



⑪ Numéro de publication : **0 627 330 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94810320.5**

⑤① Int. Cl.⁵ : **B44C 1/22, B44C 1/04, C23F 1/02**

㉔ Date de dépôt : **01.06.94**

③① Priorité : **03.06.93 CH 1655/93**

④③ Date de publication de la demande : **07.12.94 Bulletin 94/49**

⑧④ Etats contractants désignés : **DE FR IT**

⑦① Demandeur : **Glavan, Branko**
130, Av. Léopold Robert
CH-2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

⑦② Inventeur : **Glavan, Branko**
130, Av. Léopold Robert
CH-2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

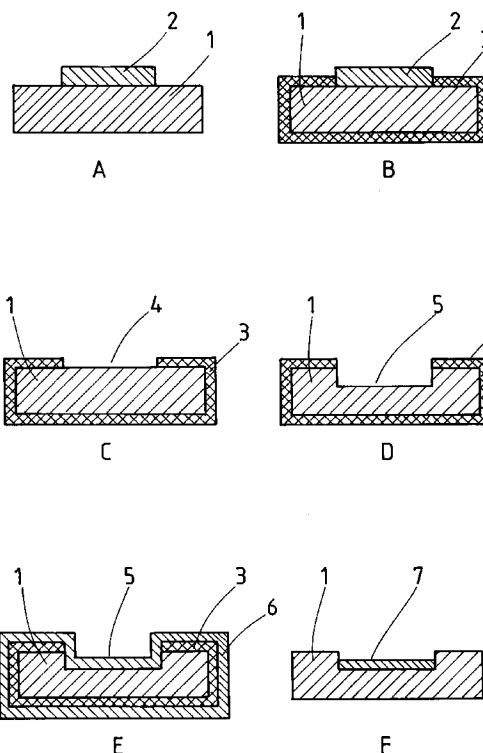
⑦④ Mandataire : **Meylan, Robert Maurice et al**
c/o BUGNION S.A.
10, route de Florissant
Case Postale 375
CH-1211 Genève 12 - Champel (CH)

⑤④ **Procédé d'obtention d'une empreinte gravée pourvue d'un matériau de contraste.**

⑤⑦ Le procédé concerne le gravage d'un substrat métallique, en céramique ou en verre selon lequel le substrat (1) est recouvert temporairement, avant gravage, d'une couche de protection (3). Le procédé consiste à déposer sous vide un matériau de contraste (6) de type métallique ou minéral, avant d'éliminer la couche de protection, puis à éliminer la couche de protection et, avec elle, le matériau de contraste déposé sur cette couche, de telle manière que le matériau de contraste ne subsiste que dans l'empreinte.

Le matériau de contraste est de préférence déposé par pulvérisation cathodique, mais il peut également être déposé par métallisation sous vide ou par implantation ionique.

Le matériau de contraste est déposé très proprement et présente une grande adhérence au substrat.



La présente invention concerne un procédé d'obtention d'une empreinte gravée pourvue d'un matériau de contraste, sur un substrat métallique ou céramique, selon lequel le substrat est recouvert temporairement, avant gravage, d'une couche de protection.

Ce procédé est destiné en particulier à l'obtention d'empreintes gravées sur des lunettes de montre, en particulier des lunettes tournantes portant des chiffres et des graduations.

Il est connu de revêtir les empreintes gravées d'un vernis de contraste de manière à rendre cette gravure bien visible. Le vernis est déposé grossièrement dans l'empreinte de manière à bien remplir celle-ci et le surplus de vernis est éliminé mécaniquement. Lors de cette dernière opération, il arrive fréquemment que du vernis soit arraché de l'empreinte et que la pièce gravée ne présente plus la qualité exigée ce qui représente un déchet. En raison de la faible adhérence du vernis sur le métal le vernis peut se détacher à l'usage, par exemple au porter de la montre. Pour des produits de haute gamme, un tel incident peut causer un tort considérable à la renommée du produit.

Le gravage est généralement effectué à l'acide. A cet effet l'image de l'empreinte à graver sur le substrat est formée par décalque, puis le substrat est revêtu galvaniquement d'une couche protectrice. Le décalque est ensuite éliminé, puis il est procédé au gravage à l'acide, après quoi la couche protectrice est éliminée à son tour chimiquement.

