



(11)

EP 4 541 950 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
23.04.2025 Bulletin 2025/17

(21) Numéro de dépôt: **24202805.8**

(22) Date de dépôt: **26.09.2024**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C25D 7/00 (2006.01) **C25D 1/22** (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01) **C25D 3/38** (2006.01)
C25D 3/48 (2006.01) **C25D 5/10** (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C25D 7/005; C25D 1/22; C25D 3/12; C25D 3/38;
C25D 3/48; C25D 5/10; C25D 5/12

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
GE KH MA MD TN

(30) Priorité: **06.10.2023 CH 11072023**

(71) Demandeur: **Richemont International S.A.**
1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(72) Inventeur: **GAUTIER, Cyrille**
2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

(74) Mandataire: **LLR**
2, rue Jean Lantier
75001 Paris (FR)

(54) **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN COMPOSANT HORLOGER**

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

- se munir d'un support en matériau polymère ;
- former au moins une couche de base sur au moins une partie du support, ladite au moins une couche de base étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 10 ;
- former au moins une couche principale sur ladite au moins une couche de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin de former un composant horloger ;
- séparer le composant horloger du support en les immergeant dans une solution comportant des ions cyanures afin que les liaisons de ladite au moins une couche de base avec le support se recombinent avec les ions cyanures.

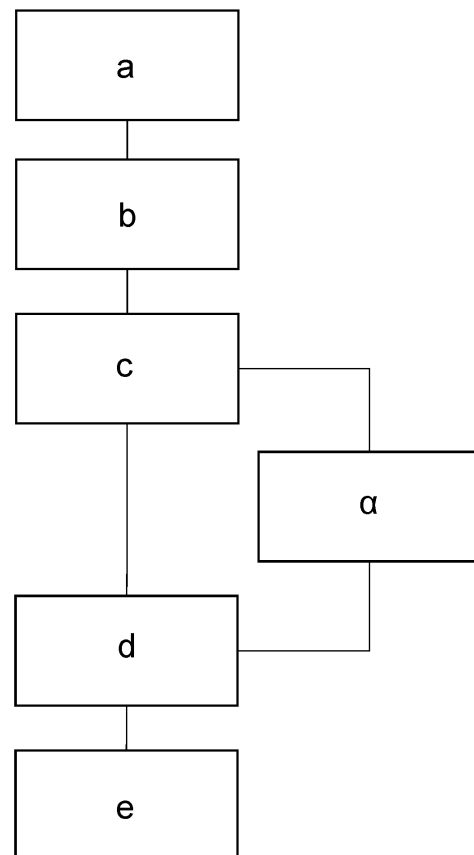


FIG. 10

EP 4 541 950 A1

Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un composant horloger utilisant un électroformage (croissance galvanique sur un support) suivi d'une étape de séparation entre le support et le dépôt galvanique pour former le composant horloger.

ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE DE L'INVENTION

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

[0003] Un procédé d'électroformage est généralement utilisé sur des moules pour une croissance métallique recto verso. Une première étape de dépôt métallique de faible épaisseur est donc effectuée sur un moule en matériau polymère afin d'enrober le moule puis une deuxième étape de dépôt métallique par galvanoplastie de grande épaisseur contre le dépôt métallique de faible épaisseur. Enfin, une dernière étape consiste à séparer le dépôt métallique du moule pour obtenir le composant horloger.

[0004] Cependant, dans l'horlogerie, les croissances sont en général souhaitées sur une seule face. Cela signifie que le moule en matériau polymère peut interagir avec les électrolytiques du bain galvanique. En outre, les étapes connues de retrait du moule par dissolution chimique ou démoulage mécanique ne donnent pas satisfaction. La dissolution chimique est globalement lente ce qui rend le procédé peu productif et utilise des solvants coûteux qui peuvent altérer le dépôt galvanique et qui sont dangereux pour les opérateurs. Enfin, le démoulage mécanique est complexe (phase préalable de préparation du moule suivi d'une phase de choc thermique (ou de choc mécanique) ce qui rend le procédé peu productif et peut endommager le composant horloger (ou laisser des morceaux du moule sur le composant horloger) ce qui entraîne un taux de rebut non négligeable.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0005] L'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'un composant horloger métallique utilisant un électroformage à l'aide d'un support en matériau polymère suivi d'une étape de retrait du dépôt métallique par rapport au support en matériau polymère qui est améliorée aussi bien en termes de séparation sélective

[0006] (obtention d'un composant horloger fidèle à la géométrie du support d'électroformage, c'est-à-dire sans

bris du dépôt galvanique ni agglomération d'un matériau du support) que de raccourcissement de l'étape de retrait (étape de séparation rapide sans utilisation de nouveaux moyens chimiques qui ne sont pas déjà présents par ailleurs dans une fabrication horlogère par galvanoplastie).

[0007] À cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un composant horloger comportant les étapes suivantes :

- a. se munir d'un support en matériau polymère ;
- b. former au moins une couche de base sur au moins une partie du support, ladite au moins une couche de base étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 10 ;
- c. former au moins une couche principale sur ladite au moins une couche de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin de former un composant horloger ;
- d. séparer le composant horloger du support en les immergeant dans une solution comportant des ions cyanures afin que les liaisons de ladite au moins une couche de base avec le support se recombinent avec les ions cyanures.

[0008] Conventionnellement, une couche d'un métal précieux, tel que l'or pur, peut être déposée par dépôt physique en phase vapeur (parfois connu par l'abréviation PVD venant des termes anglais « Physical Vapour Deposition ») sur un support polymère pour soutenir une étape d'électroformage ultérieure. En fait, on dépose préférentiellement les métaux précieux tel que l'or pur sur des supports polymères car ils sont très stables grâce notamment à leur résistance aux différents environnements : acide, basique, chlorés, pas d'oxydation à l'air ambiant, reprise galvanique possible.

[0009] Suite aux délaminations de dépôts galvaniques observées, notamment dans le cas des électrolytes cyanurés de bains galvaniques pour obtenir un dépôt d'or 18 carats, il a été recherché d'où pouvait provenir l'incompatibilité chimique entre l'électrolyte cyanuré et les matériaux utilisés.

[0010] Il a été trouvé que la compatibilité repose sur la nature des interactions métal - support polymère. Ce sont des liaisons faibles par physisorption qui peuvent être facilement clivées en présence d'un agent complexant de fortes affinités pour le métal. Cette forte affinité peut être caractérisée par une constante d'équilibre pK_f , équivalente à la valeur de $-\log(K_f)$, K_f étant la constante de formation. Plus sa valeur est élevée, plus la stabilité du complexe et l'affinité métal - ligand est élevée.

[0011] L'invention utilise avantageusement cette observation pour, d'une part, former ladite au moins une couche principale sur ladite au moins une couche de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin d'éviter toute

délamination puis, d'autre part, de choisir une forte affinité métal - ion cyanure de ladite au moins une couche de base pour séparer, grâce à sa forte affinité, le composant horloger du support en les immergeant dans une solution comportant des ions cyanures.

