(11) EP 3 040 790 A1

(12)

## **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication: 06.07.2016 Bulletin 2016/27

(21) Numéro de dépôt: 14200381.3

(22) Date de dépôt: 29.12.2014

(51) Int Cl.: **G04B** 37/22 (2006.01) **C22C** 5/04 (2006.01)

G04B 45/00 (2006.01)

A44C 27/00 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Etats d'extension désignés:

**BA ME** 

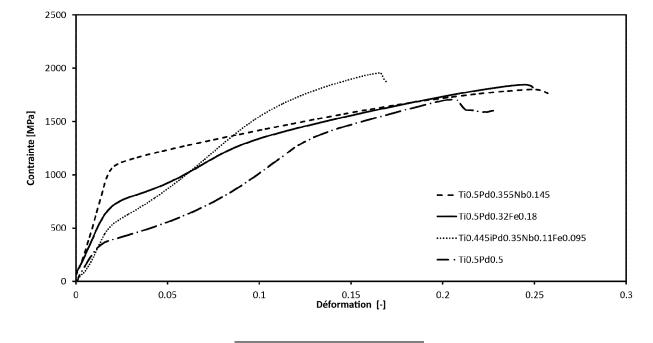
- (71) Demandeur: MONTRES BREGUET S.A. 1344 L'Abbaye (CH)
- (72) Inventeurs:
  - Villard, Gaëtan
     1344 L'Abbaye (CH)

- Vincent, Denis 2000 Neuchâtel (CH)
- Lauper, Stéphane 2016 Cortaillod (CH)
- (74) Mandataire: Ravenel, Thierry Gérard Louis et al ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA Faubourg de l'Hôpital 3 2001 Neuchâtel (CH)
- (54) Pièce d'horlogerie ou de bijouterie en alliage précieux léger à base de titane
- (57) Composant d'habillage (1) pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger à base de titane, où cet alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>a-x</sub>(Zr,Hf)<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Pd<sub>1-a-y</sub>, avec 0.3<a<0.6, 0<x<0.15, 0.01<y<0.4, et M étant un ou plusieurs parmi un premier

groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

Pièce d'horlogerie (10) ou de bijouterie comportant au moins un tel composant d'habillage (1).

Fig. 1



#### Description

10

15

20

30

35

40

45

50

#### Domaine de l'invention

<sup>5</sup> **[0001]** L'invention concerne un composant d'habillage pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger à base de titane.

[0002] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie ou de bijouterie comportant au moins un tel composant d'habillage.

[0003] L'invention concerne le domaine des pièces d'habillage d'horlogerie, de bijouterie, ou de joaillerie.

### Arrière-plan de l'invention

**[0004]** Une caractéristique commune à la plupart des alliages précieux utilisés en horlogerie est leur masse volumique relativement élevée (> 10 g/cm³). En effet, les deux principaux métaux précieux utilisés en horlogerie, à savoir l'or et le platine, ont des masses volumiques respectives d'environ 19.3 et 21.5 g/cm³. Ceci a pour conséquence de rendre leurs alliages relativement lourds. L'argent et le palladium sont plus légers (10.5 et 12 g/cm³ respectivement) mais beaucoup moins utilisés dans l'horlogerie.

**[0005]** D'autre part, l'utilisation de matériaux légers comme le titane et, dans une moindre mesure, l'aluminium, dans des éléments d'habillage horloger est relativement répandue de nos jours. Toutefois, à l'heure actuelle, peu d'alliages peuvent être considérés comme précieux (titrables) et légers à la fois.

**[0006]** Le document WO 2012/119647 A1 décrit des composites céramique-métal précieux pouvant atteindre des masses volumiques relativement faibles (<8 g/cm³).

[0007] La réalisation d'alliages de métaux légers et de métaux précieux ne permet généralement pas d'obtenir des matériaux ductiles, et aboutit dans la quasi-totalité des cas à des phases intermétalliques fragiles.

[0008] Toutefois, une exception existe pour les phases équi-atomiques Ti(Pd/Pt/Au). En effet, ces phases peuvent s'apparenter à la phase équi-atomique TiNi utilisée dans certains alliages à mémoire de forme. De la même manière, les phases équi-atomiques TiPd, TiPt et TiAu possèdent une certaine ductilité et peuvent, sous certaines conditions, présenter des comportements typiques de ceux des alliages à mémoire de forme TiNi. Les alliages équi-atomiques TiPd, TiPt et TiAu sont connus de longue date et ont fait l'objet de plusieurs études visant les alliages à mémoire de forme à haute température.

[0009] L'effet de l'ajout d'éléments d'addition autres que Ni, Pd, Pt, Au dans ces systèmes a principalement été étudié pour les alliages TiNi. Les recherches portant sur les ajouts ternaires aux alliages TiPd, TiPt et TiAu sont sensiblement plus rares. On sait néanmoins que l'ajout de fer au système TiPd a une influence sur les transformations de phases du système.