Il est par ailleurs connu de déposer sous vide des matériaux de type métallique ou minéral sur des substrats. Il est notamment connu de déposer des compositions très dures par pulvérisation cathodique (PVD) pour donner à l'ensemble de la surface d'une pièce une grande résistance à l'abrasion et/ou un aspect particulier.

La présente invention a pour but d'obtenir une empreinte gravée pourvue d'un matériau de contraste obviant aux défauts des empreintes gravées par les procédés connus, plus précisément d'obtenir une empreinte dans laquelle le matériau de contraste est déposé très proprement et présente une grande adhérence au substrat.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'après gravage, on dépose sous vide un matériau de contraste de type métallique ou minéral, avant d'éliminer la couche de protection, puis qu'on élimine la couche de protection et, avec elle le matériau de contraste déposé sur cette couche de protection, de telle manière que le matériau de contraste ne subsiste que dans l'empreinte.

En général, le matériau de contraste présente une dureté et une adhérence bien supérieure à celle d'un vernis et ceci également sur la couche de protection. On a dès lors pensé tout d'abord qu'il serait très difficile d'éliminer la couche de protection, celle-ci

étant protégée par le matériau de contraste déposé. Or, il s'est avéré qu'il est possible d'attaquer chimiquement une couche de protection métallique à travers la couche de matériau de contraste, soit en disloquant celle-ci par un traitement thermique, soit en utilisant la porosité du matériau de contraste.

Par exemple, dans le cas d'un dépôt par pulvérisation cathodique, qui permet d'obtenir des dépôts très résistants avec une excellente adhérence sur un substrat métallique tel que l'acier inox, l'or, le platine, le titane, les métaux durs ou les céramiques, le dépôt d'une couche de protection en plomb permet de disloquer la couche de matériau de contraste déposée sur le plomb par le chauffage du plomb à son point de fusion. Cette méthode peut être appliquée avec toute couche de protection présentant un point de fusion sensiblement inférieur à celui du substrat.

Le dépôt sous vide du matériau de contraste peut également se faire par métallisation sous vide ou par implantation ionique.

La couche de protection peut être également constituée d'un vernis de nature différente du vernis utilisé pour le décalque. Dans ce cas, l'élimination de ces vernis se fait pas dissolution sélective, de manière à ne pas éliminer la couche de protection avec le décalque.

Le gravage peut être exécuté à l'acide ou mécaniquement. Dans tous les cas, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un dépôt de matériau de contraste présentant une bonne adhérence, une bonne résistance chimique et, dans le cas d'une métallisation sous vide, un vaste choix de couleurs.

Un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention sera décrit ci-après en relation avec le dessin annexé dont la figure unique représente schématiquement un substrat dans les différentes phases du procédé.

Sur un substrat 1 en acier inox, par exemple une lunette de montre, on dépose une décalque 2 constitué d'un vernis (phase A).

Après séchage, dégraissage chimique, neutralisation-activation, on procède à un pré-dorage, puis au dépôt d'une couche de plomb 3 dans un bain galvanique (par exemple ERNE pendant 10 min à raison de 1 A/dm² à une température de 20°C), cette couche de plomb constituant une couche de protection recouvrant toute la surface du substrat à l'exception du décalque 2 (phase B). Le décalque 2 est ensuite éliminé dans un bain (par exemple un bain de BERLEX pendant 30 min). On obtient l'état représenté en C.

Il est ensuite procédé au gravage à l'acide par attaque à l'acide de la surface 4 découverte par l'élimination du vernis 2. Le gravage se fait par exemple dans un bain de FeCl₃ à 50°C et °Bé 40. On obtient une empreinte 5 (phase D).

Le procédé décrit jusqu'ici est un procédé connu de gravage.

On dépose ensuite par pulvérisation cathodique

(PVD) la composition choisie, par exemple un carbure ou un nitrure de titane, qui forme une couche 6 sur toute la surface du substrat, c'est-à-dire aussi bien sur la couche de plomb 3 que dans l'empreinte 5. Cet état est représenté en E.

On chauffe ensuite le substrat jusqu'à la température de fusion du plomb ce qui a pour effet de disloquer la couche décorative 6 déposée sur le plomb. Le plomb est ensuite éliminé dans un bain, par exemple un bain ERNE, et le dorage est également éliminé par dissolution. On obtient finalement un substrat 1 présentant une empreinte gravée recouverte d'une couche 7 de matériau de contraste. Cette couche présente une très grande résistance et une excellente adhérence.