[0012] Le dépôt d'or pur peut donc continuer à être utilisé pour former ladite au moins une couche de base. En effet, une telle couche d'or forme une couche efficace pour servir de siège à une galvanoplastie lors de l'étape c. En outre, son affinité est très forte avec les ions cyanures. Ainsi, il a été calculé que la constante d'équilibre pK_f est située entre 38,3 et 15,27 en fonction du dérivé cyanuré présent dans la solution utilisée dans l'étape d. Lors de cette dernière, il y a donc un échange entre les ions cyanures et ladite au moins une couche de base ce qui va induire un clivage des liaisons métal - support polymère et incidemment provoquer la délamination du composant horloger par rapport au support.

[0013] On comprend que le composant horloger est libéré du support de manière très sélective et que les support et composant horloger ne subissent aucun choc (thermique, mécanique ou chimique) propre à les endommager. En outre, l'étape d peut être obtenue à l'aide d'un bain galvanique cyanuré déjà présent dans l'atelier de fabrication mais sans avoir à imposer une différence de potentiel. Seuls les cyanures libres dans le bain galvanique vont interagir avec ladite au moins une couche de base. La face du composant horloger qui était contre le support reste donc très fidèle à la géométrie du support d'électroformage et aucune particule d'un matériau du support ne reste sur le composant horloger. Enfin, la forte affinité de ladite au moins une couche de base avec les ions cyanures permet une étape d de retrait rapide typiquement compris entre 1 minute et 50 minutes. Par conséquent, au vu de ce qui précède, le procédé, avantageusement selon l'invention, peut se prévaloir d'un coût de production beaucoup plus bas tout en permettant d'obtenir des composants horlogers de haute qualité.

[0014] L'invention peut également comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, prises seules ou en combinaison.

[0015] L'étape a peut comporter les phases i destinée à se munir d'un outil de réplique comportant en partie une géométrie à reproduire du composant horloger, ii destinée à recouvrir au moins partiellement l'outil de réplique par un matériau polymère afin de former un support en matériau polymère de géométrie complémentaire de la géométrie à reproduire du composant horloger et iii destinée à libérer le support en matériau polymère de l'outil de réplique.

[0016] Bien entendu, l'étape a pourrait être différente comme notamment former le support en matériau polymère sans utiliser d'outil de réplique et/ou à partir d'un moule d'injection. Le support pourrait également être obtenu à partir d'un substrat plan en un premier matériau polymère recouvert d'un masque ajouré (obtenu par exemple à partir d'une photolithographie) en un deu-

xième matériau polymère. On comprend que les ajourages, dont chaque fond est formé par le substrat plan, pourraient servir de moules pour la croissance galvanique et dont la forme de paroi permet d'obtenir un composant horloger en trois dimensions de géométrie prédéterminée.

[0017] De manière préférée, ladite au moins une couche de base est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 15. Un tel matériau métallique peut être à base d'or et/ou d'argent et/ou de platine. On entend donc que chaque matériau métallique peut être pur ou sous forme d'élément principal d'un alliage d'au moins un autre matériau métallique de la liste et/ou d'au moins un autre élément n'appartenant pas à la liste.

[0018] L'étape b est préférentiellement obtenue par dépôt physique en phase vapeur. Bien entendu, d'autres méthodes de dépôt peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention.

[0019] Dans l'étape c, le bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures peut permettre de déposer un matériau à base de cuivre et/ou d'argent et/ou d'or et/ou de nickel et/ou de chrome et/ou de zinc et/ou de bronze. Bien entendu, d'autres types de dépôt peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention du moment que le bain galvanique ne comporte pas d'ions cyanures.

[0020] Dans l'étape d, la solution comportant des ions cyanures peut présenter une concentration en ions cyanurés d'au moins 5 g.l⁻¹ afin d'obtenir une délamination suffisamment rapide. Typiquement, la concentration est préférentiellement comprise entre 5 g.l⁻¹ et 15 g.l⁻¹, c'est-à-dire peut, par exemple, être égale à 5 g.l⁻¹, 6 g.l⁻¹, 7 g.l⁻¹, 8 g.l⁻¹, 9 g.l⁻¹, 10 g.l⁻¹, 11 g.l⁻¹, 12 g.l⁻¹, 13 g.l⁻¹, 14 g.l⁻¹, 15 g.l⁻¹, 16 g.l⁻¹, 17 g.l⁻¹, 18 g.l⁻¹, 19 g.l⁻¹, 20 g.l⁻¹, 21 g.l⁻¹, 22 g.l⁻¹, 23 g.l⁻¹, 24 g.l⁻¹, 25 g.l⁻¹, 26 g.l⁻¹, 27 g.l⁻¹, 28 g.l⁻¹, 29 g.l⁻¹, 30 g.l⁻¹, 31 g.l⁻¹, 32 g.l⁻¹, 33 g.l⁻¹, 34 g.l⁻¹ ou 35 g.l⁻¹. Plus la concentration est élevée, plus l'étape d de délamination est courte. Le procédé est limité par la diffusion donc il faut veiller à ne pas exagérer la concentration de la solution afin de ne pas trop augmenter la viscosité. La concentration préférée est comprise entre 12 g.l⁻¹ et 22 g.l⁻¹.

[0021] Dans le but d'encore raccourcir la durée de l'étape d, une agitation de la solution peut être mise en oeuvre afin de forcer le déplacement de la solution autour du support et du composant horloger. Typiquement, si un bain galvanique cyanuré est utilisé pour l'étape d, l'élément d'agitation du bain galvanique est actionné.

[0022] Dans l'étape d, la solution peut présenter une température comprise entre 30 °C et 60 °C, c'est-à-dire peut, par exemple, être égale à 30 °C, 31 °C, 32 °C, 33 °C, 34 °C, 35 °C, 36 °C, 37 °C, 38 °C, 39 °C, 40 °C, 41 °C, 42 °C, 43 °C, 44 °C, 45 °C, 46 °C, 47 °C, 48 °C, 49 °C, 50 °C, 51 °C, 52 °C, 53 °C, 54 °C, 55 °C, 56 °C, 57 °C, 58 °C, 59 °C ou 60 °C. La température est un facteur qui favorise la diffusion. Dans un mode de réalisation particulier, la température est de 45 °C.

[0023] Enfin, dans l'étape d, la solution peut présenter un pH basique compris entre 10 et 15, c'est-à-dire peut, par exemple, être égal à 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5 ou 15. En effet, le pH basique compris entre 10 et 15 favorise le démoulage et sécurise le procédé en évitant les risques de dégagement d'acide cyanhydrique. Dans un mode de réalisation particulier, le pH est compris entre 13 et 14.