[0010] La majorité de la littérature portant sur les ajouts aux alliages binaires équi-atomiques TiNi, TiPd, TiPt et TiAu se concentre sur la modification des propriétés de mémoire de forme et des propriétés dites super-élastiques de ces alliages (amplitude, température de transition). Cependant, aucune étude ne concerne la problématique de l'utilisation de tels alliages en bijouterie/horlogerie et des contraintes y associées, à savoir la formabilité et le titre (pourcentage de métal précieux).

[0011] Les compositions massiques des phases équi-atomiques ductiles des alliages TiPd, TiPt et TiAu sont présentées dans le tableau 1, qui établit la composition des phases équi-atomiques Ti-(Pd, Pt, Au) et la comparaison avec les titres légaux en vigueur en Suisse.

Alliage	Composition atomique	Composition massique approx.	Titres légaux en Suisse pour le métal précieux	Titre(s) inférieur(s) à la composition équi-atomique
TiPd	Ti <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	Ti <sub>310</sub> Pd <sub>690</sub>	999, 950, 500	500
TiPt	Ti <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	Ti <sub>197</sub> Pt <sub>803</sub>	999, 900, 850	-
TiAu	Ti <sub>50</sub> Au <sub>50</sub>	Ti <sub>196</sub> Au <sub>804</sub>	999, 750, 585, 375	750, 585, 375

[0012] On remarque que les alliages TiPd et TiAu sont titrables et donc intéressants pour l'horlogerie et la bijouterie comme métaux précieux particulièrement légers.

# <sup>55</sup> Résumé de l'invention

[0013] L'invention se propose de réaliser des composants d'habillage d'horlogerie, à la fois précieux pour bénéficier

du titre et de la tenue dans le temps et à la corrosion, et plus légers que les alliages connus.

[0014] A cet effet, l'invention concerne un composant d'habillage pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger à base de titane, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique  $\mathrm{Ti}_{\mathrm{a-x}}(\mathrm{Zr},\mathrm{Hf})_{\mathrm{x}}\mathrm{M_{y}}\mathrm{Pd}_{\mathrm{1-a-y}},\text{ avec }0.3<\mathrm{a}<0.6,\ 0<\mathrm{x}<0.15,\ 0.01<\mathrm{y}<0.4,\ \mathrm{et\ M\ \acute{e}tant\ un\ ou\ plusieurs\ parmi\ un\ premier\ groupe}$ composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

[0015] Selon une caractéristique particulière de l'invention, ledit alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_vPd_z$ , avec 0.44<a<0.55; 0<x<0.05; 0.07<y<0.28; 0.25<z<0.45.

[0016] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie ou de bijouterie comportant au moins un tel composant d'habillage.

### Description sommaire des dessins

[0017] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés, où :

- la figure 1 compare les courbes contrainte-déformation d'alliages testés en compression avec une vitesse de déformation de 0.001 /s:
  - ∘ en trait interrompu Ti<sub>50</sub>Pd<sub>35.5</sub>Nb<sub>14.5</sub>,
  - ∘ en trait continu Ti<sub>50</sub>Pd<sub>32</sub>Fe<sub>18</sub>,
  - ∘ en trait pointillé Ti<sub>44.5</sub>Pd<sub>35</sub>Nb<sub>11</sub>Fe<sub>9.5</sub>
  - ∘ en trait mixte Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>.
- la figure 2 représente une montre comportant une boîte et un bracelet selon l'invention.

## Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0018] Toutes les concentrations exprimées dans la description ci-dessous sont atomiques, sauf mention contraire.

L'invention s'intéresse au remplacement de l'or et du palladium dans des alliages à base de titane.

[0020] L'invention concerne un composant d'habillage 1 d'horlogerie ou de bijouterie (incluant la joaillerie) en alliage précieux léger à base de titane, et toute pièce d'horlogerie ou de bijouterie comportant un tel composant.

[0021] L'utilisation d'alliages, tels que décrits plus haut dans le tableau 1, qui sont surchargés en métal précieux par rapport aux titres auxquels ils peuvent être poinçonnés, engendrent un surcoût inutile. Afin de résoudre ce problème, des substituts avantageux peuvent convenir pour la surcharge de métal précieux, et notamment les métaux d'un deuxième groupe comportant: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.

[0022] Ces éléments peuvent être introduits en grande quantité (>10% atomique) dans les alliages TiPd et TiAu en remplacement du palladium et de l'or, respectivement. Par exemple, la ductilité en compression des alliages  $\mathsf{Ti}_{50}\mathsf{Pd}_{35.5}\mathsf{Nb}_{14.5}, \mathsf{Ti}_{50}\mathsf{Pd}_{32}\mathsf{Fe}_{18} \text{ et } \mathsf{Ti}_{44.5}\mathsf{Pd}_{35}\mathsf{Nb}_{11}\mathsf{Fe}_{9.5} \text{ (\% at.) n'est pas significativement différente de celle d'un alliage le proposition de la complexión de$ binaire équi-atomique TiPd, tel que visible sur la figure 1, qui compare les courbes contrainte-déformation d'alliages  ${\rm Ti}_{50}{\rm Pd}_{35.5}{\rm Nb}_{14.5}, \\ {\rm Ti}_{50}{\rm Pd}_{32}{\rm Fe}_{18}, \\ {\rm Ti}_{44.5}{\rm Pd}_{35}{\rm Nb}_{11}{\rm Fe}_{9.5} \\ {\rm et} \\ {\rm Ti}_{50}{\rm Pd}_{50}, \\ {\rm test\'es} \\ {\rm en} \\ {\rm compression} \\ {\rm avec} \\ {\rm une} \\ {\rm vitesse} \\ {\rm de} \\ {\rm deformation} \\ {\rm etc} \\ {\rm etc}$ de 0.001/s.

