

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **712 263 B1**

(51) Int. Cl.: **C23C** **14/08** (2006.01)
A44C **27/00** (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00362/16

(22) Date de dépôt: 16.03.2016

(43) Demande publiée: 29.09.2017

(24) Brevet délivré: 13.03.2020

(45) Fascicule du brevet publié: 13.03.2020

(73) Titulaire(s):
The Swatch Group Research and Development Ltd,
Rue des Sors 3
2074 Marin (CH)

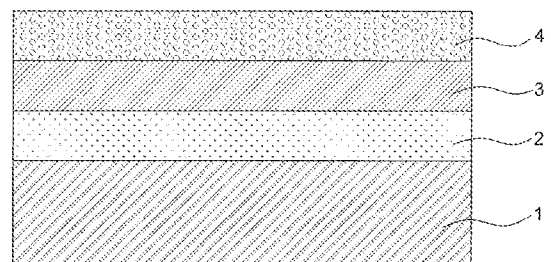
(72) Inventeur(s):
Vladislav Spassov, 1788 Praz (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Substrat en nacre revêtu d'une couche bleue.**

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de revêtement d'un substrat (1) en nacre destiné à l'horlogerie ou à la bijouterie, ledit procédé comportant une étape de dépôt sous vide d'une couche (3) d'oxyde de tungstène.

Pièce pour l'horlogerie ou pour la bijouterie comportant un substrat (1) en nacre muni sur une surface d'un revêtement bleu comprenant une couche (3) d'oxyde de tungstène.



Description

Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte au domaine de l'horlogerie et de la bijouterie. Plus particulièrement, elle se rapporte à un procédé de dépôt d'une couche bleue sur un substrat en nacre et à la pièce comportant ledit substrat revêtu.

Arrière-plan technologique et état de la technique

[0002] L'aspect esthétique étant important dans l'horlogerie, il est apprécié de colorer certains composants. On pense en particulier aux cadrans de montre qu'on aime colorer en différentes couleurs et, entre autres, en bleu qui rappelle la couleur du saphir ou de la mer.

[0003] L'utilisation de couches minces inorganiques pour colorer les surfaces des pièces d'horlogerie est bien établie. Pour déposer des couches minces de couleur bleue, on utilise typiquement les compositions suivantes: carbo-oxy-nitrures de Ti et/ou Zr; (Ti, Zr) C, O, N; TiAlN. Ces couches ont pour caractéristique d'absorber la lumière et d'être pratiquement opaques à partir d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Elles ont en outre pour caractéristique de réfléchir fortement la lumière, ce qui leur confère un aspect métallique.

[0004] Ces deux caractéristiques sont préjudiciables lorsqu'on veut maintenir l'aspect original, que ce soit un motif, une texture ou un effet interférentiel, du substrat visible après dépôt de la couche colorante. Cela est particulièrement vrai pour des substrats en nacre qui présentent des reflets irisés très esthétiques qu'il serait dommage de camoufler après revêtement.

[0005] Pour les cadrans en nacre, le document EP 1 672 436 propose un procédé de fabrication où l'on soumet une plaque de nacre à une opération de sablage pour révéler la morphologie particulière de la nacre. Ensuite, le substrat sablé est revêtu d'une couche métallique ou d'oxyde, nitrure ou carbure métallique. Ce document mentionne la nécessité de contrôler l'épaisseur du revêtement pour conserver le plus fidèlement possible la morphologie de la nacre après dépôt, mais ne fait pas état d'une solution pour déposer une couche transparente bleue.

[0006] On peut envisager différentes solutions pour déposer des couches minces de couleur bleue qui soient transparentes.

[0007] Par exemple, les compositions chimiques suivantes: TiO_2 sous-stœchiométrique, CoSiO_3 , Al_2CoO_4 et divers silicates et aluminates de Co et Cu forment après dépôt une couche bleue transparente. Cependant, l'inconvénient de ces compositions est qu'elles n'ont pas un pouvoir colorant suffisant en couches minces.

[0008] Une autre solution consiste à déposer plusieurs couches diélectriques, par ex. de SiO_2 ou Si_3N_4 , créant un aspect bleu par interférences. Cette solution présente cependant comme désavantage que la couleur visualisée sera dépendante de l'angle de vue.

[0009] Il est également envisageable de déposer des couches de pigments organiques connus pour former une couche transparente, mais avec le désavantage que la tenue dans le temps de la couleur est médiocre.

Résumé de l'invention

[0010] La présente invention propose un nouveau procédé de coloration adapté pour un substrat en nacre. Plus précisément, le but de l'invention est de développer un procédé permettant le dépôt d'une couche bleue qui soit transparente tout en ayant un pouvoir colorant suffisant en couche mince.