[0024] Après l'étape c et avant l'étape d, le procédé peut comporter une étape α (alpha) destinée à usiner le composant horloger afin de modifier sa forme par enlèvement de matière. Avantageusement selon l'invention, il est ainsi possible de travailler et/ou décorer et/ou enlever tout surplus de ladite au moins une couche principale alors que le support en matériau polymère est toujours solidaire de ladite au moins une couche de base. L'étape α (alpha) peut, par exemple, permettre de former au moins un élément de fixation du composant horloger. À titre d'exemple nullement limitatif, l'étape α (alpha) pourrait, par exemple, former des pieds du composant horloger formant un cadran horloger afin de fixer ce dernier à un mouvement horloger.

[0025] Après l'étape d, le procédé peut comporter une étape e (qui peut être étape finale) destinée à former au moins une couche de décoration sur au moins une partie du composant horloger afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger. Typiquement, cela permet de former ladite au moins une couche principale à base d'un matériau métallique moins noble tel que du cuivre pur (ou un de ses alliages) puis de recouvrir (par exemple par une autre galvanoplastie) tout ou partie de ladite au moins une couche principale par au moins une couche de décoration en matériau davantage noble tel qu'à base d'un métal précieux comme de l'or pur (ou un de ses alliages) afin de donner un rendu davantage haut de gamme au composant horloger. Bien entendu, l'étape e peut être obtenue par un autre type de dépôt tel que, par exemple, un dépôt physique en phase vapeur, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt autocatalytique.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0026] D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un exemple de pièce d'horlogerie ;
- les figures 2 à 6 sont des vues schématiques d'étapes successives d'un exemple de premier mode de réalisation d'un procédé selon l'invention ;
- les figures 7 à 9 sont des vues schématiques d'étapes successives d'un exemple de deuxième mode de réalisation d'un procédé selon l'invention ;
- la figure 10 est un diagramme représentant un exemple de procédé selon l'invention.

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

[0027] Sur les différentes figures, les éléments identiques ou similaires portent les mêmes références, éventuellement additionnés d'un indice. La description de leur structure et de leur fonction n'est donc pas systématiquement reprise.

[0028] Dans tout ce qui suit, les orientations sont les orientations des figures. En particulier, les termes « supérieur », « inférieur », « gauche », « droit », « au-dessus », « en-dessous », « vers l'avant » et « vers l'arrière » s'entendent généralement par rapport au sens de représentation des figures.

[0029] Par « polymère », on entend tous les matériaux formés d'au moins une chaîne polymère, parfois appelée fibre, plus ou moins longue qui peuvent être aussi bien d'origine naturelle que synthétique. Dans le cadre de l'invention, le terme polymère peut donc se rapporter à une résine (notamment photosensible tel que du SU-8) ou un vernis organique. Dans le cadre de l'invention, à titre d'exemple nullement limitatif, un matériau polymère peut comporter, par exemple, du polycarbonate (PC) et/ou du polyméthacrylate de méthyle (PMMA, parfois appelé plexiglas) et/ou du copolymère de cyclo oléfine (COC) et/ou de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et/ou du méthylmétaacrylate acrylonitrile butadiène styrène (mABS).

[0030] Par « à base de », on entend un matériau ou alliage constituant au moins 50 % en masse totale ou poids d'un élément donné. À titre d'exemple nullement limitatif, un matériau à base d'or signifie un matériau formé en or pur (or 24 carats) ou un matériau formé par alliage d'or avec au moins un autre élément, l'or constituant au moins 50 % en masse totale ou poids du matériau.

[0031] Dans ce qui suit, sauf indication contraire, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse totale ou poids (en anglais « weight »).

[0032] Par « métal pur », on entend un matériau formé théoriquement à 100 % en masse totale ou poids d'un métal donné, c'est-à-dire sans autre métal d'alliage. De manière pratique, suivant le procédé de fabrication, le matériau obtenu peut comprendre des éléments dits de pollution dont la proportion en poids ne dépasse pas 0,2 % de la masse totale de l'alliage qui empêche en général d'obtenir les 100 % de métal en masse totale mais plutôt sensiblement entre 97 % et 100 %.

[0033] Par « dépôt de faible épaisseur », on entend une épaisseur de matériau déposée d'au plus 1000 nm telle que ladite au moins une couche 11 de base par exemple mise en oeuvre par l'étape b du procédé selon l'invention. De préférence, le dépôt de faible épaisseur peut également être d'au moins 1 nm. Le dépôt de faible épaisseur peut ainsi comprendre une épaisseur de matériau déposée égale à 1 nm, 5 nm, 10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 500 nm,

550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm, 900 nm ou 1000 nm. Le but de ce dépôt de faible épaisseur est d'offrir une couche compatible pour servir de siège à la future galvanoplastie (étape c) car le support 10 en matériau polymère ne le permet pas.

[0034] Par « dépôt de grande épaisseur », on entend une épaisseur de matériau déposée d'au moins 2 μm telle que ladite au moins une couche 12 principale par exemple mise en oeuvre par l'étape c du procédé selon l'invention. De préférence, le dépôt de grande épaisseur peut également être d'au plus 1000 μm . Le dépôt de grande épaisseur peut ainsi comprendre une épaisseur de matériau déposée égale à 2 μm , 5 μm , 10 μm , 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm , 60 μm , 70 μm , 80 μm , 90 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm , 250 μm , 300 μm , 350 μm , 400 μm , 450 μm , 500 μm , 550 μm , 600 μm , 650 μm , 700 μm , 750 μm , 800 μm , 850 μm , 900 μm ou 1000 μm . Le but de ce dépôt de grande épaisseur (par rapport à chacun des dépôts de faible épaisseur) est d'offrir une couche mécaniquement robuste pour servir de partie métallique principale (partie métallique massive). Préférentiellement, le dépôt de grande épaisseur comporte une épaisseur de matériau déposée au moins égale à 200 μm .

[0035] Par « pièce d'horlogerie », on entend tous les types d'instruments de mesure ou de comptage du temps tels que les pendules, les pendulettes, les montres, etc...

[0036] Par « mouvement horloger », on entend tous les types de mécanisme capables de compter le temps qu'ils soient alimentés à base d'énergie mécanique (par exemple un barillet) ou électrique (par exemple une batterie).

[0037] Par « habillage », on entend tous les types de dispositifs capables de contenir, afficher, décorer et/ou commander un mouvement horloger comme, par exemple, tout ou partie d'une boîte, d'un bracelet ou d'un affichage.

[0038] Par « pièce de micromécanique », on entend tous les types de pièces utilisables dans une pièce d'horlogerie notamment pour former son mouvement horloger.