[0023] Les éléments d'un troisième groupe comportant : Cr, Mn, Cu, Zn et Ag, peuvent être introduits en quantité limitée (<10% at.) dans les alliages TiPd et TiAu en remplacement du palladium et de l'or, respectivement.

[0024] Finalement, les éléments d'un quatrième groupe comportant : Al, Si, Ge, Sn, Sb et In, peuvent être introduits en faible quantité (<4% at.) dans les alliages TiPd et TiAu en remplacement du titane ou du palladium et de l'or, respectivement.

[0025] Idéalement, pour des applications en contact avec le corps humain, les matériaux de substitution ne doivent pas générer de risques pour la santé. Pour réduire efficacement le surcoût dû à la présence de métal précieux, les matériaux de substitution de ce dernier ne doivent pas être précieux. Finalement, afin de ne pas trop alourdir l'alliage, les matériaux de substitution, idéalement, ne sont pas plus lourds que le métal substitué.

[0026] Une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de l'invention concerne la substitution d'une partie du palladium dans un alliage TiPd.

[0027] L'invention concerne alors un alliage ductile basé sur l'intermétallique équi-atomique Ti-Pd, dans lequel le surplus de palladium par rapport au titre massique de Pd500 est partiellement ou totalement remplacé par un élément non précieux, de telle sorte que le titane représente toujours 50% atomique de l'alliage final. Un tel alliage présente une ductilité suffisante pour offrir une formabilité similaire à celle d'alliages de titane conventionnels.

[0028] Il s'agit donc de réduire le surtitrage, par une substitution d'une partie du palladium, sans impacter défavorablement la ductilité.

3

15

10

20

25

35

30

40

45

50

**[0029]** Les alliages ternaires TiPdFe et TiPdNb permettent d'atteindre le titre souhaité. Tout particulièrement, les alliages TiPdNb ne présentent pas d'effet parasite de mémoire de forme, ce qui est avantageux.

[0030] La composition de l'alliage peut être formulée selon une des compositions suivantes, où toutes les fractions sont atomiques :

Première composition :

5

10

20

30

35

45

50

55

**[0031]** On remplace une partie du titane par une même quantité atomique de zirconium ou de hafnium, ces trois éléments ayant des propriétés chimiques très proches et étant facilement substituables les uns par les autres :

$$Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_{1-a-y}$$

0.3<a<0.6; 0<x<0.15; 0.01<y<0.4

M = un ou plusieurs parmi un premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

a définit le décalage par rapport à la composition équi-atomique.

x définit le degré de remplacement du titane par Zr et Hf.

y définit la fraction d'élément de substitution.

<u>Deuxième</u> composition :

[0032]

Ti<sub>a-x(</sub>Zr,Hf)<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Pd<sub>1-a-y</sub>

0.3<a<0.6; 0<x<0.05; 0.01<y<0.4

[0033] Restriction du taux de Zr, Hf, par rapport à la première composition

Troisième composition :

[0034]

 $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_z$ 

0.3 < a < 0.6; 0 < x < 0.05; 0.01 < y < 0.4; 0.2 < z < 0.55

40 Quatrième composition :

[0035]

 $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_vPd_z$ 

0.44<a<0.55; 0<x<0.05; 0.07<y<0.28; 0.25<z<0.45

[0036] Parmi la quatrième composition, les compositions particulières qui suivent conviennent particulièrement bien :

Ti <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.52</sub> Fe <sub>0.18</sub>	a = 0.5, x = 0, y = 0.1 8, z = 0.32
Ti <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.354</sub> Nb <sub>0.146</sub>	a = 0.5, x = 0, y = 0.146, z = 0.354
Ti <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.404</sub> Au <sub>0.09</sub>	a = 0.5, x = 0, y = 0.096, z = 0.404
Ti <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.323</sub> Co <sub>0.177</sub>	a = 0.5, x = 0, y = 0.177, z = 0.323
Ti <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.32</sub> Fe <sub>0.17</sub> Cr <sub>0.01</sub>	a = 0.5, x = 0, y = 0.1 8, z = 0.32
Ti <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.32</sub> Fe <sub>0.17</sub> Cu <sub>0.01</sub>	a = 0.5, x = 0, y = 0.1 8, z = 0.32

(suite)

${\sf Ti_{0.49}Zr_{0.01}Pd_{0.323}Fe_{0.177}}$	a = 0.5, x = 0.01, y = 0.177, z = 0.323
$Ti_{0.49}Pd_{0.317}Fe_{0.173}Al_{0.02}$	a = 0.49, x = 0, y = 0.193, z = 0.317
$Ti_{0.445}Pd_{0.35}Nb_{0.11}Fe_{0.095}$	a = 0.445, x = 0, y = 0.205, z = 0.35

## Cinquième composition:

5

10

15

20

25

40

55

[0037] Composition selon la quatrième composition, et pour laquelle M comporte un ou plusieurs éléments pris parmi un cinquième groupe comportant : Nb, Mo, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, In.

