

(19)



(11)

EP 4 574 280 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
25.06.2025 Bulletin 2025/26

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
B05D 5/06 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **23218857.3**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
**B05D 7/544; B05D 5/06; G04B 5/16; G04B 19/042;
G04B 19/12; G04B 29/027; G04B 45/0007;
G04B 45/0015; B05D 7/546; B05D 2202/00;
B05D 2503/00; B05D 2601/02; B05D 2602/00**

(22) Date de dépôt: **20.12.2023**

(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:
KH MA MD TN

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and
Development Ltd
2074 Marin (CH)**

(72) Inventeurs:
• **FRANÇOIS, Nicolas
2000 Neuchâtel (CH)**
• **TERES, Nathalie
2014 Bôle (CH)**

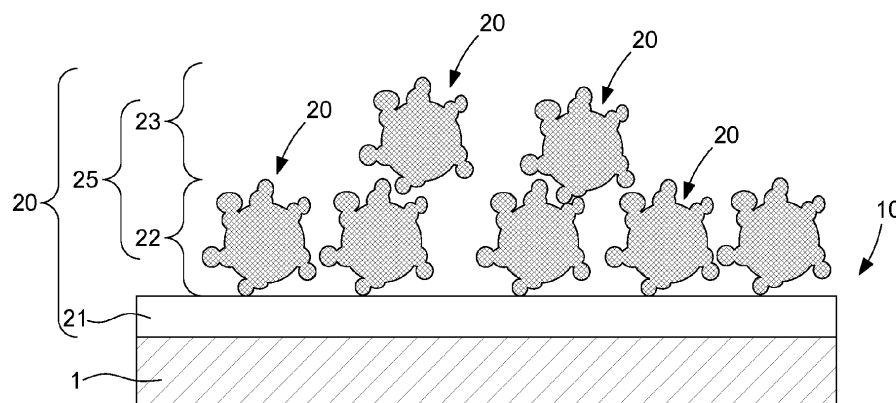
(74) Mandataire: **ICB SA
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)**

(54) **PROCÉDÉ DE DÉPÔT SUR UN SUBSTRAT D'UN REVÊTEMENT ABSORBANT LA LUMIÈRE VISIBLE**

(57) Un aspect de l'invention concerne un procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), tel qu'un composant horloger, ledit procédé de dépôt (100) étant caractérisé en ce qu'il comporte : une première étape (110) de fourniture d'un substrat (1) ; une deuxième étape (120) de dépôt d'une première couche (21) recouvrant au moins une portion du substrat (1) par l'application d'une première formulation comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique, la première

couche étant formée par évaporation dudit solvant ; une troisième étape (130) de dépôt d'une deuxième couche (22) recouvrant au moins partiellement la première couche (21), par l'application d'une deuxième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments dispersés dans le liant et un agent de couplage, les agglomérats étant composés par un mélange de pigments avec des granulométries différentes, la deuxième couche étant formée par évaporation dudit solvant.

Fig. 1

**EP 4 574 280 A1**

Description

Domaine technique de l'invention

[0001] Le domaine de l'invention concerne les traitements de surface d'articles, tels que des articles décoratifs ou des composants horlogers.

[0002] L'invention concerne plus particulièrement un procédé de dépôt d'un revêtement décoratif qui a pour caractéristique optique d'absorber la lumière visible.

[0003] L'invention concerne également un article, par exemple un composant horloger, revêtu par un tel revêtement décoratif absorbant la lumière visible.

[0004] L'invention trouve une application particulièrement intéressante dans le domaine de l'horlogerie, pour la décoration d'articles ou de composants utilisés dans les pièces d'horlogerie, par exemple les platines, les ponts, les rouages, les vis, les masses oscillantes, les cadrans, les index, les appliques, les disques des guichets, les aiguilles ou encore tout autre composant du mouvement ou de l'habillage externe d'une pièce horlogerie.

Arrière-plan technologique

[0005] Il existe des revêtements absorbants la lumière visible et qui présente une absorption de la lumière supérieure à 99,8%.

[0006] On connaît notamment le revêtement Vantablack® à base de nanotubes de carbone orientés perpendiculairement à la surface du substrat et serrés les uns contre les autres. Un tel revêtement confère une couleur noire avec un coefficient d'absorption de 99,965% de la lumière visible.

[0007] Toutefois, un tel revêtement à base de nanotubes de carbone est très onéreux et présente des risques pour la santé, ces particules étant reconnues comme cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques.

[0008] Il est également connu la peinture acrylique Musou® plus facile à utiliser et à appliquer et qui présente une absorption jusqu'à 99,4% de la lumière visible et une composante de clarté L^* proche de 10. Toutefois, ce revêtement présente la particularité d'être très fragile et un contact léger avec le revêtement peu facilement occasionner un pelage du revêtement ou une dégradation de son absorption. Il est par exemple très compliqué de nettoyer ce type de revêtement sans dégrader son aspect esthétique, si une poussière ou une fibre s'y est déposée. Une telle peinture n'est pas aisément applicable par exemple dans le domaine horloger.

[0009] Par conséquent, il existe un besoin d'amélioration de ces revêtements absorbants la lumière visible, permettant leur utilisation sur des articles qui peuvent être manipulés, par exemple des composants horlogers, sans risque pour la santé et sans risque d'une dégradation du revêtement par simple contact ou manipulation de l'article.