[0039] Le procédé selon l'invention est destiné à fabriquer un composant 1 du domaine horloger qui est notamment destiné à être monté dans une pièce d'horlogerie 2. Ainsi, le composant 1 peut former tout ou partie d'un habillage horloger comme tout ou partie d'un cadran (comme illustré à la figure 1) ou d'un réhaut, d'un affichage tel qu'une aiguille ou un disque, d'une boîte, d'un bracelet, d'une glace ou d'un organe de commande tel qu'une couronne ou un bouton-poussoir. Le composant 1 peut également former tout ou partie d'un mouvement horloger 3 tel qu'une pièce de micromécanique comme tout ou partie d'un dispositif d'échappement tel qu'un mécanisme à ancre suisse, d'un résonateur tel qu'un mécanisme balancier - spiral, d'une source d'énergie tel qu'un barillet, un système de remontage automatique ou une batterie, d'un rouage tel qu'un mobile ou une roue dentée, d'un ressort, d'une vis, d'un pont ou d'une platine.

[0040] Comme cela sera expliqué plus en détail ci-dessous, le procédé selon l'invention permet la fabrica-

tion d'un composant 1 formé d'un métal (ou alliage) unique ou de plusieurs matériaux métalliques.

[0041] L'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'un composant horloger 1 métallique utilisant un électroformage à l'aide d'un support 10 en matériau polymère suivi d'une étape de retrait du dépôt métallique 11, 12 par rapport au support 10 en matériau polymère qui est améliorée aussi bien en termes de séparation sélective (obtention d'un composant horloger 1 fidèle à la géométrie du support 10 d'électroformage, c'est-à-dire sans bris du dépôt galvanique 12 ni agglomération d'un matériau du support 10) que de raccourcissement de l'étape de retrait (étape de séparation rapide sans utilisation de nouveaux moyens chimiques qui ne sont pas déjà présents par ailleurs dans une fabrication horlogère par galvanoplastie).

[0042] Conventionnellement, une couche d'or pur est déposée par dépôt physique en phase vapeur sur un support polymère pour soutenir une étape d'électroformage ultérieure. En horlogerie, on peut utiliser des bains galvaniques comportant des électrolytes cyanurés tels que les deux exemples cités ci-dessous.

Exemple 1 :

[0043]

KCN : 18 à 35 g.l⁻¹

Au : 6,0 à 12 g.l⁻¹ (apporté par KAu(CN)₆)

Cuivre : 55 à 100 g.l⁻¹

Exemple 2 :

[0044]

KCN : 27 à 30 g.l⁻¹

Au : 5 g.l⁻¹ (apporté par KAu(CN)₆)

Cuivre : 55 g.l⁻¹

Indium : 0,8 g.l⁻¹

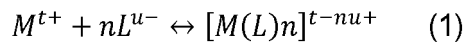
[0045] Suite à des délaminations de dépôts galvaniques observées, notamment dans le cas des électrolytes cyanurés de bains galvaniques pour obtenir un dépôt d'or 18 carats, il a été recherché d'où pouvait provenir l'incompatibilité chimique entre l'électrolyte cyanuré et les matériaux utilisés.

[0046] Il a été trouvé que la compatibilité repose sur la nature des interactions métal - support en matériau polymère. Ce sont des liaisons faibles par physisorption qui peuvent être facilement clivées en présence d'un agent complexant de fortes affinités pour le métal. Cette forte affinité peut être caractérisée par une constante d'équilibre pK_f . Plus sa valeur est élevée, plus la stabilité du complexe et l'affinité métal - ligand sont élevées.

[0047] Cette constante d'équilibre pK_f est dépendante de la constante de complexation K_c ou la constante de formation K_f dans le cas de liaisons métal - ligand.

[0048] La formation du complexe suit la réaction sui-

vante :



avec :

M : métal

L : ligand

n : nombre de ligand

t et u : nombre de charge

[0049] La constante de formation K_f peut ainsi être écrite :

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

[0050] Enfin, la constante d'équilibre pK_f peut être écrite :

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

[0051] L'invention utilise avantageusement cette observation pour, d'une part, former ladite au moins une couche 12 principale sur ladite au moins une couche 11 de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin d'éviter toute délamination puis, d'autre part, de choisir une forte affinité métal - ion cyanure de ladite au moins une couche 11 de base pour séparer, grâce à sa forte affinité, le composant horloger 1 du support 10 en les immergeant dans une solution comportant des ions cyanures.

[0052] À cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un composant horloger 1 comportant les étapes suivantes :

- a. se munir d'un support 10 en matériau polymère ;
- b. former au moins une couche 11 de base sur au moins une partie du support 10, ladite au moins une couche 11 de base étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 10 ;
- c. former au moins une couche 12 principale sur ladite au moins une couche 11 de base (c'est-à-dire une (ou plusieurs) couche(s) 11 de base ou sur celle(s) qui forme(nt) la surface supérieure) par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin de former un composant horloger 1 ;
- d. séparer le composant horloger 1 du support 10 en les immergeant dans une solution comportant des ions cyanures afin que les liaisons de ladite au moins une couche 11 de base (c'est-à-dire une (ou plusieurs) couche(s) 11 de base ou sur celle(s) qui forme(nt) la surface inférieure) avec le support 10 se recombinent avec les ions cyanures.

[0053] Le dépôt d'or pur peut donc continuer à être utilisé pour former ladite au moins une couche 11 de base. En effet, une telle couche d'or forme une couche efficace pour servir de siège à une galvanoplastie lors de l'étape c. En outre, son affinité est très forte avec les ions cyanures. Ainsi, il a été calculé que la constante d'équilibre pK_f de l'or pur est située entre 38,3 et 15,27 en fonction du dérivé cyanuré présent dans la solution utilisée dans l'étape d. Lors de cette dernière, il y a donc un échange entre les ions cyanures et ladite au moins une couche 11 de base ce qui va induire un clivage des liaisons métal 11 - support 10 et incidemment provoquer la délamination du composant horloger 1 par rapport au support 10.

[0054] On comprend que le composant horloger 1 est libéré du support de manière très sélective et que le support 10 et le composant horloger 1 ne subissent aucun choc (thermique, mécanique ou chimique) propre à les endommager. En outre, l'étape d peut être obtenue à l'aide d'un bain galvanique cyanuré déjà présent dans l'atelier de fabrication tel que présenté aux exemples 1 et 2 ci-dessus mais sans avoir à imposer une différence de potentiel. Seuls les cyanures libres dans le bain galvanique vont interagir avec ladite au moins une couche 11 de base. La face du composant horloger 1 qui était contre le support 10 reste donc très fidèle à la géométrie du support 10 d'électroformage et aucune particule d'un matériau du support 10 ne reste sur le composant horloger 1. Aucune décoloration ou plus généralement dégradation des couches métalliques 11, 12 due à l'utilisation d'un solvant chimiquement très actif ne sera non plus observée. Enfin, la forte affinité de ladite au moins une couche 11 de base avec les ions cyanures permet une étape d de retrait rapide typiquement compris entre 1 minute et 50 minutes. Par conséquent, au vu de ce qui précède, le procédé, avantageusement selon l'invention, peut se prévaloir d'un coût de production beaucoup plus bas tout en permettant d'obtenir des composants horlogers 1 de haute qualité.