**[0038]** En substitution totale du palladium, le chrome et le cuivre rendent l'alliage fragile. Le manganèse, le zinc, l'argent, l'aluminium, le silicium, le germanium, l'indium, l'étain et le molybdène peuvent avoir, dans certaines conditions, un effet similaire. Leur teneur doit donc être limitée, et le fer et le niobium sont préférés pour constituer les éléments de substitution majoritaires.

# Sixième composition :

[0039] Composition selon la cinquième composition, et pour laquelle M comporte Fe et/ou Nb comme éléments majoritaires.

### Septième composition:

[0040] Composition selon la sixième composition, et contenant 50% en masse de palladium.

### Huitième composition:

## [0041]

30	Alliage	es TiPdF	eCr							
	Atomi	Massique								
	Ti	Pd	Fe	Cr	Total	Ti	Pd	Fe	Cr	Total
	49.7	32	15.3	3	100	35.01	50.12	12.57	2.3	100
35	49.7	32	12.3	6	100	35.07	50.2	10.13	4.6	100
30	10.7	31 0	10.4	8	100	35 1/	50 14	8 58	6 1/	100

**[0042]** Plus particulièrement, la composition atomique Ti49.7Pd32Fe15.3Cr3 présente des caractéristiques intéressantes : effet mémoire faible, quantité de deuxième phase faible, et propriétés mécaniques pas trop élevées.

# Neuvième composition :

## [0043]

45	Alliage	es TiPdN	<b>l</b> b					
	Atomic	que			Massiq	ue		
	Ti	Pd	Nb	Total	Ti	Pd	Nb	Total
	49.7	37.8	12.5	100	31.46	53.18	15.36	100
50	49.7	39.8	10.5	100	31.34	55.8	12.86	100

**[0044]** Les compositions de cette neuvième composition contenant atomiquement 12.5 et 10.5 % de niobium présentent un effet mémoire de forme alors que la composition  $Ti_{50}Pd_{35.5}Nb_{14.5}$  de la figure 1 contenant 14.5% de niobium ne présente pas d'effet de cette nature. Cette composition à 14.5% de niobium permet de s'affranchir de ces effets grâce à sa nature biphasée.

**[0045]** De façon générale, de faibles écarts de compositions, notamment concernant celle du titane, de l'ordre de 0,3% du total, ne changent pas foncièrement les propriétés de ces différentes compositions, et n'altèrent pas leur aptitude au remplacement des alliages classiques.

**[0046]** L'invention concerne ainsi un composant d'habillage pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger à base de titane. Selon la première composition exposée plus haut, la composition de cet alliage obéit à la composition atomique :

 ${\rm Ti}_{\rm a-x}({\rm Zr,Hf})_{\rm x}{\rm M_yPd}_{\rm 1-a-y},$ 

5

20

25

30

35

40

45

50

55

avec 0.3<a<0.6, 0<x<0.15, 0.01<y<0.4,

et M étant un ou plusieurs parmi un premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

[0047] Plus particulièrement, cet alliage comporte entre 15 et 60 % atomique de titane, entre 0 et 69% atomique de palladium, entre 1 et 40% atomique d'or, et le complément à 100% atomique comporte un total compris entre 0 et 15% atomique de zirconium et hafnium, et un ou plusieurs composants pris parmi un sous-groupe du premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

[0048] Dans une alternative, l'alliage comporte en % atomique davantage de palladium que d'or.

[0049] Plus particulièrement, l'alliage comporte entre 30% et 60% atomique de titane, et le reste du dit alliage comporte une majorité de palladium, et, en quantité supérieure à 10% atomique du total de l'alliage, au moins un métal d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.

[0050] Dans une autre alternative, l'alliage comporte entre 30% et 60% atomique de titane, et le reste de cet alliage comporte une majorité d'or, et, en quantité supérieure à 10% atomique du total de l'alliage, au moins un métal d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.

[0051] Dans une réalisation particulière, l'alliage comporte au moins un métal d'un troisième groupe comportant : Cr, Mn, Cu, Zn et Ag, la quantité globale des métaux dudit troisième groupe est inférieure à 10% atomique du total de l'alliage.