Ce procédé peut être utilisé avec divers substrats, par exemple un substrat en or, en platine, en titane, en métal, en céramique ou en verre.

La couche décorative 6 pourrait également être déposée par implantation ionique. L'adhérence de la couche serait encore meilleure. Une autre solution consiste à déposer la couche décorative 6 par métallisation sous vide. La couche obtenue présente une adhérence moyenne, mais par contre un choix de couleurs beaucoup plus vaste que par pulvérisation cathodique. Une telle couche présente par contre une bonne résistance chimique.

Le processus de gravage est susceptible de nombreuses variantes. La couche d'épargne 2 pourrait notamment être constituée d'une couche de photorésiste.

Quant à la couche de protection 3, qui a pour fonction de protéger la pièce efficacement pendant le gravage, elle doit posséder en même temps des caractéristiques physiques ou chimiques différentes du substrat et de la couche décorative 6 pour permettre un défilage efficace de cette couche de protection sans endommager la pièce et la couche décorative déposée dans l'empreinte gravée. Dans le cas d'une couche de protection déposée galvaniquement, il est possible d'utiliser par exemple du plomb, un mélange d'étain et de plomb, de l'indium, du gallium, de l'or, du nickel, etc. L'enlèvement de ces couches, sans enlever la couche décorative peut se faire sélectivement par plusieurs méthodes, telles qu'attaque sélective chimique, surfusion ou l'utilisation de la porosité des couches de décoration.

La couche de protection 3 peut également être constituée d'un vernis. Ce vernis sera, par exemple, de nature différente du vernis constituant la couche d'épargne 2 pour permettre la dissolution sélective de ce dernier. Il est également possible de recouvrir tout le substrat d'un vernis quelconque et d'éliminer ce vernis, sur la surface à graver, par attaque au laser.

Dans le cas d'un substrat en verre, la couche de protection 3 pourrait être en photorésiste. La surface à graver 4 serait alors dégagée par photolithographie.

Le gravage pourrait être également exécuté mécaniquement, par exemple au moyen d'une machine à commande numérique. Dans ce cas, on commence par revêtir le substrat d'une couche de protection, laquelle à la différence de l'état C représenté au dessin, recouvre entièrement la surface du substrat. Le procédé se déroule ensuite comme précédemment selon E et F.

Le gravage pourrait être exécuté au laser.

Le dépôt d'un matériau de contraste par déposition sous vide, qu'il s'agisse de pulvérisation cathodique, de métallisation sous vide ou d'implantation ionique, a en outre pour avantage de pouvoir être effectué à des températures relativement basses n'entraînant pas de déformation permanente du substrat. De tels procédés sont en outre respectueux de l'environnement.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une empreinte gravée (5) pourvue d'un matériau de contraste (7), sur un substrat métallique, en céramique ou en verre (1), selon lequel le substrat est recouvert temporairement, avant gravage, d'une couche de protection (3), caractérisé en ce qu'après gravage, on dépose sous vide un matériau de contraste (6) de type métallique ou minéral, avant d'éliminer la couche de protection (3), puis qu'on élimine la couche de protection (3) et, avec elle le matériau de contraste déposé sur cette couche de protection, de telle manière que le matériau de contraste ne subsiste que dans l'empreinte (7).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de contraste est déposé par pulvérisation cathodique.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de contraste est déposé par métallisation sous vide.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de contraste est déposé par implantation ionique.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche de protection (3) est une couche galvanique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de protection (3) présente un point de fusion sensiblement inférieur à celui du substrat et du matériau de contraste (6) déposé et que, pour éliminer la couche de protection, on chauffe le substrat à la température de fusion de la couche de protection de manière à disloquer la

couche de matériau de contraste déposée sur la couche de protection de manière à permettre l'attaque chimique de la couche de protection.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de protection est constituée de plomb, d'étain-plomb, d'indium, de gallium d'or ou de nickel. 5
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche de protection est un vernis, la surface à graver étant, par exemple, dégagée par attaque au laser. 10
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le gravage est effectué à l'acide ou mécaniquement. 15
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'endroit de l'empreinte à graver est protégé par un vernis avant le dépôt de la couche de protection également constituée d'un vernis, caractérisé en ce que qu'on utilise deux vernis de natures différentes permettant la dissolution sélective du seul vernis protégeant la surface à graver. 20 25