[0055] Dans l'exemple illustré aux figures 2 et 3, l'étape a peut comporter une première phase i destinée à se munir d'un outil 8 de réplique comportant en partie une géométrie (forme 8a à répliquer) à reproduire du composant horloger 1. Ensuite, une deuxième phase ii est destinée à recouvrir au moins partiellement l'outil 8 de réplique (notamment sa forme 8a à répliquer) par un matériau polymère afin de former un support 10 en matériau polymère de géométrie complémentaire (forme 10a de réplique) de la géométrie (forme 8a à répliquer) à reproduire du composant horloger 1. La deuxième phase ii peut être obtenue par injection plastique (la matière de la pièce 10 est pressée à chaud dans un moule d'injection), par coulage (la matière est coulée et réticulée sur le moule) ou par gaufrage (le moule 8 est pressé sur la matière 10 avant séchage (évaporation du solvant), refroidissement, ou réticulation (chimique, photochimique)).

[0056] Enfin une troisième phase iii est destinée à

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

[0057] Bien entendu, l'étape a pourrait être différente comme notamment former le support 10 en matériau polymère sans utiliser d'outil 8 de réplcation et/ou à partir d'un moule d'injection. Le support 10 pourrait également être obtenu à partir d'un substrat plan en un premier matériau polymère recouvert d'un masque ajouré (obtenu par exemple à partir d'une photolithographie) en un deuxième matériau polymère. On comprend que les ajourages, dont chaque fond est formé par le substrat plan, pourraient servir de moules pour la croissance galvanique et dont la forme de paroi permet d'obtenir un composant horloger en trois dimensions de géométrie prédéterminée. À titre d'exemple nullement limitatif, le support 10 pourrait également être obtenu à partir d'un substrat plan en un premier matériau polymère recouvert d'un masque ajouré (obtenu par exemple à partir d'une photolithographie) en un deuxième matériau polymère. On comprend que les ajourages, dont chaque fond est formé par le substrat plan, pourraient servir de moules pour la croissance galvanique et dont la forme de paroi permet d'obtenir un composant horloger en trois dimensions de géométrie prédéterminée. L'étape a pourrait être également obtenue par impression en trois dimensions (fabrication additive directe du support 10) ou encore par lithographie à rayonnement laser (haute précision de la géométrie du support 10 sans utilisation de masque).

[0058] De manière préférée, ladite au moins une couche 11 de base est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 15. Un tel matériau métallique peut être à base d'or et/ou d'argent et/ou de platine. On entend donc que chaque matériau métallique peut être pur ou sous forme d'élément principal d'un alliage d'au moins un autre matériau métallique de la liste et/ou d'au moins un autre élément n'appartenant pas à la liste. À titre d'exemple nullement limitatif, ladite au moins une couche 11 de base peut être à base d'alliage d'or 2N, d'alliage d'or 3N, d'alliage d'or 4N, de rhodium, d'un alliage nickel - zinc ou même d'un alliage or - nickel afin de varier les couleurs sur le composant horloger 1.

[0059] L'étape b est préférentiellement obtenue par dépôt physique en phase vapeur. Bien entendu, d'autres méthodes de dépôt peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. Dans l'exemple illustré à la figure 4, ladite au moins une couche 11 de base est déposée uniquement contre la forme 10a de réplcation du support

10. Le dépôt de faible épaisseur de ladite au moins une couche 11 de base permet de reproduire fidèlement la forme 10a de réplcation et d'adhérer au support 10.

[0060] L'étape c est destinée à former au moins une couche 12 principale par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin de former la partie métallique massive du composant horloger 1 sans délamination. Dans l'exemple illustré à la figure 5, ladite au moins une couche 12 principale se dépose à partir de ladite au moins une couche 11 de base jusqu'à recouvrir une partie supérieure du support 10. Le dépôt de grande épaisseur de ladite au moins une couche 12 principale permet d'adhérer à ladite au moins une couche 11 de base et d'épaissir cette dernière de manière à améliorer la résistance mécanique du composant horloger 1. Ladite au moins une couche 12 principale peut être à base d'un matériau noble (métal précieux tel que de l'or ou argent pur (ou un de leur alliages)) ou moins noble (métal plus conventionnel tel que du cuivre et/ou du nickel et/ou du chrome et/ou du zinc et/ou du bronze pur (ou un de leur alliages)) suivant le rendu souhaité ou la visibilité finale de ladite au moins une couche 12 principale.

[0061] En horlogerie, on peut utiliser des bains galvaniques comportant des électrolytes non cyanurés tels que les trois exemples cités ci-dessous :

Exemple 3 :

[0062]

$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$: 10 à 12 g.l⁻¹ d'or
 Na_2SO_3 : 0,3 à 1 mol.l⁻¹
 additifs : MPS, PEI, Bi33+, Te4+ (ppm level)

Exemple 4 :

[0063]

acide sulfurique : 60 à 70 g.l⁻¹
 sulfate de cuivre : 40 à 60 g.l⁻¹ de cuivre
 additifs : PEG, Cl-, SPS40, Janus green B (ppm level)

[0064]

$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$: 550 à 650 g.l⁻¹
 NiCl_2 : 5 à 15 g.l⁻¹
 Acide borique : 30 à 40 g.l⁻¹
 Agent mouillant
 Agent durcissant

[0065] Selon une première variante du premier mode de réalisation, à la fin de l'étape c, le procédé selon l'invention s'arrête avec l'étape d, comme illustré dans l'exemple de la figure 6, destinée à libérer le composant

horloger 1 du support 10 afin de former le composant horloger 1 uniquement à partir de ladite au moins une couche 11 de base et de ladite au moins une couche 12 principale.

[0066] Dans l'étape d, la solution comportant des ions cyanures peut présenter une concentration en ions cyanurés d'au moins 5 g.l⁻¹ afin d'obtenir une délamination suffisamment rapide. Typiquement, la concentration est préférentiellement comprise entre 5 g.l⁻¹ et 15 g.l⁻¹, c'est-à-dire peut, par exemple, être égale à 5 g.l⁻¹, 6 g.l⁻¹, 7 g.l⁻¹, 8 g.l⁻¹, 9 g.l⁻¹, 10 g.l⁻¹, 11 g.l⁻¹, 12 g.l⁻¹, 13 g.l⁻¹, 14 g.l⁻¹, 15 g.l⁻¹, 16 g.l⁻¹, 17 g.l⁻¹, 18 g.l⁻¹, 19 g.l⁻¹, 20 g.l⁻¹, 21 g.l⁻¹, 22 g.l⁻¹, 23 g.l⁻¹, 24 g.l⁻¹, 25 g.l⁻¹, 26 g.l⁻¹, 27 g.l⁻¹, 28 g.l⁻¹, 29 g.l⁻¹, 30 g.l⁻¹, 31 g.l⁻¹, 32 g.l⁻¹, 33 g.l⁻¹, 34 g.l⁻¹ ou 35 g.l⁻¹. Plus la concentration est élevée, plus l'étape d de délamination est courte. Le procédé est limité par la diffusion donc il faut veiller à ne pas exagérer la concentration de la solution afin de ne pas trop augmenter la viscosité. La concentration préférée est comprise entre 12 g.l⁻¹ et 22 g.l⁻¹.