**[0052]** Dans une autre réalisation particulière, l'alliage comporte au moins un métal d'un quatrième groupe comportant : Al, Si, Ge, Sn, Sb et In, la quantité globale des métaux du quatrième groupe est inférieure à 4% atomique du total de l'alliage.

[0053] Dans une réalisation particulière, l'alliage comporte entre 49.0 et 51.0% atomique de titane.

[0054] Dans une autre réalisation particulière, le total en % atomique du titane, du zirconium, et du hafnium, est compris entre 49.0 et 51.0 % atomique.

**[0055]** Selon la deuxième composition exposée plus haut, l'alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_vPd_{1-a-v}$ , avec 0.3<a<0.6; 0<x<0.05; 0.01<y<0.4.

**[0056]** Selon la troisième composition exposée plus haut, l'alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_z$ , avec 0.3<a<0.6; 0<x<0.05; 0.01<y<0.4; 0.2<z<0.55.

**[0057]** Selon la quatrième composition exposée plus haut, l'alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_z$ , avec 0.44<a<0.55; 0<x<0.05; 0.07<y<0.28; 0.25<z<0.45.

[0058] Plus particulièrement, selon des variantes de cette quatrième composition :

- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>t</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5 % atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, t compris entre 17.5 et 18.5% atomique, avec r+s+t=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.50</sub>Pd<sub>0.32</sub>Fe<sub>0.18</sub>.
- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Nb<sub>u</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 34.9 et 35.9% atomique, u compris entre 14.1 et 15.1% atomique, avec r+s+u=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.50</sub>Pd<sub>0.354</sub>Nb<sub>0.146</sub>.
- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Nb<sub>u</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 37.3 et 40.3% atomique, u compris entre 10.0 et 13.0% atomique, avec r+s+u=100, avec des variantes selon la neuvième composition exposée ci-dessus :

o l'alliage obéit à la composition atomique  ${\rm Ti_rPd_sNb_u}$ , avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 37.3 et 38.3% atomique, u compris entre 12.0 et 13.0% atomique, avec r+s+u=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique  ${\rm Ti_{0.497}Pd_{0.378}Nb_{0.125}}$ 

o l'alliage obéit à la composition atomique  $Ti_rPd_sNb_u$ , avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 39.3 et 40.3% atomique, u compris entre 10.0 et 11.0% atomique, avec r+s+u=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{0.497}Pd_{0.398}Nb_{0.105}$ 

- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Au<sub>v</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 39.9 et 40.9% atomique, v compris entre 8.5 et 9.5% atomique, avec r+s+v=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.50</sub>Pd<sub>0.404</sub>Au<sub>0.09</sub>.
- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Co<sub>w</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.8 et 32.8% atomique, w compris entre 17.2 et 18.2% atomique, avec r+s+w=100. Plus particulièrement, l'alliage

obéit à la composition atomique Ti<sub>0.50</sub>Pd<sub>0.323</sub>Co<sub>0.177</sub>.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, c compris entre 16.5 et 17.5% atomique, d compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+c+d=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.50</sub>Pd<sub>0.32</sub>Fe<sub>0.17</sub>Cr<sub>0.01</sub>.
- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 9.9 et 15.8% atomique, d compris entre 2.5 et 8.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100. Selon des variantes décrites selon la huitième composition exposée ci-dessus:

o l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 14.8 et 15.8% atomique, d compris entre 2.5 et 3.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.497</sub>Pd<sub>0.32</sub>Fe<sub>0.153</sub>Cr<sub>0.03</sub>. Selon d'autres variantes :

o l'alliage obéit à la composition atomique  $T_{i_r}Pd_sFe_cCr_d$ , avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 11.8 et 12.8% atomique, d compris entre 5.5 et 6.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique  $T_{i_0.497}Pd_{0.32}Fe_{0.123}Cr_{0.06}$ 

o l'alliage obéit à la composition atomique  $T_{i_r}Pd_sFe_cCr_d$ , avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 9.9 et 10.9% atomique, d compris entre 7.7 et 8.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique  $T_{i_0.497}Pd_{0.319}Fe_{0.104}Cr_{0.08}$ 

- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>e</sub>Cu<sub>f</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, e compris entre 16.5 et 17.5% atomique, f compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+e+f=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.50</sub>Pd<sub>0.32</sub>Fe<sub>0.17</sub>Cu<sub>0.01</sub>.
- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>g</sub>Zr<sub>h</sub>, avec r compris entre 48.5 et 49.5% atomique, s compris entre 31.8 et 32.8% atomique, g compris entre 17.2 et 18.2% atomique, h compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+g+h=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.49</sub>Zr<sub>0.01</sub> Pd<sub>0.323</sub>Fe<sub>0.177</sub>.
- l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>j</sub>Al<sub>k</sub>, avec r compris entre 48.5 et 49.5% atomique, s compris entre 31.2 et 32.2% atomique, j compris entre 16.8 et 17.8% atomique, k compris entre 1.5 et 2.5% atomique, avec r+s+j+k=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.49</sub>Pd<sub>0.317</sub>Fe<sub>0.173</sub>Al<sub>0.02</sub>.
  - l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>m</sub>Nb<sub>n</sub>, avec r compris entre 44.0 et 45.0 % atomique, s compris entre 34.5 et 35.5% atomique, m compris entre 9.0 et 10.0% atomique, n compris entre 10.5 et 11.5% atomique, avec r+s+m+n=100. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>0.445</sub>Pd<sub>0.35</sub>Nb<sub>0.11</sub>Fe<sub>0.095</sub>.

