

10 De manière complémentaire, l'alliage de titane  $\beta$  métastable dont 50 % ou plus, de préférence 60 % ou plus, de préférence encore 70 % ou plus, de manière d'avantage préférée 80 % ou plus et de manière encore d'avantage préférée 90 % ou plus, en pourcentage massique, peut consister en 24 à 45 % de niobium, et 0 à 20 % de zirconium, et/ou 0 à 10 % de  
15 tantale, et/ou 0 à 1,5 % de silicium, et/ou moins de 2 % d'oxygène, et l'alliage de titane  $\beta$  métastable présente une structure cristallographique comprenant :

-un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et  
-une présence de précipités de phase oméga dont la fraction  
20 volumique est inférieure à 10 %.

L'alliage de titane  $\beta$  métastable peut consister en du titane et du niobium, et/ou du zirconium et/ou du tantale, et/ou du silicium et/ou de l'oxygène.

L'alliage de titane  $\beta$  métastable peut consister en du titane et du  
25 niobium.

La phase alpha de l'alliage peut présenter une fraction volumique comprise entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et 35%, de préférence entre 5 et 30%.

30 La présence d'une fraction volumique de phase alpha compris entre 5 et 30% permet à l'alliage de présenter des propriétés mécaniques optimales.

La présence d'une fraction volumique de phase alpha compris entre 1 et 40% permet de conserver un module élastique relativement faible.

De manière avantageuse, la phase alpha et la phase oméga sont présentes sous forme de précipités au sein d'une matrice constituée de grains austénitiques.

La présence des précipités de phases alpha au sein d'une matrice  
5 constituée de grains austénitiques permet de durcir l'alliage.

La présence des précipités de phase oméga est nécessaire pour initier l'apparition des précipités de phase alpha.

Une taille de grain de l'alliage peut être inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

10 L'alliage comprenant des grains de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$  présente une limite de déformation élastique augmentée.

Les grains de l'alliage peuvent être, de préférence, équiaxes.

De manière avantageuse, la taille de grain de l'alliage est inférieure à 500 nm.

15 La taille de grains de l'alliage inférieurs à 500 nm permet d'améliorer la limite élastique de l'alliage.

L'alliage peut comprendre :

20 -une taille de précipités de phase alpha inférieure à 500 nm, et  
-une taille de précipités de phase oméga inférieure à 100 nm.

De manière avantageuse, la taille de précipités de phase alpha est inférieure à 300 nm, de préférence inférieure à 200 nm, de préférence encore inférieure à 150 nm.

25 De manière avantageuse, la taille de précipités de phase oméga est inférieure à 50 nm, de préférence inférieure à 30 nm.

La présence initiale de phase oméga au sein de la matrice bêta permet une meilleure répartition desdits précipités de phase alpha entre les grains austénitiques.

30 La meilleure répartition des précipités de phase alpha au sein des grains austénitiques permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage.

La phase oméga et/ou alpha présente une structure cristalline différente de la phase austénitique.

La phase alpha permet de durcir le matériau et d'ainsi augmenter la résistance mécanique de l'alliage.

L'alliage présente un module d'élasticité constant sur une gamme de température comprise entre -10°C et 55°C.

5 L'alliage présente une susceptibilité magnétique négligeable.

L'alliage présente un module d'Young inférieur à 80 GPa (GigaPascal) sur une gamme de température comprise entre -70°C et 210°C.

L'alliage présente une résistance de rupture maximale de 1500 MPa et une déformation réversible supérieure ou égale à 2 % pour des  
10 températures inférieures à 55°C.

Selon un second aspect de l'invention, il est proposé un ressort d'horlogerie réalisé en alliage de titane  $\beta$  métastable selon le premier aspect de l'invention.

15 Dans la suite de la description, le terme « ressort » employé seul sera utilisé pour désigner le ressort d'horlogerie selon l'invention.

On entend par couple d'un ressort un couple de rappel du ressort.

Les propriétés super-élastiques de l'alliage confèrent au ressort un couple plus constant.

20 La susceptibilité magnétique négligeable de l'alliage permet que le couple et la fréquence propre du ressort restent constants lors d'expositions de l'alliage à des champs magnétiques environnants.

La sensibilité négligeable de l'alliage à la température permet au couple du ressort de rester constant dans une gamme de température  
25 comprise -10°C et 55°C.

Le faible module d'Young et la faible masse volumique de l'alliage permettent au ressort de présenter une énergie élastique potentiellement restituable supérieure à celles des alliages couramment utilisés.

30 Selon un mode de réalisation du second aspect de l'invention, le ressort est un ressort spiral.

Selon un autre mode de réalisation du second aspect de l'invention, le ressort est un ressort de barillet.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est proposé un ensemble balancier-spiral comprenant :

- le ressort spiral selon le second aspect de l'invention,
  - un balancier en alliage de titane  $\beta$  métastable selon le premier
- 5 aspect de l'invention.

Selon un quatrième aspect de l'invention, il est proposé un ensemble ressort-barillet comprenant :

- le ressort de barillet selon le second aspect de l'invention,
  - un barillet en alliage de titane  $\beta$  métastable selon le premier aspect
- 10 de l'invention.

Selon un cinquième aspect de l'invention, il est proposé un procédé de fabrication d'un ressort d'horlogerie selon le second aspect de

15 l'invention, ledit procédé comprenant :

- un écrouissage de l'alliage à un taux d'écrouissage supérieur ou égal à 50 %,
  - une mise en forme du ressort à partir de l'alliage écroui,
  - un traitement thermique de l'alliage mis en forme à une température
- 20 comprise entre 300°C et 600°C pendant un temps compris entre 2 et 30 min.

Selon l'invention, l'étape d'écrouissage comprend :

- une introduction de l'alliage dans un outillage utilisé pour écrouir ledit alliage, ledit alliage ayant une température inférieure à 500°C lors de
- 25 son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage,
- un chauffage de l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température comprise entre 150°C et 500°C.

De manière avantageuse, le taux d'écrouissage est supérieur ou égal à 100%.

30 De manière avantageuse, le traitement thermique de l'alliage mis en forme est mis en œuvre à une température comprise entre 350°C et 550°C.