[0067] Dans le but d'encore raccourcir la durée de l'étape d, une agitation de la solution peut être mise en oeuvre afin de forcer le déplacement de la solution autour du support 10 et du composant horloger 1 pour améliorer la délamination. Typiquement, si un bain galvanique cyanuré, tel que celui d'un des exemples 1 et 2 ci-dessus, est utilisé pour l'étape d, l'élément d'agitation du bain galvanique est actionné.

[0068] Dans l'étape d, la solution peut présenter une température comprise entre 30 °C et 60 °C, c'est-à-dire peut, par exemple, être égale à 30 °C, 31 °C, 32 °C, 33 °C, 34 °C, 35 °C, 36 °C, 37 °C, 38 °C, 39 °C, 40 °C, 41 °C, 42 °C, 43 °C, 44 °C, 45 °C, 46 °C, 47 °C, 48 °C, 49 °C, 50 °C, 51 °C, 52 °C, 53 °C, 54 °C, 55 °C, 56 °C, 57 °C, 58 °C, 59 °C ou 60 °C. La température est un facteur qui favorise la diffusion. Dans un mode de réalisation particulier, la température est de 45 °C.

[0069] Enfin, dans l'étape d, la solution peut présenter un pH basique compris entre 10 et 15, c'est-à-dire peut, par exemple, être égal à 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5 ou 15. En effet, le pH basique compris entre 10 et 15 favorise le démoulage et sécurise le procédé en évitant les risques de dégagement d'acide cyanhydrique. Dans un mode de réalisation particulier, le pH est compris entre 13 et 14.

[0070] Pour l'étape d, les exemples de solution avec cyanures libres autres que les exemples 1 et 2 ci-dessus peuvent être utilisés :

Exemple 6 :

[0071]

CuCN : 48 g.l⁻¹
KCN : 15 g.l⁻¹
KHCO₃ : 385 g.l⁻¹
KOH : 5 à 10 g.l⁻¹

Exemple 7 :

[0072]

5 KAu(CN)₂ : 11 g.l⁻¹
CuCN : 2,5 g.l⁻¹
ZNO : 2,5 g.l⁻¹
NaCN : 20 g.l⁻¹
NaOH : 5,5 g.l⁻¹
10 KHCO₃ : 5 g.l⁻¹
EDTA : 5 g.l⁻¹

Exemple 8 :

15 **[0073]**

Au : 6 g.l⁻¹
Cu : 60 g.l⁻¹
In : 2 g.l⁻¹
20 KCN : 30 g.l⁻¹
NTA : 4 g.l⁻¹
Ag : 10 mg.l⁻¹
DETA : 0,2 mol.l⁻¹
gallium, sélénium ou tellure : 5 mg.l⁻¹
25 hypophosphite de sodium : 0,1 g.l⁻¹
acide thiomalique : 50 mg.l⁻¹

[0074] Cette étape d peut notamment être utilisée pour un processus de réplication en masse dans lequel le support 10 en matériau polymère est utilisé pour former plusieurs composants horlogers 1 pendant le procédé selon l'invention. Bien entendu, une étape de finition (par exemple usinage et/ou polissage) et/ou de protection (par exemple vernissage, PVD ou ALD) peut être prévue pour rendre le composant horloger 1 apte à être monté dans la pièce d'horlogerie 2 (esthétique, géométrie, etc.).

[0075] Selon une deuxième variante du premier mode de réalisation, à la fin de l'étape d, le procédé selon l'invention peut continuer et éventuellement s'arrêter avec l'étape e (étape finale) destinée à former au moins une couche de décoration sur au moins une partie du composant horloger 1, c'est-à-dire, par exemple, un recouvrement total afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger 1. Typiquement, cela permet de former ladite au moins une couche 12 principale à base d'un matériau métallique moins noble tel que du cuivre pur (ou un de ses alliages) puis de recouvrir (par exemple par une autre galvanoplastie) tout ou partie de ladite au moins une couche 12 principale par au moins une couche de décoration en matériau davantage noble tel qu'à base d'un métal précieux tel que de l'or pur (ou un de ses alliages) afin de donner un rendu davantage haut de gamme au composant horloger 1.

[0076] Selon une première variante du deuxième mode de réalisation, entre l'étape c et l'étape d, le procédé comporte une étape α (alpha) destinée à usiner le composant horloger 1 afin de modifier sa forme par enlèvement de matière. Avantagusement selon l'inven-

tion, il est ainsi possible de travailler et/ou décorer et/ou enlever tout surplus de ladite au moins une couche 12 principale alors que le support 10 en matériau polymère est toujours solidaire de ladite au moins une couche 11 de base. L'étape α (alpha) peut, par exemple, permettre de former au moins un élément 12a de fixation du composant horloger 1 comme illustré à la figure 8. À titre d'exemple nullement limitatif, l'étape α (alpha) pourrait, par exemple, former des pieds du composant horloger 1 formant un cadran horloger afin de fixer ce dernier à un mouvement horloger 3

[0077] Comme pour le premier mode de réalisation, la première variante du deuxième mode de réalisation s'arrête avec l'étape d, comme illustré dans l'exemple de la figure 8, destinée à libérer le composant horloger 1 du support 10 afin de former le composant horloger 1 uniquement à partir de ladite au moins une couche 11 de base et de ladite au moins une couche 12 principale.

[0078] Selon une deuxième variante du deuxième mode de réalisation, à la fin de l'étape d, le procédé selon l'invention peut continuer et éventuellement s'arrêter avec l'étape e (étape finale) destinée à former au moins une couche 13 de décoration sur au moins une partie du composant horloger 1 (recouvrement total dans l'exemple de la figure 9) afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger 1. Typiquement, cela permet de former ladite au moins une couche 12 principale à base d'un matériau métallique moins noble tel que du cuivre pur (ou un de ses alliages) puis de former (par exemple par une autre galvanoplastie) de recouvrir tout ou partie de ladite au moins une couche 12 principale par au moins une couche 13 de décoration en matériau davantage noble tel qu'à base d'un métal précieux tel que de l'or pur (ou un de ses alliages) afin de donner un rendu davantage haut de gamme au composant horloger 1.