[0059] Selon la cinquième composition exposée ci-dessus, M comporte un ou plusieurs éléments pris parmi un cinquième groupe comportant : Nb, Mo, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, In.

[0060] Selon la sixième composition exposée ci-dessus, M comporte Fe et/ou Nb comme éléments majoritaires.

[0061] Selon la septième composition exposée ci-dessus, l'alliage comporte 50% en masse de palladium.

**[0062]** L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie 10 ou de bijouterie, notamment une montre, comportant au moins un tel composant d'habillage 1.

**[0063]** En résumé, pour l'ensemble des compositions selon l'invention, les différents alliages sélectionnés ci-dessus sont ductiles, et permettent donc une mise en forme par les procédés habituels de déformation.

- 45 [0064] Ces alliages sont encore:
  - précieux, au sens légal du terme (aloi) ;
  - particulièrement légers en comparaison avec la majorité des alliages précieux, au sens légal du terme ;
  - sans danger pour le corps humain ;
  - très résistants à la corrosion.

[0065] La réalisation de composants d'habillage horloger en l'un des alliages cités plus haut bénéficie de l'optimisation de la composition de l'alliage selon différents angles :

- 55 ajout d'éléments abaissant le point de fusion afin de faciliter la mise en oeuvre ;
  - modification de la teneur en élément de remplacement du métal précieux afin de modifier les propriétés mécaniques de l'alliage :
  - diverses modifications légères visant à obtenir des alliages à durcissement structural.

**[0066]** La sélection des alliages avec composants de substitution selon l'invention permet, encore, de supprimer l'effet mémoire de forme observé dans la plupart des alliages de base décrits. Par exemple, l'alliage Ti<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.354</sub>Nb<sub>0.146</sub> présente un effet mémoire de forme quasi nul.

[0067] L'invention autorise de nombreuses applications, et, notamment et de façon non limitative :

5

- éléments d'habillage: carrures, fonds, lunettes de montres, et éléments d'habillage externe (poussoirs, fermoirs, bracelets);
- bijoux, composants de mouvement et d'habillage interne de montres.

10

15

20

25

30

#### Revendications

- 1. Composant d'habillage (1) pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger à base de titane, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>a-x</sub>(Zr,Hf)<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Pd<sub>1-a-y</sub>, avec 0.3<a<0.6, 0<x<0.15, 0.01<y<0.4, et M étant un ou plusieurs parmi un premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.</p>
- 2. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit alliage comporte entre 15 et 60 % atomique de titane, entre 0 et 69% atomique de palladium, entre 1 et 40% atomique d'or, et le complément à 100% atomique comportant un total compris entre 0 et 15% atomique de zirconium et hafnium, et un ou plusieurs composants pris parmi un sous-groupe du premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.
- 3. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit alliage comporte en % atomique davantage de palladium que d'or.
  - 4. Composant d'habillage (1) selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit alliage comporte entre 30% et 60% atomique de titane, et en ce que le reste du dit alliage comporte une majorité de palladium, et, en quantité supérieure à 10% atomique du total dudit alliage, au moins un métal d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.
- 5. Composant d'habillage (1) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit alliage comporte entre 30% et 60% atomique de titane, et en ce que le reste du dit alliage comporte une majorité d'or, et, en quantité supérieure à 10% atomique du total dudit alliage, au moins un métal d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.
- **6.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** ledit alliage comporte au moins un métal d'un troisième groupe comportant : Cr, Mn, Cu, Zn et Ag, la quantité globale desdits métaux dudit troisième groupe étant inférieure à 10% atomique du total dudit alliage.

40

35

7. Composant d'habillage (1) selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que ledit alliage comporte au moins un métal d'un quatrième groupe comportant : Al, Si, Ge, Sn, Sb et In, la quantité globale desdits métaux dudit quatrième groupe étant inférieure à 4% atomique du total dudit alliage.

8. Composant d'habillage (1) selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit alliage comporte entre

49.0 et 51.0% atomique de titane.

\_\_\_\_

9. Composant d'habillage (1) selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le total en % atomique du titane, du zirconium, et du hafnium, est compris entre 49.0 et 51.0 % atomique.

50

10. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>a-x</sub>(Zr,Hf)<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Pd<sub>1-a-y</sub>, avec 0.3<a<0.6; 0<x<0.05; 0.01<y<0.4</p>

- 11. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{a-x}Zr$ ,  $Hf)_xM_yPd_z$ , avec 0.3<a<0.6; 0<x<0.05; 0.01<y<0.4; 0.2<z<0.55
- 12. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique  $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_vPd_z$ , avec 0.44 < a < 0.55; 0 < x < 0.05; 0.07 < y < 0.28; 0.25 < z < 0.45.