30

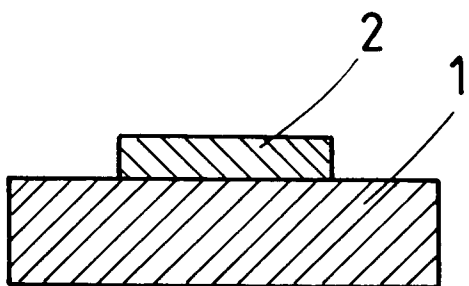
35

40

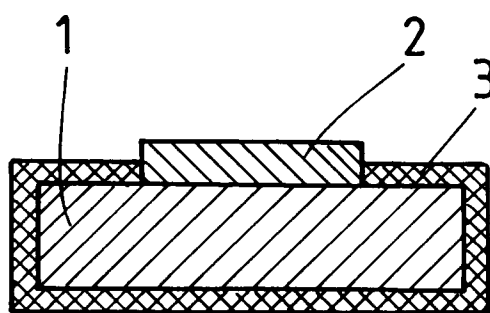
45

50

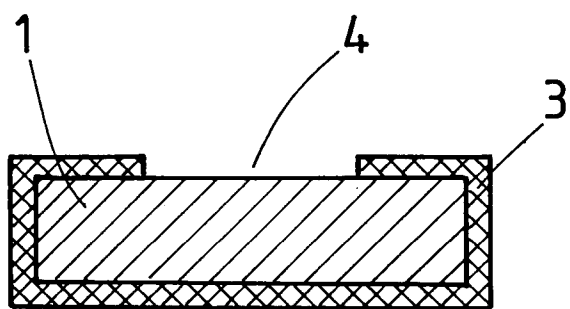
55



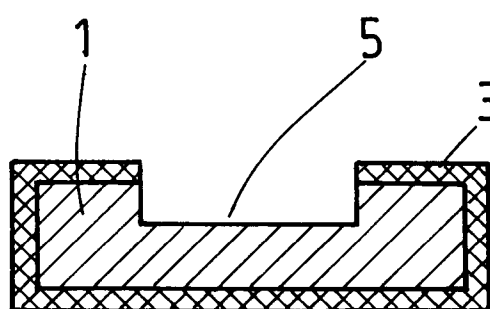
A



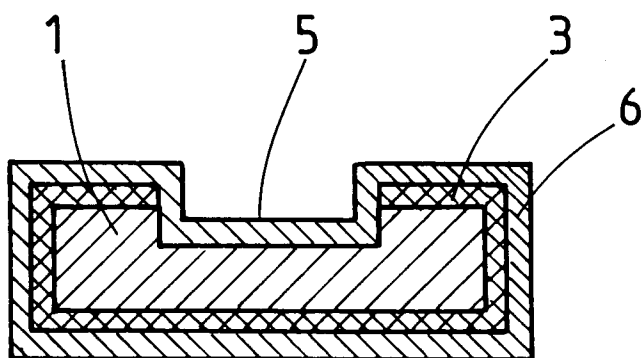
B



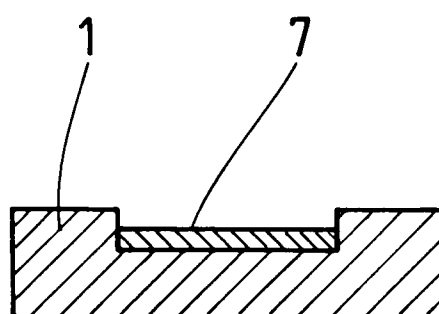
C



D



E



F



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 81 0320

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	GB-A-957 292 (IWATANI SANGYO KABUSHIKI KAISHA) * le document en entier * ---	1,8,9	B44C1/22 B44C1/04 C23F1/02
A	GB-A-2 017 010 (TOPPAN PRINTING COMPANY LIMITED) * page 1, ligne 44 - page 2, ligne 25 * ---	1,2,8	
A	GB-A-2 013 723 (SAMBONET SPA) * le document en entier * ---	1,2,8	
A	CH-A-344 654 (DR. ALOIS VOGT) * page 1, ligne 53 - page 2, ligne 111 * -----	1,3,5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			B44C C23F
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		8 Septembre 1994	Doolan, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1500 03.92 (P04C02)