[0011] A cette fin, un procédé et une pièce d'horlogerie ou de bijouterie selon les revendications annexées sont proposés.

Brève description des figures

[0012] Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-dessous faisant référence à la fig. 1.

[0013] De manière schématique, la fig. 1 représente selon l'invention l'empilement des différentes couches sur le substrat.

Légende

[0014]

- (1) Substrat
- (2) Couche intermédiaire entre le substrat et la couche WO_y
- (3) Couche WO_y
- (4) Couche déposée sur la couche WO_y

Description détaillée de l'invention

[0015] La présente invention se rapporte à un procédé de dépôt d'une couche bleue sur un substrat en nacre qui est une pièce pour l'horlogerie ou pour la bijouterie. Plus précisément, le substrat peut être un cadran en nacre dans le cas de l'horlogerie.

[0016] La coloration est réalisée par dépôt d'une couche intrinsèquement bleue en transmission et transparente. Selon l'invention, cette couche est composée d'oxyde de tungstène qui, grâce à sa transparence, ne supprime pas les effets visuels de la surface en dessous. Il peut s'agir des reflets irisés de la nacre, d'une texture y compris un brossage ou un polissage, ou encore d'effets interférentiels induits par le dépôt de couches intermédiaires entre le substrat et la couche bleue.

[0017] La teinte et la saturation de la couleur sont fonction du rapport O/W de l'oxyde de tungstène et de l'épaisseur de la couche. Pour obtenir la couleur bleue, l'oxyde de tungstène WO_y est sélectionné avec une valeur y comprise entre 2,5 et 2,99, de préférence entre 2,5 et 2,9, et, plus préférentiellement entre 2,5 et 2,6. Ensuite, l'épaisseur est choisie entre 20 et 2000 nm pour que la couleur bleue de la couche soit suffisamment saturée. Eventuellement, l'oxyde de tungstène peut être dopé avec d'autres métaux, par exemple avec du lithium, pour augmenter la saturation de la couleur.

[0018] La couche d'oxyde de tungstène est déposée sous vide par dépôt physique en phase vapeur (PVD) en utilisant une des techniques regroupées sous le terme générique PVD, à savoir la pulvérisation cathodique, la pulvérisation par faisceau d'ions, l'évaporation ou l'ablation laser.

[0019] Pour améliorer l'accroche, le dépôt PVD de l'oxyde de tungstène peut être précédé d'un traitement plasma sous oxygène et argon. En outre et toujours optionnellement, des couches transparentes ou semi-transparentes additionnelles peuvent être déposées au-dessus et/ou en dessous de la couche d'oxyde de tungstène. Ainsi, comme schématisé à la fig. 1, le substrat 1 peut, outre la couche d'oxyde de tungstène 3, comporter une couche 2 intermédiaire. Cette couche peut avoir plusieurs fonctions. Elle peut être utilisée pour promouvoir l'accroche de la couche de WO_y sur le substrat. Une autre fonction peut être d'ajuster la couleur en réflexion par effet interférentiel. A cet effet, la couche 2 peut être monocouche ou formée d'un empilement de couches avec alternance de couches à bas et haut indice de réfraction afin d'obtenir l'effet interférentiel souhaité, une ou plusieurs de ces couches pouvant être absorbante.

A titre d'exemple on peut notamment utiliser un empilement de couche de SiO_2 ; indice de 1,46 (bas) et de couche de Si_3N_4 ; indice de 2 (haut). On choisira de préférence des épaisseurs de couches pour chacune d'elle entre 10 et 400 nm. L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches permettent de contrôler le phénomène d'interférence à savoir l'amplitude et la longueur d'onde de l'interférence constructive et destructive.

On notera que la couche de WO_y participe de la même manière dans l'empilement que les autres couches, selon les mêmes lois d'interférence. La couche de WO_y peut donc être utilisée comme une partie de ces empilements pour créer des effets interférentiels additionnels. Autrement dit, on peut créer (en utilisant des logiciels de simulation optique) des empilements avec le WO_y et des couches d'indice bas et haut, qui permettent des propriétés optiques inatteignables en utilisant uniquement une couche de WO_y .

Selon l'invention, les matériaux de la couche 2 intermédiaire sont choisis parmi les nitrures, oxynitrures et/ou les oxydes de silicium et/ou métalliques et notamment parmi les métaux suivants: Ti, Al, Ta, Ce, Zr, Hf.