- 13. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>t</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5 % atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, t compris entre 17.5 et 18.5% atomique, avec r+s+t=100.
- 14. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Nb<sub>u</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 34.9 et 35.9% atomique, u compris entre 14.1 et 15.1% atomique, avec r+s+u=100.
- 15. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Nb<sub>u</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 37.3 et 40.3% atomique, u compris entre 10.0 et 13.0% atomique, avec r+s+u=100.
  - **16.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Nb<sub>u</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 37.3 et 38.3% atomique, u compris entre 12.0 et 13.0% atomique, avec r+s+u=100.

15

20

35

40

45

50

- 17. Composant d'habillage (1) selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Nb<sub>u</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 39.3 et 40.3% atomique, u compris entre 10.0 et 11.0% atomique, avec r+s+u=100.
- **18.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Au<sub>v</sub>, avec r compris entre 49.5 et50.5% atomique, s compris entre 39.9 et 40.9% atomique, v compris entre 8.5 et 9.5% atomique, avec r+s+v=100.
- 19. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Co<sub>w</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.8 et 32.8% atomique, w compris entre 17.2 et 18.2% atomique, avec r+s+w=100.
- 20. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, c compris entre 16.5 et 17.5% atomique, d compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+c+d=100.
  - 21. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 9.9 et 15.8% atomique, d compris entre 2.5 et 8.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100.
  - 22. Composant d'habillage (1) selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 14.8 et 15.8% atomique, d compris entre 2.5 et 3.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100.
  - 23. Composant d'habillage (1) selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 11.8 et 12.8% atomique, d compris entre 5.5 et 6.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100.
  - **24.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>c</sub>Cr<sub>d</sub>, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 9.9 et 10.9% atomique, d compris entre 7.7 et 8.5% atomique, avec c+d compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec r+s+c+d=100.
  - **25.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>e</sub>Cu<sub>f</sub>, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, e compris entre 16.5 et 17.5% atomique, f compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+e+f=100.
  - **26.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>q</sub>Zr<sub>h</sub>, avec r compris entre 48.5 et 49.5% atomique, s compris entre 31.8 et 32.8% atomique, g

compris entre 17.2 et 18.2% atomique, h compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+g+h=100.

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

- 27. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>j</sub>Al<sub>k</sub>, avec r compris entre 48.5 et 49.5% atomique, s compris entre 31.2 et 32.2% atomique, j compris entre 16.8 et 17.8% atomique, k compris entre 1.5 et 2.5% atomique, avec r+s+j+k=100.
- 28. Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage obéit à la composition atomique Ti<sub>r</sub>Pd<sub>s</sub>Fe<sub>m</sub>Nb<sub>n</sub>, avec r compris entre 44.0 et 45.0 % atomique, s compris entre 34.5 et 35.5% atomique, m compris entre 9.0 et 10.0% atomique, n compris entre 10.5 et 11.5% atomique, avec r+s+m+n=100.
- **29.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** M comporte un ou plusieurs éléments pris parmi un cinquième groupe comportant : Nb, Mo, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, In.
- **30.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 29, **caractérisé en ce que** lequel M comporte Fe et/ou Nb comme éléments majoritaires.
- **31.** Composant d'habillage (1) selon la revendication 30, **caractérisé en ce que** ledit alliage comporte 50% en masse de palladium.
- 32. Pièce d'horlogerie (10) ou de bijouterie comportant au moins un composant d'habillage (1) selon l'une des revendications précédentes.

Fig. 1

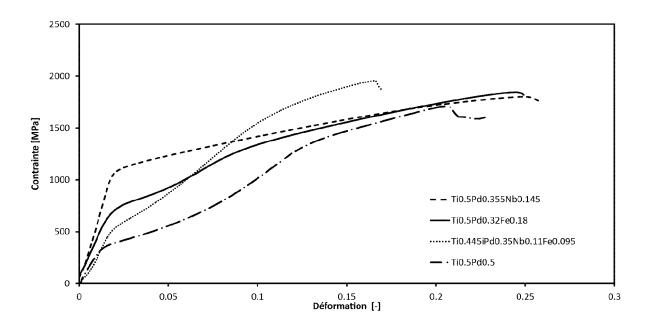
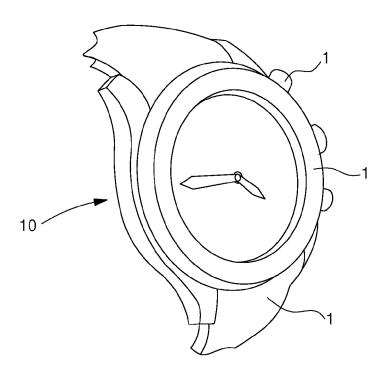