De manière avantageuse, le traitement thermique de l'alliage mis en forme est mis en œuvre pendant une durée comprise 5 et 20 min.

35 De manière avantageuse, l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage est chauffé à une température comprise entre 200°C et 450°C.

De manière avantageuse, l'alliage est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température inférieure à 450°C.

De manière avantageuse, l'alliage est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température comprise entre 250°C et 400°C.

5 L'étape d'écrouissage peut être itérée au moins deux fois préalablement à l'étape de mise en forme.

Le taux d'écrouissage de l'alliage peut diminuer d'une itération à l'autre.

10 L'itération de l'étape d'écrouissage peut être définie comme le passage de l'alliage dans l'outil utilisé pour écrouir ledit alliage plusieurs fois successivement.

L'itération de l'étape d'écrouissage peut être définie comme le passage de l'alliage dans l'outil utilisé pour écrouir ledit alliage plusieurs fois consécutivement.

15 La gamme de température d'écrouissage selon le procédé, comprise entre 150°C et 500°C, permet de diminuer les efforts de passage de l'alliage dans l'outillage.

20 Les inventeurs ont découvert que La gamme de température d'écrouissage selon le procédé, comprise entre 150°C et 500°C, permet d'éviter une précipitation généralisée de phases tout en conservant un écrouissage efficace.

25 Les inventeurs ont découvert que la mise en œuvre de l'écrouissage à une gamme de température comprise entre 150°C et 500°C permet d'accélérer la précipitation des phases alpha et oméga au cours de l'étape de traitement thermique subséquente à l'écrouissage.

Il est connu de l'homme du métier d'introduire le matériau à écrouir chaud dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau, ledit outillage étant froid lors de l'introduction du matériau.

30 Les inventeurs ont découvert que (i) lorsque l'alliage présente une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage et (ii) que l'outillage est chauffé, il y a une diminution substantielle de la casse de l'alliage lors de l'étape d'écrouissage.

Les inventeurs ont découvert que (i) lorsque l'alliage présente une température inférieure à 500°C lors de son introduction dans l'outillage

utilisé pour l'écrouissage et (ii) que l'outillage est chauffé, il est possible d'augmenter substantiellement le taux d'écrouissage de l'alliage.

La gamme de température, comprise entre 300°C et 600°C, utilisée lors de l'étape de traitement thermique permet une recristallisation des  
5 grains de phase alpha de très faible taille, typiquement une taille de grains de phase alpha recristallisés peut être inférieure à 500 nm, de préférence inférieure à 300 nm.

La gamme de température, comprise (i) entre 300°C et 600°C, de préférence (ii) entre 350°C et 550°C, utilisée lors de l'étape de traitement  
10 thermique permet d'obtenir une taille de grains de phase alpha recristallisés (i) inférieure à 200 nm, (ii) inférieure à 150 nm.

Le traitement thermique permet également une précipitation d'une phase alpha sous forme de grain alpha au sein d'une matrice constituée de grains austénitiques.

15 La précipitation de la phase alpha pendant le traitement thermique est initiée par la présence de phase oméga.

Les paramètres combinés de mise en œuvre des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent une présence de grains de phase oméga minimale.

20 Les paramètres combinés de mise œuvrent des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent une présence de grains de phase alpha dans une proportion optimale.

Les paramètres combinés de mise œuvrent des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent une répartition  
25 optimale des grains de phase alpha et de grains de phase oméga au sein de la matrice de grains austénitiques.

Les paramètres combinés de mise œuvrent des étapes (i) d'écrouissage et (ii) de traitement thermique permettent l'obtention de tailles de grains optimales.

30 La combinaison de l'hyperdéformation et du traitement thermique de l'alliage permettent d'améliorer la résistance de rupture et la déformation réversible de l'alliage.

La mise en forme du ressort peut comprendre :

-un laminage à froid de l'alliage, à un taux de réduction d'une section de l'alliage inférieur ou égal à 50%,

-un estrapadage dudit alliage laminé,

-un traitement thermique à une température comprise entre 300°C et 5 900°C.

Le taux de réduction de la section de l'alliage peut être compris entre 8 et 25%.

Le traitement thermique réalisé dans le cadre de l'étape de mise en forme a pour effet, entre autre, de fixer la forme du ressort.

10 La température du traitement thermique peut être comprise entre 300°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 500°C.

Le procédé peut comprendre une étape de préparation à l'écrouissage, l'étape de préparation à l'écrouissage comprenant :

15 -un chauffage de l'alliage à une température de dépôt,

-un dépôt à base de graphite sur une surface de l'alliage,

-un séchage de l'alliage à une température comprise entre 100°C et 500°C.

De manière avantageuse, l'étape de séchage de l'alliage est mise en 20 œuvre à une température comprise entre 250°C et 400°C.

Il est connu de l'homme du métier de lubrifier un matériau à écrouir au moyen d'un lubrifiant liquide, ledit lubrifiant étant entraîné par ledit matériau à écrouir dans l'outil utilisé pour l'écrouissage dudit matériau à écrouir.

25 L'étape de préparation permet à l'alliage de résister, lors de l'écrouissage, à des pressions, exercées par l'outil utilisé pour écrouir l'alliage, plus importantes que celles auxquelles il résisterait s'il était écroui selon les procédés d'écrouissage connus de l'homme du métier.

L'étape de préparation à l'écrouissage peut être supplémentaire à 30 l'étape de lubrification, connue de l'homme du métier, de l'outil utilisé pour écrouir un matériau.

L'étape de préparation à l'écrouissage peut se substituer à l'étape de lubrification, connue de l'homme du métier, de l'outil utilisé pour écrouir un matériau.

L'étape de préparation à l'écrouissage permet d'améliorer substantiellement l'état de surface de l'alliage obtenu après écrouissage.

La température de dépôt peut être comprise entre 100°C et 500°C.

5 De manière avantageuse, la température de dépôt est comprise entre 250°C et 400°C.

Le dépôt de graphite peut être réalisé en phase liquide.

Le dépôt de graphite peut être réalisé par :

-trempage de l'alliage dans une solution aqueuse comprenant du  
10 graphite en suspension, ou  
-aspersion, ou pulvérisation, de ladite solution aqueuse sur ledit  
alliage.