[0079] Bien entendu, l'étape e des deux modes de réalisation peut être obtenue par un autre type de dépôt tel que, par exemple, un dépôt physique en phase vapeur, un dépôt chimique en phase vapeur ou un dépôt autocatalytique. Enfin, comme pour les autres variantes, une étape de finition (par exemple usinage et/ou polissage) et/ou de protection (par exemple vernissage, PVD ou ALD) peut être prévue, après l'étape e des deux modes de réalisation, pour rendre le composant horloger 1 apte à être monté dans la pièce d'horlogerie 2 (esthétique, géométrie, etc.).

[0080] Avantagusement selon l'invention, ladite au moins une couche 11 de base pouvant être à base d'or et/ou d'argent et/ou de platine, l'étape e des deux modes de réalisation pourra, si cela est souhaité, recouvrir entièrement le composant horloger 1.

[0081] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation et variantes présentés et d'autres modes de réalisation et variantes apparaîtront clairement à l'homme du métier. Ainsi, les réalisations ci-dessus sont des exemples. Bien que la description se réfère à un ou plusieurs modes de réalisation, ceci ne signifie pas nécessairement que chaque référence concerne le même

mode de réalisation, ou que les caractéristiques s'appliquent seulement à un seul mode de réalisation. De simples caractéristiques de différents modes de réalisation peuvent également être combinées et/ou interchangeables pour fournir d'autres réalisations. À titre nullement limitatif, il peut être envisagé d'appliquer au premier mode de réalisation une étape α (alpha) d'usinage du deuxième mode de réalisation après l'étape d.

[0082] En outre, l'invention ne saurait se limiter aux matériaux donnés en exemple ci-dessus. Ainsi, l'invention pourrait également être appliquée avec une couche barrière telle qu'une couche à base de nickel (pur ou en alliage) entre par exemple deux couches dont les inter-métalliques sont très facile à former à température ambiante. À titre d'exemple nullement limitatif, le cuivre se diffuse très facilement dans l'or. Un telle couche barrière permettrait d'éviter la diffusion du cuivre dans l'or sur le composant horloger 1 en offrant une meilleure stabilité visuelle dans le temps.

LISTE DES RÉFÉRENCES

[0083]

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

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un composant horloger (1) comportant les étapes suivantes :
 - a. se munir d'un support (10) en matériau polymère ;
 - b. former au moins une couche (11) de base sur au moins une partie du support (10), ladite au moins une couche (11) de base étant à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 10 ;
 - c. former au moins une couche (12) principale sur ladite au moins une couche (11) de base par galvanoplastie en utilisant un bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures afin de former un composant horloger (1) ;
 - d. séparer le composant horloger (1) du support (10) en les immergeant dans une solution comportant des ions cyanures afin que les liai-

sons de ladite au moins une couche (11) de base avec le support (10) se recombinent avec les ions cyanures.

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape a comporte les phases suivantes :
 - i. se munir d'un outil (8) de réplique comportant en partie une géométrie (8a) à reproduire du composant horloger (1) ;
 - ii. recouvrir au moins partiellement l'outil (8) de réplique par un matériau polymère afin de former un support (10) en matériau polymère de géométrie complémentaire (10a) de la géométrie (8a) à reproduire du composant horloger (1) ;
 - iii. libérer le support (10) en matériau polymère de l'outil (8) de réplique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite au moins une couche (11) de base est à base d'un matériau métallique dont la constante d'équilibre par rapport aux ions cyanures est supérieure ou égale à 15.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une couche (11) de base est à base d'or et/ou d'argent et/ou de platine.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b est obtenue par dépôt physique en phase vapeur.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape c, le bain galvanique ne comportant pas d'ions cyanures permet de déposer un matériau à base de cuivre et/ou d'argent et/ou d'or et/ou de nickel et/ou de chrome et/ou de zinc et/ou de bronze.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape d, la solution comportant des ions cyanures présente une concentration en ions cyanurés d'au moins 5 g.l⁻¹.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape d, la solution présente une température comprise entre 30 °C et 60 °C.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape d, la solution présente un pH compris entre 10 et 15.
10. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, entre l'étape c et l'étape d, le procédé comporte l'étape suivante :

α . usiner le composant horloger (1) afin de modifier sa forme par enlèvement de matière.

11. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape α permet de former au moins un élément (12a) de fixation du composant horloger (1).
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé comporte l'étape finale suivante :
 - e. former au moins une couche (13) de décoration sur au moins une partie du composant horloger (1) afin de modifier l'aspect esthétique du composant horloger (1).
13. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la couche (13) de décoration est à base d'un métal précieux.