Fig. 2





5

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 14 20 0381

	DC	CUMENTS CONSIDER			
	Catégorie	Citation du document avec des parties pertin	indication, en cas de besoin, entes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
10	X	18 mai 1988 (1988-0	44-55 - colonne 2,	1-7, 9-12,18, 29-32	A44C27/00 C22C5/04 C22C30/00
15 20	Х	EP 0 239 747 A1 (SUINDUSTRIES [JP]) 7 octobre 1987 (198 * page 1, lignes 46 1-3; exemple 1 *		1,8	G04B45/00
	X A	CH 704 233 A1 (RICH 29 juin 2012 (2012- * alinéas [0009], 2,3,7 *	EMONT INT SA [CH]) 06-29) [0011]; revendications	1,32 2-12	
25		, ,			DOMAINES TECHNIQUES
30					A44C C22C G04B
35					
40					
45				_	
2	· ·	ésent rapport a été établi pour tou Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
50 (2)		La Haye	10 novembre 201	5 Cam	natchy Toppé, A
.82 (P04	C	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITE	nvention is publié à la		
50 (2000-604) 28: 80: 80: 80: 80: 90: 90: 90: 90: 90: 90: 90: 90: 90: 9	Y : part autro A : arrio O : divu	iculièrement pertinent à lui seul iculièrement pertinent en combinaison e document de la même catégorie ère-plan technologique ulgation non-écrite ument interoalaire	ment correspondant		

12



Numéro de la demande

EP 14 20 0381

	REVENDICATIONS DONNANT LIEU AU PAIEMENT DE TAXES							
	La présente demande de brevet européen comportait lors de son dépôt les revendications dont le paiement était dû.							
10	Une partie seulement des taxes de revendication ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les revendications pour lesquelles aucun paiement n'était dû ainsi que pour celles dont les taxes de revendication ont été acquittées, à savoir les revendication(s):							
15	Aucune taxe de revendication n'ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les revendications pour lesquelles aucun paiement n'était dû.							
20	ABSENCE D'UNITE D'INVENTION							
	ABOLITOL B INVENTION							
	La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir:							
25								
	voir feuille supplémentaire B							
30								
	Toutes les nouvelles taxes de recherche ayant été acquittées dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour toutes les revendications.							
35	Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, la division de la recherche n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.							
40	Une partie seulement des nouvelles taxes de recherche ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties qui se rapportent aux inventions pour lesquelles les taxes de recherche ont été acquittées, à savoir les revendications:							
45								
	Aucune nouvelle taxe de recherche n'ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications:							
	1-12, 18, 29-32							
50								
55	Le present rapport supplémentaire de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent a l'invention mentionée en premier lieu dans le revendications (Règle 164 (1) CBE)							



# ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

EP 14 20 0381

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-12, 18, 29-32

Composant d'habillage pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger à base de titane, où ledit alliage obéit à la composition atomique Tia-x(Zr,Hf)xMyPdl-a-y, avec 0.3<a<0.6, 0<x<0.15, 0.01<y<0.4, et M étant un ou plusieurs parmi un premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, AI, Si, Ge, Sn, Sb, In. PT : obtenir un alliage de métal précieux titrable (voir description page 2, 1. 22-23).

2. revendications: 14-17

Alliage obéit à la composition atomique TirPdsNbu, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 34.9 et 35.9% atomique, u compris entre 14.1 et 15.1 % atomique, avec r+s+u=100.

PT: éviter tout effet mémoire de forme dans un alliage

précieux (voir description page 5, 1. 6-8).

3. revendications: 20-24

Alliage obéit à la composition atomique TirPdsFecCrd, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, c compris entre 16.5 et 17.5% atomique, d compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec r+s+c+d =100. PT : réduire le surcoût dû à la présence de métal précieux (voir description page 4, 1. 25-27)

4. revendications: 13, 19, 25-28

Alliage obéit à la composition atomique TirPdsCOw, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.8 et 32.8% atomique, w compris entre 17.2 et 18.2% atomique, avec r+s+w=100.

PT : obtenir un alliage précieux léger et résistant (voir description page 4, 1. 10-17).

EPO FORM P0402

## ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 14 20 0381

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus. Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-11-2015

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0267318	A2	18-05-1988	AUCUN	
EP 0239747	A1	07-10-1987	DE 3760392 D1 EP 0239747 A1 JP H0454731 B2 JP S62211334 A US 4759906 A	07-09-1989 07-10-1987 01-09-1992 17-09-1987 26-07-1988
CH 704233	A1	29-06-2012	AUCUN	
	EP 0267318 EP 0239747	EP 0267318 A2 EP 0239747 A1	au rapport de recherche publication  EP 0267318 A2 18-05-1988  EP 0239747 A1 07-10-1987	au rapport de recherche publication famille de brevet(s)  EP 0267318 A2 18-05-1988 AUCUN  EP 0239747 A1 07-10-1987 DE 3760392 D1  EP 0239747 A1  JP H0454731 B2  JP S62211334 A  US 4759906 A

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

# RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

# Documents brevets cités dans la description

• WO 2012119647 A1 [0006]