Le dépôt peut être réalisé, en outre, par un procédé de dépôt sous  
vide, tels que, entre autre, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt  
15 physique en phase vapeur.

Selon l'invention, l'écrouissage peut être mis en œuvre par tréfilage.

La gamme de température, comprise entre 150°C et 500°C, utilisée  
20 lors du tréfilage permet de mettre en forme l'alliage sous forme de fils de  
faibles diamètres, typiquement de diamètres inférieurs à 100µm, en limitant  
considérablement les risques de rupture des fils.

Selon l'invention, les passages successifs d'un fil dans une filière  
s'effectuent, de préférence, toujours dans le même sens.

25 Le procédé de mise en œuvre du ressort permet d'obtenir une  
régularité et une précision inférieure au micromètre, ainsi qu'un état de  
surface compatible avec les applications horlogères.

Selon un sixième aspect de l'invention, il est proposé un procédé  
30 d'écrouissage d'un matériau comprenant :

-une introduction du matériau dans un outillage utilisé pour écrouir  
ledit matériau, ledit matériau ayant une température inférieure à 500°C lors  
de son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage,

-un chauffage de l'outillage utilisé pour écrouir ledit matériau à une  
35 température supérieure à 250°C.

Le matériau à écrouir peut être un alliage.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau à température inférieure à 350°C.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage  
5 utilisé pour écrouir le matériau à température inférieure à 150°C.

De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau à température ambiante.

Il est entendu par température ambiante, une température d'un environnement dans lequel est mis en œuvre le procédé.

10 De manière avantageuse, le matériau est introduit dans l'outillage utilisé pour écrouir le matériau en l'absence d'étape de chauffage du matériau préalable.

Le procédé d'écrouissage peut comprendre une étape de préparation à l'écrouissage, l'étape de préparation à l'écrouissage comprenant :

15 -un chauffage du matériau à une température de dépôt,  
-un dépôt de graphite sur une surface du matériau,  
-un séchage du matériau à une température de séchage supérieure à 100°C.

De manière avantageuse, la température de séchage est supérieure à  
20 250°C.

La température de dépôt peut être supérieure à 100°C.

De manière avantageuse, la température de dépôt est supérieure à  
250°C.

Le dépôt de graphite peut être réalisé en phase liquide.

25 Le dépôt de graphite peut être réalisé par :

-trempage du matériau dans une solution comprenant du graphite en suspension, ou

-aspersion, ou pulvérisation, de ladite solution sur ledit matériau.

Le dépôt peut être réalisé, en outre, par un procédé de dépôt sous  
30 vide, tels que, entre autre, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt physique en phase vapeur.

### **Description des figures et modes de réalisation**

D'autres avantages et particularités de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée de mises en œuvre et de modes de réalisation nullement limitatifs, et des dessins annexés suivants :

- Sur la FIGURE 1 sont présentés un diffractogramme d'un  
5 alliage A1 selon l'invention ayant été soumis à une étape de tréfilage E1 selon l'invention et un diffractogramme d'un alliage A2 correspondant à l'alliage A1 ayant été soumis à une étape de traitement thermique T1 selon l'invention,
- Sur la FIGURE 2 est présentée une image de l'alliage A2  
10 obtenue par Microscopie à force atomique (AFM),
- Sur les FIGURE 3, 4 et 5 sont présentées des images de l'alliage A2 obtenues par Microscopie Electronique à transmission (MET) et diffraction des rayons X,
- Sur la FIGURE 6 est représenté le coefficient de dilatation  
15 linéaire de l'alliage A2 et d'un alliage, vendu sous le nom commercial de Nispan C, principalement utilisé pour la fabrication de ressorts spiral,
- Sur la FIGURE 7 sont représentées les courbes de traction d'un alliage, vendu sous le nom commercial de Nivaflex, principalement utilisé pour la fabrication de ressorts du barrillet, et de l'alliage A2,
- 20 - Sur la FIGURE 8 sont représentés le module d'élasticité et la résistance de rupture en fonction de la température de l'alliage A2,
- Sur la FIGURE 9 est représenté le diamètre d'un fil en alliage A2, obtenu par le procédé E1 selon l'invention, en fonction de la longueur tréfilée,
- 25 - Sur la FIGURE 10 sont représentées des mesures magnétométriques réalisées sur l'alliage Nispan C et sur l'alliage A2.

Les modes de réalisation décrits ci-après étant nullement limitatifs, on pourra notamment considérer des variantes de l'invention ne  
30 comprenant qu'une sélection de caractéristiques décrites, isolées des autres caractéristiques décrites (même si cette sélection est isolée au sein d'une phrase comprenant ces autres caractéristiques), si cette sélection de caractéristiques est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure. Cette  
35 sélection comprend au moins une caractéristique, de préférence

fonctionnelle sans détails structurels, ou avec seulement une partie des détails structurels si cette partie uniquement est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

5

Il est décrit un mode de réalisation d'un ressort d'horlogerie conforme à l'invention. Le ressort d'horlogerie est obtenu à partir d'un fil de 2 à 3 mm de diamètre en alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant 40.5 % de Niobium en pourcentage massique.

10 Le procédé de mise en œuvre du ressort comprend un chauffage du fil à une température de 350°C, suivi d'un trempage du fil dans une solution aqueuse comprenant du graphite en suspension. Le fil est alors séché à une température de 400°C pendant 5 à 30 secondes. Le fil est ensuite tréfilé dans une filière en carbure de tungstène ou diamant chauffée à une  
15 température de 400°C. Le fil est introduit sans être chauffé dans la filière. Le fil est passé plusieurs fois dans la filière. La déformation appliquée diminue progressivement d'une passe à l'autre et varie de 25 à 8 % en variation de la section du fil. Lorsque la section du fil est comprise entre 2 et 1 mm, le taux de réduction de la section du fil est de 15% par passe,  
20 lorsque la section du fil est comprise entre 1 et 0,5 mm, le taux de réduction de la section du fil est de 10% par passe et lorsque la section du fil est inférieure à 0,5 mm, le taux de réduction de la section du fil est de 8% par passe. Le fil est toujours tréfilé dans le même sens. L'ensemble des étapes précédemment décrites constituent l'étape de tréfilage notée E1 et  
25 l'alliage selon le mode de réalisation ayant été soumis à l'étape E1 est noté A1.