[0020] Le revêtement peut en outre comporter une couche supérieure 4, c'est-à-dire une couche déposée sur la surface libre de la couche 3 d'oxyde de tungstène. Cette couche supérieure peut également remplir une ou plusieurs fonctions. Elle peut avoir pour fonction d'augmenter la résistance mécanique et chimique du revêtement, de donner un aspect brillant ou mat au revêtement et/ou de donner un effet de profondeur. Comme pour la couche 2, elle peut aussi avoir pour fonction d'ajuster la couleur par effet interférentiel. Elle peut être monocouche ou multicouche (empilement de couches alternées de SiO_2 et Si_3N_4) comme décrit pour la couche 2 et, de même, être formée de nitrures et/ou d'oxydes de divers matériaux.

[0021] Selon une forme d'exécution, les couches 2 et 4 ont chacune une épaisseur comprise entre 20 et 2000 nm, l'épaisseur étant celle de la monocouche si une seule couche est déposée ou du multicouche dans le cas contraire.

[0022] La couche bleue déposée sur le substrat en nacre selon l'invention présente ainsi plusieurs avantages:

- La couleur est bleue indépendamment de l'angle de vue. Il est possible de moduler la teinte et l'intensité de cette couleur en déposant des couches interférentielles et en ajustant l'épaisseur de la couche d'oxyde de tungstène ou sa composition.
- La morphologie particulière de la nacre est toujours visible après dépôt.
- La couche adhère bien au substrat, l'adhérence pouvant encore être améliorée grâce au traitement plasma et au dépôt de couches interférentielles.
- La réflectance est basse, comparable à celle des oxydes diélectriques, pour éviter l'aspect métallique.
- Le revêtement est non toxique.
- Le revêtement est stable aux conditions de production et d'utilisation de l'article revêtu (lavage, montage des appliques, manipulation, etc.).

- Le revêtement est déposé sous conditions qui ne dégradent pas le substrat.
- Le revêtement est stable chimiquement et résiste aux tests usuels pour l'habillage interne dans l'horlogerie (UV, chaleur humide, chocs thermiques, etc.).

Revendications

1. Procédé de revêtement d'un substrat (1) en nacre destiné à l'horlogerie ou à la bijouterie, ledit procédé comportant une étape de dépôt sous vide d'une couche (3) d'oxyde de tungstène et dans lequel l'oxyde de tungstène de formule WO_y a un y compris entre 2,5 et 2,99, de préférence entre 2,5 et 2,9, et plus préférentiellement entre 2,5 et 2,6, pour donner une couleur bleue à ladite couche (3).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'oxyde de tungstène est dopé au lithium pour saturer la couleur.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt sous vide de la couche (3) d'oxyde de tungstène est précédé d'un traitement plasma sous argon et oxygène afin d'améliorer l'accroche de ladite couche (3) sur le substrat (1).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une couche (2, 4) transparente ou semi-transparente additionnelle est déposée entre le substrat (1) et la couche (3) d'oxyde de tungstène et/ou sur la surface libre de la couche (3) d'oxyde de tungstène.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la couche additionnelle (2, 4) est formée d'une seule couche ou d'un empilement de couches.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ladite couche est formée d'un empilement de couches avec alternance d'une couche avec un indice de réfraction donné et d'une couche ayant un indice de réfraction supérieur à l'indice donné pour créer un effet interférentiel.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel ladite couche additionnelle (2, 4) est composée de nitrures, oxynitrures et/ou d'oxydes métalliques ou de silicium.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel les métaux des oxydes et nitrures sont sélectionnés parmi la liste constituée du titane, du tantale, de l'aluminium, du zirconium, de hafnium et du cérium.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel la couche d'oxyde de tungstène et la couche (2, 4) additionnelle ont chacune une épaisseur comprise entre 20 et 2000 nm.
10. Pièce pour l'horlogerie ou pour la bijouterie comportant un substrat (1) en nacre muni sur une surface d'un revêtement bleu comprenant une couche (3) d'oxyde de tungstène, l'oxyde de tungstène de formule WO_y ayant un y compris entre 2,5 et 2,99.
11. Pièce selon la revendication 10, dans laquelle l'oxyde de tungstène est dopé au lithium pour saturer la couleur.
12. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans laquelle ledit revêtement comporte en outre une couche additionnelle (2, 4) disposée entre le substrat (1) et la couche (3) d'oxyde de tungstène et/ou sur la surface libre de la couche (3) d'oxyde de tungstène, ladite couche additionnelle (2, 4) étant composée de nitrures, oxynitrures et/ou d'oxydes métalliques ou de silicium.
13. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans laquelle chaque couche (2, 3, 4) a une épaisseur comprise entre 20 et 2000 nm.
14. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans laquelle le substrat (1) est un cadran.

Fig. 1