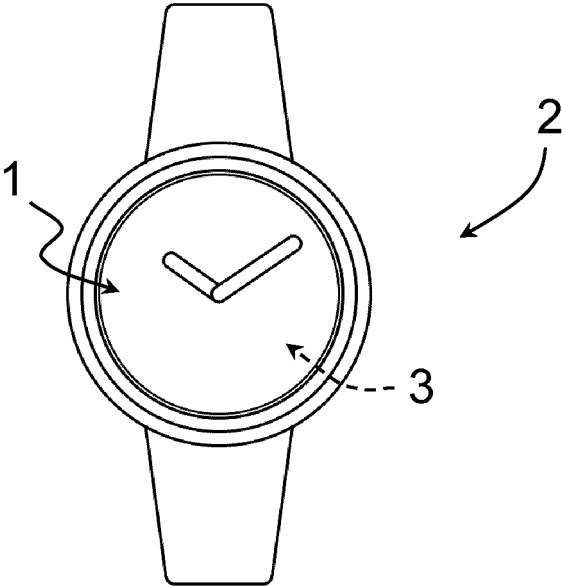


FIG. 1

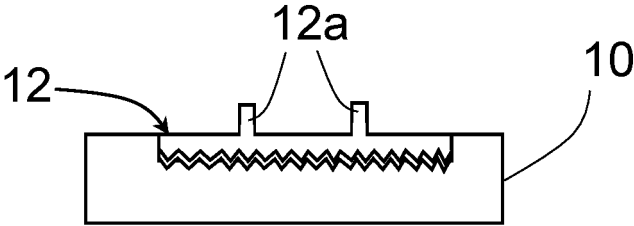


FIG. 7

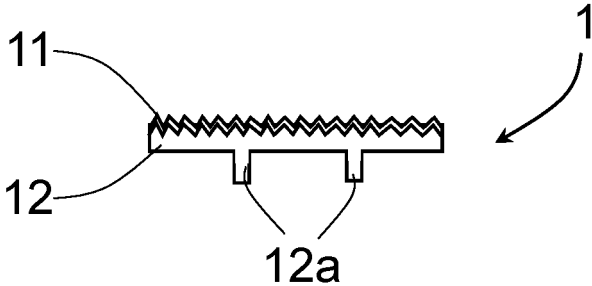


FIG. 8

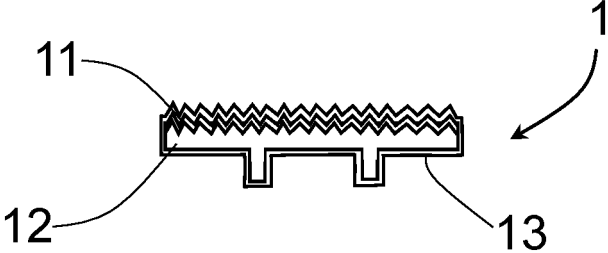


FIG. 9

FIG. 2

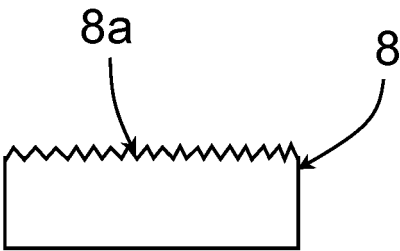


FIG. 3

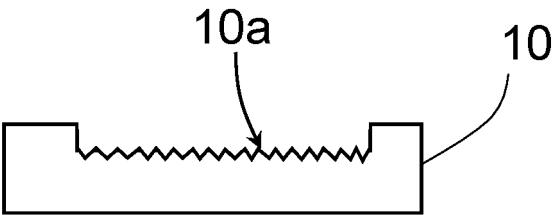


FIG. 4

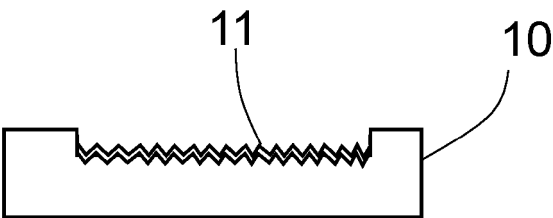


FIG. 5

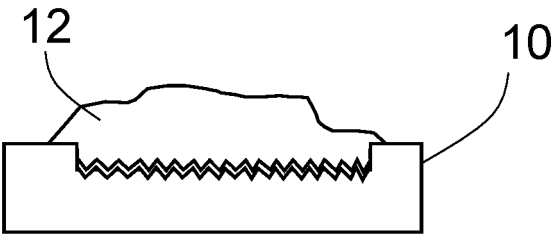
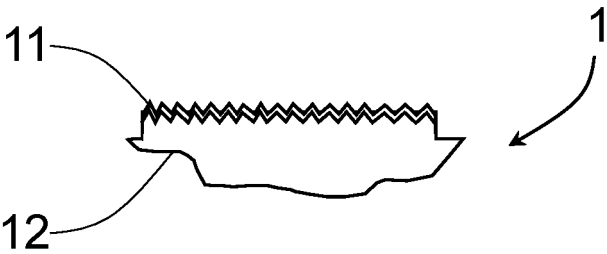


FIG. 6



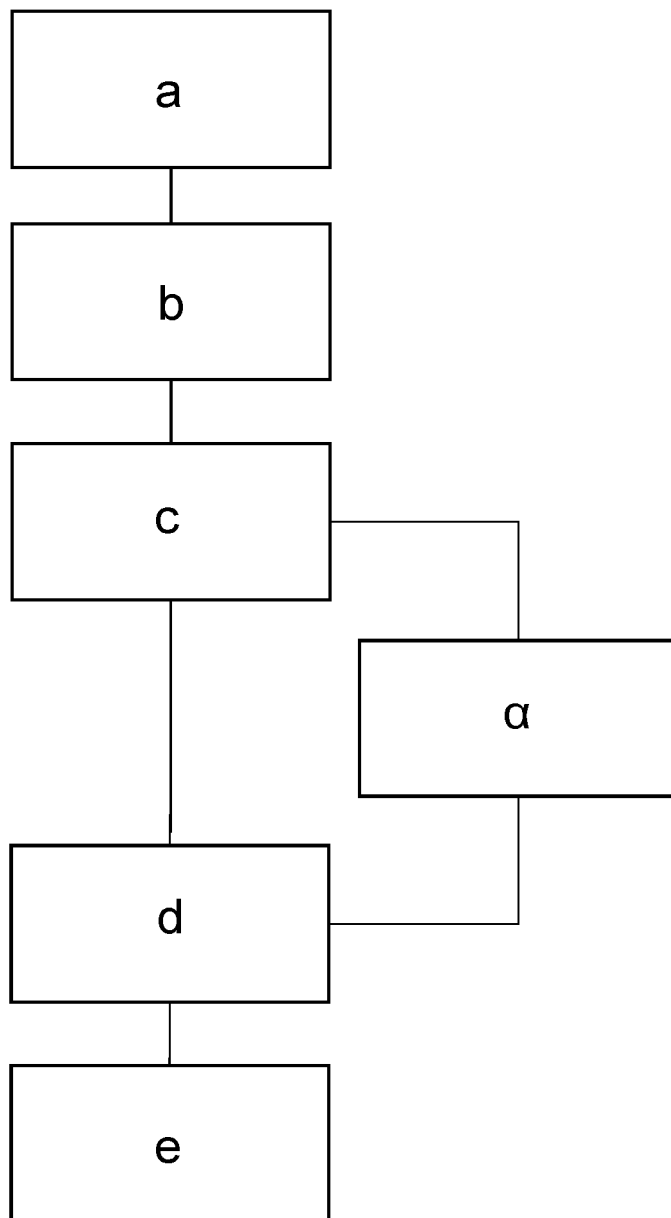


FIG. 10



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 24 20 2805

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	EP 1 835 050 A1 (DONIAR S A [CH]) 19 septembre 2007 (2007-09-19) * alinéas [0011] - [0040] * -----	1 - 13	INV. C25D7/00 C25D1/22
A	DE 10 85 392 B (SCHIESSER AG TRIKOTFABRIKEN) 14 juillet 1960 (1960-07-14) * colonne 3, ligne 18 - ligne 55 * * figures 1-3 * -----	1 - 13	ADD. C25D3/12 C25D3/38 C25D3/48 C25D5/10 C25D5/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		17 mars 2025	Le Hervet, Morgan
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 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 24 20 2805

5 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 membres 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.

17 - 03 - 2025

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1835050 A1	19 - 09 - 2007	DE 07701925 T1	30 - 07 - 2009
		EP 1835050 A1	19 - 09 - 2007
		EP 2004881 A2	24 - 12 - 2008
		JP 5587554 B2	10 - 09 - 2014
		JP 6010580 B2	19 - 10 - 2016
		JP 2009529433 A	20 - 08 - 2009
		JP 2014177711 A	25 - 09 - 2014
		US 2009081476 A1	26 - 03 - 2009
		WO 2007104171 A2	20 - 09 - 2007

DE 1085392 B	14 - 07 - 1960	AUCUN	

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