Le fil est ensuite laminé à froid, la réduction de la section appliquée est de 10% de manière à obtenir un ruban métallique élastique de section rectangulaire.

30 Le ruban est ensuite estropadé sur un mandrin de manière à former une spirale d'Archimède comportant 15 tours.

Le ruban est ensuite immobilisé puis traité thermiquement à une température de 475°C pendant 600 secondes. L'étape de traitement thermique constitue l'étape notée T1. L'alliage A2 correspond à l'alliage A1  
35 ayant subséquentement été soumis à l'étape T1.

En référence à la FIGURE 1, il est illustré, au travers des diffractogrammes de A1 et A2, l'effet de l'étape de traitement thermique T1 sur la structure cristalline de l'alliage selon l'invention. Le diffractogramme de A1 ne présente que les pics caractéristiques de la phase  $\beta$  (austénitique). Après l'étape T1, le diffractogramme de A2 présente les pics caractéristiques des phases  $\beta$  et  $\alpha$ . La largeur significative de la base des pics indique la présence d'un écrouissage important de l'alliage.

Les inventeurs ont observé une gamme de température optimale, comprise entre 200 et 450°C, pour l'écrouissage de l'alliage A1 pour laquelle il y a, (i) une absence de précipitation généralisée de phases et (i) un écrouissage de l'alliage efficace.

Les inventeurs ont également observé une gamme de fraction volumique de phase alpha de l'alliage A1 optimale. Cette gamme correspond à une fraction volumique de phase alpha compris entre 5 et 30%, il permet, après mise en œuvre des étapes E1 et T1, (i) d'obtenir des propriétés super-élastiques, (ii) d'augmenter la résistance mécanique de l'alliage, (iii) de présenter un faible module élastique et (iv) d'obtenir une sensibilité négligeable du module élastique aux variations de températures.

20

En référence à la FIGURE 2, on observe une image AFM de la microstructure d'un fil en alliage A2 de 285  $\mu\text{m}$  de diamètre. La FIGURE 2 montre la présence de grains équiaxes recristallisés d'une taille comprise entre 150 et 200 nm. Les inventeurs ont observé que lorsqu'un traitement thermique est réalisé dans les conditions précédemment décrites, c'est-à-dire à des températures modérées et pendant une courte durée, il permet une recristallisation de grains de très faibles diamètres, typiquement des grains inférieurs à 150 nm.

30 En référence aux FIGURES 3, 4 et 5, il est présenté des images de MET de la microstructure d'un fil en alliage A2 de 285  $\mu\text{m}$  de diamètre. La FIGURE 3 révèle la présence de grains 1 d'une phase alpha au sein d'une matrice de grains de phase bêta. Ces grains 1 de phase alpha sont présents sous forme de grains équiaxes de 100 à 200 nm au sein de grains de phase  $\beta$ . Dans les conditions du procédé selon l'invention, les grains 1 de phase

35

alpha sont peu nombreux et répartis de manière homogène parmi les grains de phase  $\beta$ . Les inventeurs ont observé que le traitement thermique permet une précipitation d'une phase alpha et une germination homogène de la phase alpha au sein des précipités de phase  $\beta$ . Ces grains 1 de phase alpha 5 présentent une taille moyenne inférieure à 150 nm. Sur l'encart I1 situé en haut à droite de la FIGURE 3, est présenté un diagramme de diffraction électronique de zone sélectionnée. On peut observer que la diffraction des grains de phase bêta tend à former des anneaux indiquant une randomisation des orientations cristallographiques des grains de phase 10 bêta. Cette randomisation des orientations cristallographiques des grains de phase bêta confirme une recristallisation induite par l'étape T1.

La FIGURE 4, confirme la présence de grains 2 de phase oméga au sein de la matrice de grains de phase bêta. Ces grains 2 de phase oméga présentent une taille moyenne inférieure à 50 nm. Dans les conditions du 15 procédé selon l'invention, les grains de phase oméga, néfastes pour les propriétés mécaniques de l'alliage mais nécessaires pour initier la précipitation des grains de phase alpha, (i) sont dispersés au sein des grains de phase bêta, (ii) présentent une faible fraction volumique, typiquement inférieure à 5% et (iii) présentent une faible taille moyenne de 20 grains.

La FIGURE 5, confirme la présence conjuguée des phases alpha, bêta et oméga au sein de l'alliage A2. Sur l'encart I1 situé en haut à droite de la FIGURE 3, est présenté un diagramme de diffraction électronique de zone sélectionnée. Le diffractogramme indique la présence de grains de phase 25 alpha et oméga au sein de la matrice de grains de phase bêta.

Les inventeurs ont observé que la précipitation des grains de phase alpha est initiée par la présence des grains de phase oméga.

De plus, la précipitation de phase oméga et alpha au cours de l'étape T1 est accélérée par l'étape antérieure d'écrouissage lors du tréfilage à tiède 30 de l'étape E1.

En référence à la FIGURE 6, il est illustré l'évolution des coefficients de dilatation linéaires de l'alliage A2 et d'un alliage vendu sous le nom commercial de Nispan. La courbe 3 illustre l'évolution du coefficient de 35 dilatation de l'alliage A2 en fonction de la température et la courbe 4 illustre

l'évolution du coefficient de dilatation du Nispan en fonction de la température. La valeur du coefficient de dilatation linéaire est de  $9 \cdot 10^{-6}$  pour l'alliage A2 et de  $8 \cdot 10^{-6}$  pour le Nispan. La valeur du coefficient de dilatation d'un matériau reflète l'influence de la température sur les dimensions du ressort par les effets de contraction et de dilatation du matériau. La valeur du coefficient de dilatation d'un matériau reflète donc l'influence de la température sur les propriétés mécaniques du ressort et donc l'influence de la température sur le couple délivré par un ressort composé par ce matériau. On remarque ici, que le coefficient de l'alliage A2 est faible et identique à celui du Nispan.

En référence à la FIGURE 7, sont illustrées des courbes de traction d'un alliage vendu sous le nom commercial de Nivaflex 5 et de l'alliage A2 6. La résistance de rupture est de 1000 MPa pour l'alliage A2 et de 2000 MPa pour le Nivaflex, le module élastique est de 40 GPa pour l'alliage A2 et de 270 GPa pour le Nivaflex et la déformation recouvrable est de 3% pour l'alliage A2 et de 0,7% pour le Nivaflex. L'aire sous la courbe de traction en décharge permet de calculer l'énergie élastique potentiellement restituable, cette énergie élastique est de  $10 \text{Kj/mm}^3$  pour le Nivaflex et de  $16 \text{Kj/mm}^3$  pour l'alliage A2. Cette caractéristique indique qu'un ressort de barillet en alliage A2 permet de stocker une quantité d'énergie supérieure aux ressorts à barillet en Nivaflex.

En référence à la FIGURE 8, sont représentés le module d'élasticité et la résistance élastique de l'alliage A2 en fonction de la température. Le module d'élasticité est quasi-constant entre 200 et  $-50^\circ\text{C}$ , il diminue d'une valeur de 54 GPa pour une température de  $200^\circ\text{C}$  à une valeur de 53 GPa pour une température de  $-50^\circ\text{C}$ . Cette caractéristique indique que le couple d'un ressort en alliage A2 présente une grande stabilité sur une gamme de température comprise entre 200 et  $-50^\circ\text{C}$ . La résistance de rupture augmente d'une valeur d'environ 800MPa pour une température de  $200^\circ\text{C}$  à une valeur de 1350 MPa pour une température de  $-50^\circ\text{C}$ .

En référence à la FIGURE 9, il est présenté l'évolution du diamètre du fil en alliage A2 en fonction de longueur de fil tréfilée. On remarque que

pour un fil de diamètre final de 85 microns et une longueur tréfilée de 15 m, la variation maximale du diamètre sur toute la longueur du fil est comprise entre 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$ .

La régularité et l'état de surface des fils obtenus par le procédé de tréfilage selon l'invention sont compatibles avec les exigences requises pour les applications horlogères.

En référence à la FIGURE 10, est présentée l'évolution du moment induit en fonction du champ magnétique appliqué, pour des températures de  $-10^{\circ}\text{C}$  (références 6 et 9),  $20^{\circ}\text{C}$  (références 7 et 10) et  $45^{\circ}\text{C}$  (références 9 et 11), pour le Nispan 6,7,8 et l'alliage A2 9,10,11. En raison de la valeur négligeable du moment induit dans l'alliage A2, un agrandissement des courbes 9,10,11 est réalisé. On remarque également qu'en dépit de l'agrandissement, les courbes 9,10,11 demeurent superposées. Pour le Nispan, le moment induit sature à partir de 550 mT et présente des valeurs comprises entre 60 à 80 emu/g, selon la température. En comparaison, pour l'alliage A2, le moment induit dans le matériau pour un champ magnétique appliqué de 3 T est d'environ 0,15 emu/g. A 550 mT, le moment induit dans l'alliage A2 est 1000 fois inférieur au moment induit dans le Nispan.

L'inconvénient principal des alliages commerciaux utilisés aujourd'hui pour la confection des ressorts d'horlogerie réside dans la sensibilité de ces alliages aux champs magnétiques environnants. Cette sensibilité introduit une dérive continue et cumulative du couple du ressort. La très faible susceptibilité magnétique de l'alliage A2 permet de significativement augmenter la constance du couple des ressorts d'horlogerie en alliage selon l'invention car l'effet des champs magnétiques environnants sur lesdits ressorts est infinitésimal.

Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l'invention.

De plus, les différentes caractéristiques, formes, variantes et modes de réalisation de l'invention peuvent être associés les uns avec les autres

selon diverses combinaisons dans la mesure où ils ne sont pas incompatibles ou exclusifs les uns des autres.

REVENDICATIONS

- 1.** Alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant, ou consistant en, en pourcentage massique, entre 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène, ledit alliage présentant une structure cristallographique comprenant :
- un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et
  - une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10 %, et ledit alliage étant caractérisé en ce que la phase alpha présente une fraction volumique comprise entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et 35%, de préférence entre 5 et 30%.
- 2.** Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase alpha et la phase oméga sont présentes sous forme de précipités au sein d'une matrice constituée de grains austénitiques.
- 3.** Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel une taille de grain est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .
- 4.** Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel :
- une taille de précipités de phase alpha est inférieure à 500 nm, et
  - une taille de précipités de phase oméga est inférieure à 100 nm.
- 5.** Ressort d'horlogerie réalisé en alliage de titane  $\beta$  métastable, ledit alliage de titane  $\beta$  métastable comprenant, en pourcentage massique, entre 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène, ledit alliage étant caractérisé en ce qu'il présente une structure cristallographique comprenant :
- un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et
  - une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10 %.

**6.** Ressort d'horlogerie selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase alpha de l'alliage de titane  $\beta$  métastable présente une fraction volumique comprise entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et 35%, de préférence entre 5 et 30%.

5

**7.** Ressort d'horlogerie réalisé en alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'une quelconque des revendications 2 à 4.

**8.** Ressort selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le  
10 ressort est un ressort spiral.

**9.** Ressort selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le ressort est un ressort de barillet.

15 **10.** Ensemble balancier-spiral comprenant :

-le ressort spiral selon la revendication 8,

-un balancier en alliage de titane  $\beta$  métastable, ledit alliage de titane  $\beta$  métastable comprend, en pourcentage massique, entre 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou  
20 entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène, ledit alliage étant caractérisé en ce qu'il présente une structure cristallographique comprenant :

-un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et

-une présence de précipités de phase oméga dont la fraction  
25 volumique est inférieure à 10 %.

**11.** Ensemble balancier-spiral selon la revendication 10, dans lequel l'alliage de titane  $\beta$  métastable est caractérisé en ce que la phase alpha présente une fraction volumique comprise entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et  
30 35%, de préférence entre 5 et 30%.

**12.** Ensemble balancier-spiral comprenant :

-le ressort spiral selon la revendication 8,

-un balancier en alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'une quelconque  
35 des revendications 2 à 4.

**13.** Ensemble ressort-barillet comprenant :

- le ressort de barillet selon la revendication 9,
  - un barillet en alliage de titane  $\beta$  métastable, ledit alliage de titane  $\beta$  métastable comprend, en pourcentage massique, entre 24 et 45 % de niobium, entre 0 et 20 % de zirconium, entre 0 et 10 % de tantale et/ou entre 0 et 1,5 % de silicium et/ou moins de 2 % d'oxygène, ledit alliage étant caractérisé en ce qu'il présente une structure cristallographique comprenant :
- 10        -un mélange de phase austénitique et de phase alpha, et
- une présence de précipités de phase oméga dont la fraction volumique est inférieure à 10 %.

**14.** Ensemble ressort-barillet selon la revendication 13, dans lequel l'alliage de titane  $\beta$  métastable est caractérisé en ce que la phase alpha présente une fraction volumique comprise entre 1 et 40%, de préférence entre 2 et 35%, de préférence entre 5 et 30%.

**15.** Ensemble ressort-barillet comprenant :

- 20        -le ressort de barillet selon la revendication 9,
- un barillet en alliage de titane  $\beta$  métastable selon l'une quelconque des revendications 2 à 4.

**16.** Procédé de fabrication d'un ressort d'horlogerie selon l'une des 25 revendications 5 à 9, ledit procédé comprenant :

- un écrouissage de l'alliage à un taux d'écrouissage supérieur ou égal à 50 %,
  - une mise en forme du ressort à partir de l'alliage écroui,
  - un traitement thermique de l'alliage mis en forme à une température
- 30 comprise entre 300°C et 600°C pendant un temps compris entre 2 et 30 min ;
- ledit procédé étant caractérisé en ce que l'étape d'écrouissage comprend :
- une introduction de l'alliage dans un outillage utilisé pour écrouir ledit alliage, ledit alliage ayant une température inférieure à 500°C lors de
- 35 son introduction dans l'outillage utilisé pour l'écrouissage,

-un chauffage de l'outillage utilisé pour écrouir ledit alliage à une température comprise entre 150°C et 500°C.

**17.** Procédé selon la revendication 16, dans lequel la mise en forme du  
5 ressort comprend :

-un laminage à froid de l'alliage, à un taux de réduction d'une section de l'alliage inférieur ou égal à 50%,

-un estrapadage dudit alliage laminé,

-un traitement thermique à une température comprise entre 300°C et  
10 900°C.

**18.** Procédé selon la revendication 16 ou 17, comprenant une étape de préparation à l'écrouissage, ladite étape de préparation à l'écrouissage comprend :

15 -un chauffage de l'alliage à une température de dépôt,

-un dépôt à base de graphite sur une surface dudit alliage,

-un séchage dudit alliage à une température comprise entre 100°C et  
500°C.

20 **19.** Procédé selon la revendication 18, dans lequel la température de dépôt est comprise entre 100°C et 500°C.

**20.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, dans lequel l'écrouissage est mis en œuvre par tréfilage.

25

1 / 3

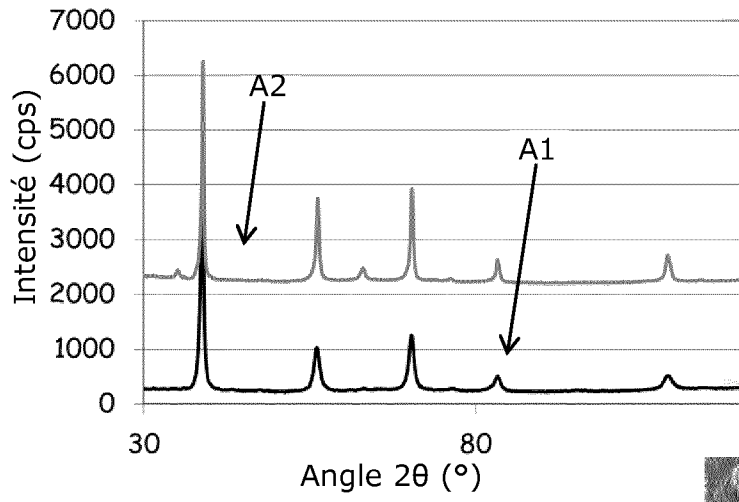


Fig. 1

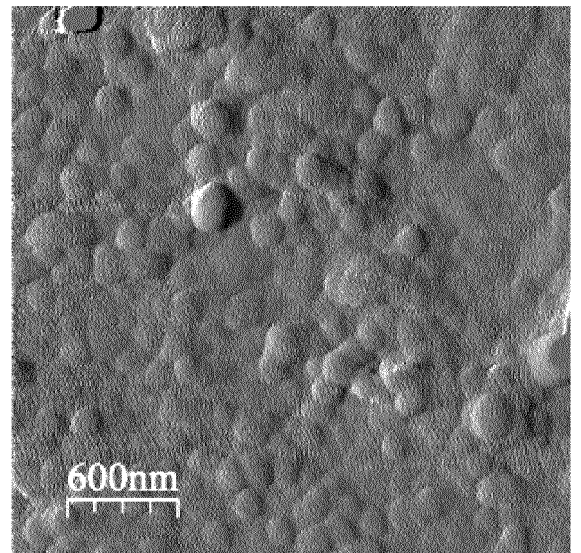


Fig. 2

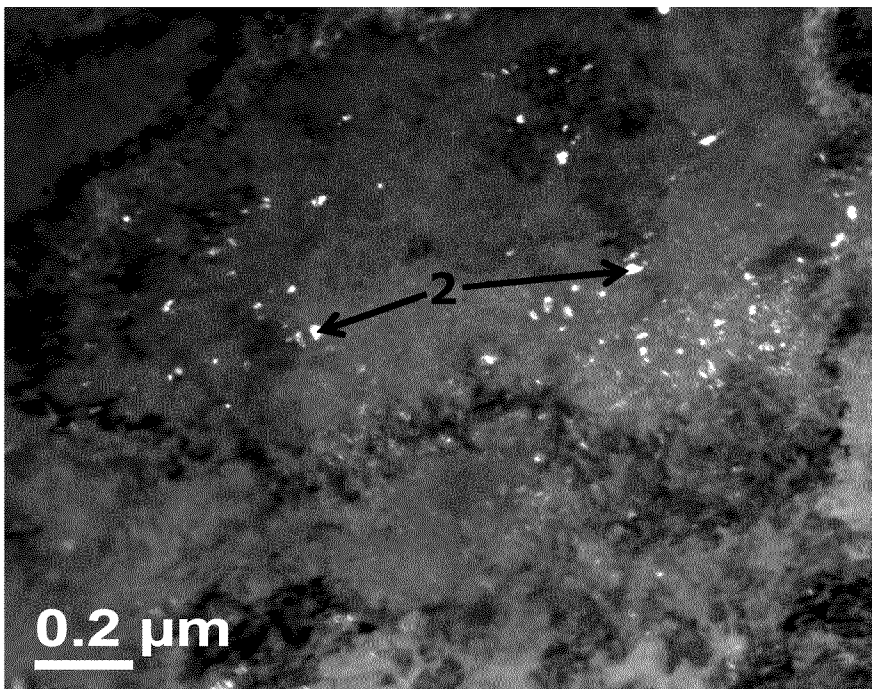


Fig. 4

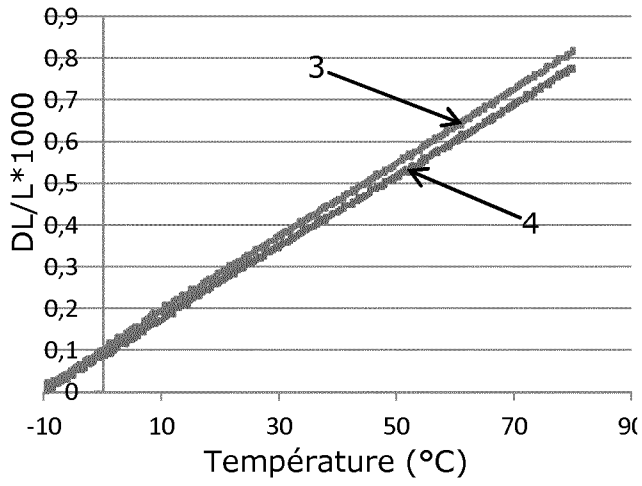


Fig. 6

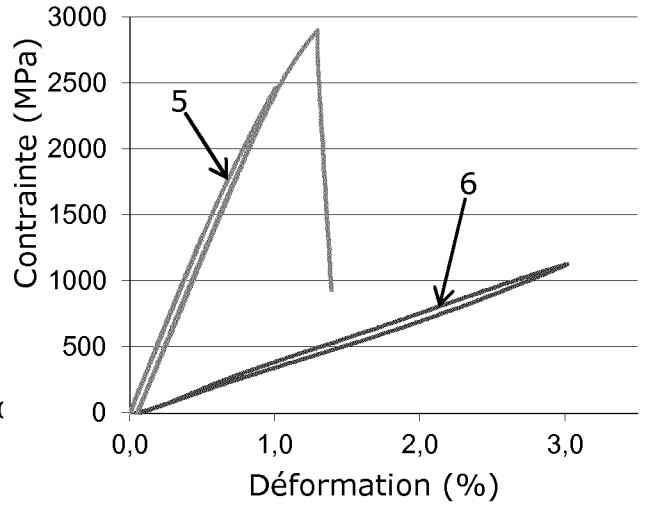


Fig. 7

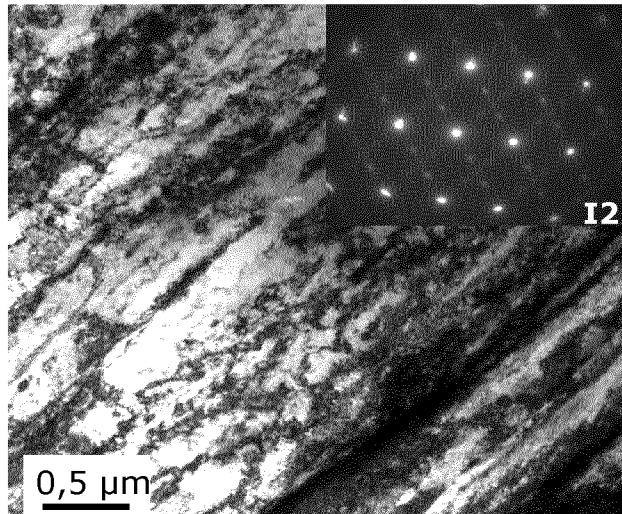


Fig. 5

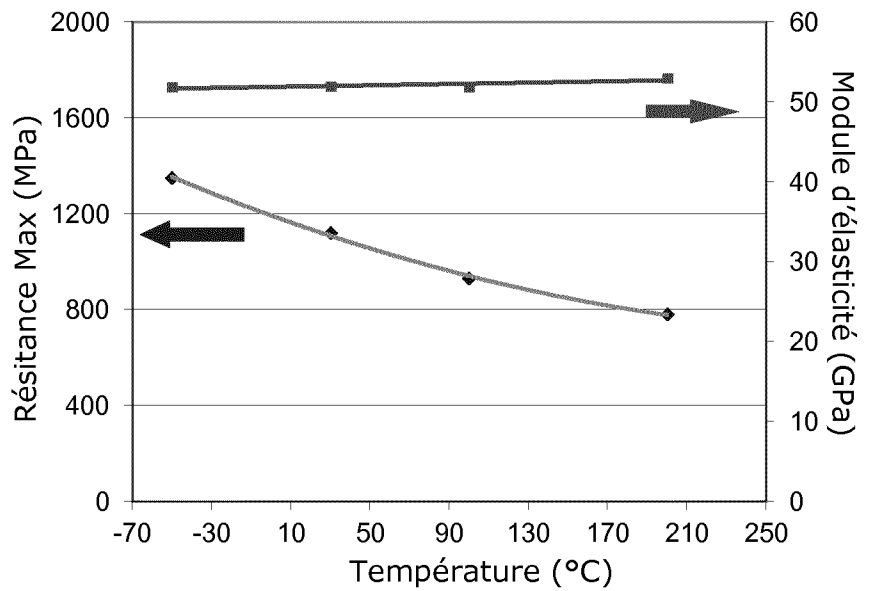


Fig. 8

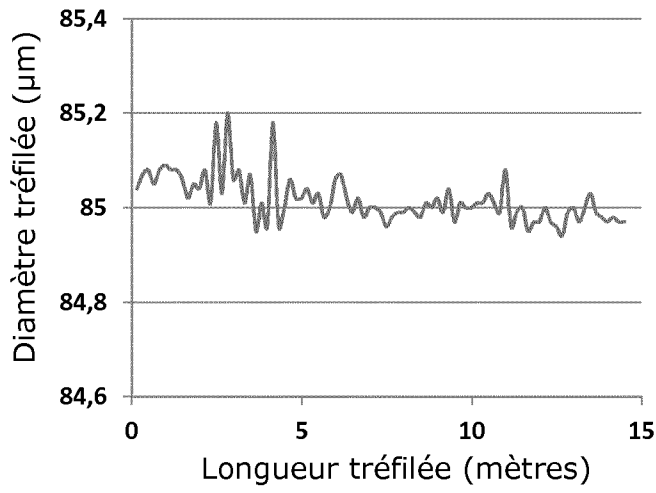


Fig. 9

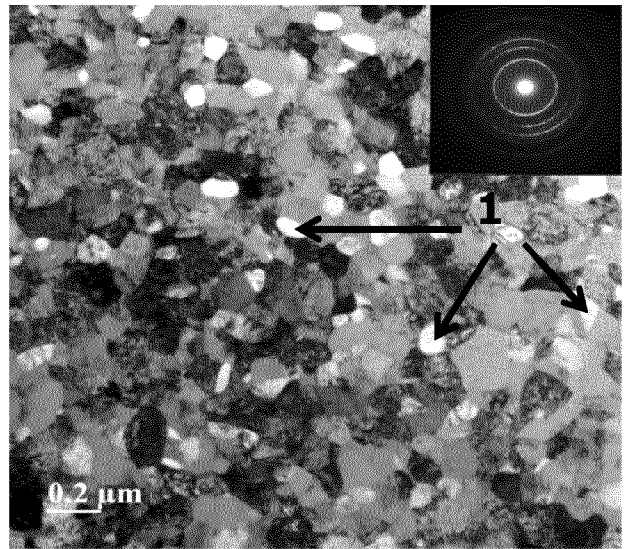


Fig. 3

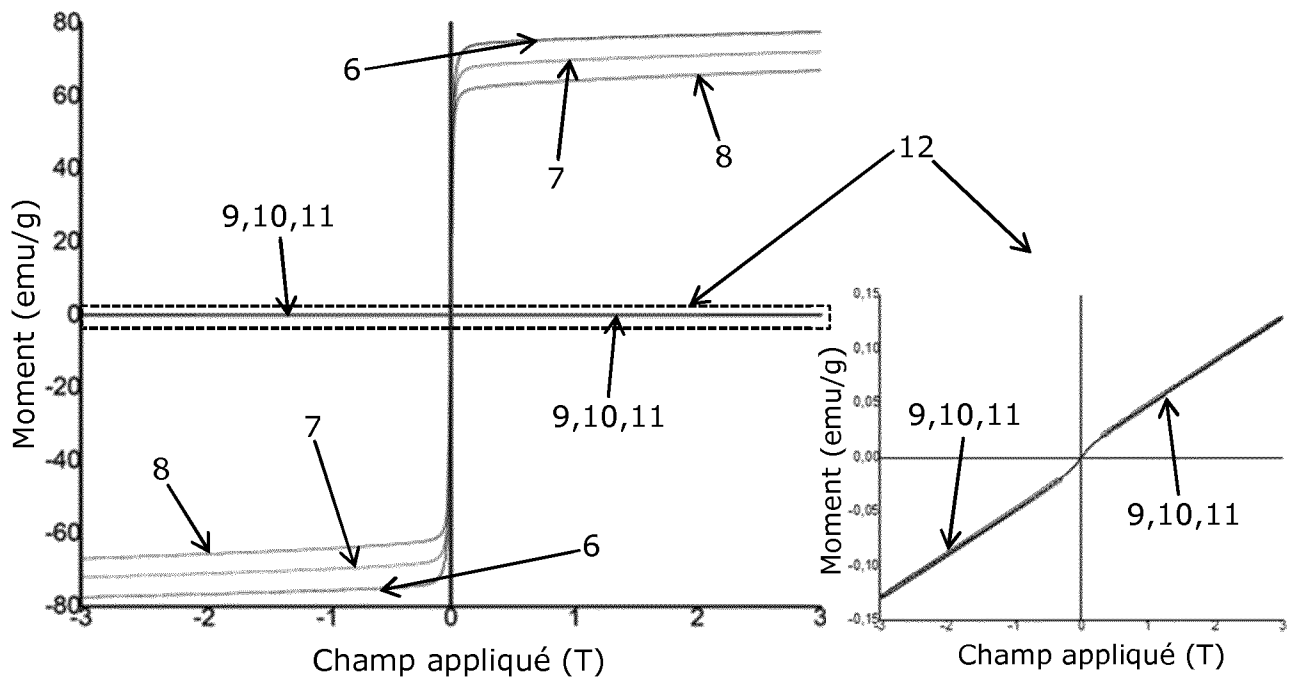


Fig. 10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2018/056440

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C22C14/00 C22F1/18  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C22C C22F  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | WO 2015/189278 A2 (CARTIER CRÉATION STUDIO SA [CH]) 17 December 2015 (2015-12-17)<br>the whole document<br>----- | 1-20                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone
- "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

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br><br>15 May 2018   | Date of mailing of the international search report<br><br>28/05/2018 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Brown, Andrew                              |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/056440

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2015189278                          | A2               | NONE                    |                  |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/056440

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C22C14/00 C22F1/18<br>ADD.   |   |                               |
|--|---|-------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB  |   |                               |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C22C C22F   |   |                               |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche  |   |                               |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data  |   |                               |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>  |   |                               |
| Catégorie*   | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
| A  | WO 2015/189278 A2 (CARTIER CRÉATION STUDIO SA [CH]) 17 décembre 2015 (2015-12-17)<br>le document en entier<br>-----   | 1-20                          |
| <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents  |   |                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe   |   |                               |
| * Catégories spéciales de documents cités:   |   |                               |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"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<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |                               |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  |                               |
| 15 mai 2018  | 28/05/2018  |                               |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  | Fonctionnaire autorisé  |                               |
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Brown, Andrew   |                               |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/056440

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2015189278                                   | A2                     | 17-12-2015                              | AUCUN                  |