Résumé de l'invention

[0010] Dans ce contexte, l'invention vise à proposer un article comportant un revêtement avec une très haute absorption de la lumière tout en évitant l'utilisation des nanotubes de carbone et/ou des particules de graphène.

[0011] Selon l'invention, un des buts de l'invention est de proposer un procédé de dépôt d'un revêtement décoratif absorbant la lumière visible facile à mettre oeuvre et permettant d'obtenir des revêtements de surface avec une composante de clarté L^* inférieure à 20 avec des substrats de diverses natures.

[0012] A cette effet, l'invention concerne un procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement absorbant la lumière visible pour la formation d'un article, tel qu'un composant horloger, ledit procédé de dépôt étant caractérisé en ce qu'il comporte :

- une première étape de fourniture d'un substrat ;
- une deuxième étape de dépôt d'une première couche recouvrant au moins une portion du substrat par l'application d'une première formulation comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique, la première couche étant formée par évaporation dudit solvant ;
- une troisième étape de dépôt d'une deuxième couche recouvrant au moins partiellement la première couche, par l'application d'une deuxième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments dispersés dans le liant et un agent de couplage, les agglomérats étant composés par un mélange de pigments avec des granulométries différentes, la deuxième couche étant formée par évaporation dudit solvant.

[0013] Préférentiellement, la deuxième formulation comporte des agglomérats composés par le mélange de pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique et de pigments dont la taille moyenne est de dimension micrométrique.

[0014] Préférentiellement, l'agent de couplage de la deuxième formulation est un silane.

[0015] Préférentiellement, les agglomérats de pigments de la deuxième formulation sont constitués d'un pigment central de dimension micrométrique sur lequel est greffé chimiquement en périphérie une pluralité de pigments de dimensions nanométriques.

[0016] Préférentiellement, la deuxième formulation comporte entre 4 et 8% en masse d'agglomérats de pigments.

[0017] Préférentiellement, la première formulation comporte des pigments dont la taille moyenne est inférieure à 100 nm.

[0018] Préférentiellement, la première formulation comporte entre 5 et 10% en masse de pigments.

[0019] Préférentiellement, la première couche et la deuxième couche sont appliquées par pulvérisation, par sprayage, trempage, sérigraphie, impression ou tam-pographie de la formation correspondante.

[0020] Préférentiellement, le liant de la première formulation et/ou de la deuxième formulation est un polymère.

[0021] Préférentiellement, le liant de la première formulation et/ou de la deuxième formulation est un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0022] Préférentiellement, la première formulation et la deuxième formation sont des encres colorées.

[0023] Préférentiellement, les pigments de la première formulation et/ou les pigments des agglomérats de la deuxième formulation sont du noir de carbone.

[0024] Préférentiellement, le procédé comporte une quatrième étape de dépôt d'une troisième couche recouvrant au moins partiellement la deuxième couche, par l'application d'une troisième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments dispersés dans le liant et un agent de couplage, les agglomérats étant composés par un mélange de pigments avec des granulométries différentes, la proportion en masse d'agglomérats dans la troisième formulation étant inférieure à la proportion en masse d'agglomérats dans la deuxième formulation, ladite troisième couche étant formée par évaporation dudit solvant.

[0025] Préférentiellement, la taille moyenne des pigments formant les agglomérats de la troisième formulation est identique à la taille moyenne des pigments formant les agglomérats de la deuxième formulation.

[0026] L'invention concerne également un article comportant un substrat et un revêtement appliqué sur le substrat par le procédé selon l'invention.

[0027] Un tel article présente un revêtement de surface absorbant la lumière avec un avec une composante de clarté L^* est inférieure à 20.

[0028] Préférentiellement, l'article est un composant horloger.

[0029] L'invention a également pour objet une pièce d'horlogerie comportant un tel composant horloger.

Brève description des figures

[0030] Les buts, avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-dessous faisant référence aux figures suivantes :

- la figure 1 illustre schématiquement une vue en coupe d'un article, tel qu'un composant horloger, comportant un substrat et un revêtement absorbant la lumière visible selon l'invention ;
- la figure 2 illustre les principales étapes successives d'un exemple de réalisation d'un procédé de dépôt d'un revêtement absorbant la lumière visible sur un substrat pour la réalisation d'un article, tel qu'un

composant horloger, selon l'invention ;

- la figure 3 illustre un exemple de réalisation d'un article selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

[0031] Dans la présente description, les propriétés colorimétriques du revêtement absorbant la lumière obtenu selon le procédé de dépôt d'un revêtement selon l'invention sont exprimées à l'aide de l'espace colorimétrique CIE $L^*a^*b^*$ et mesurées selon le standard CIE 1976 sur des échantillons polis avec un spectrophotomètre KONICA MINOLTA CM-3610-A, avec les paramètres suivants : source d'éclairage CIE D65 (lumière du jour 6500°K), inclinaison de 10°, mesures SCI (réflexion spéculaire incluse), zone de mesure de 4 mm de diamètre.

[0032] Un espace colorimétrique CIELAB (conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164) présente une composante de clarté L^* , représentative de la manière dont le matériau réfléchit la lumière, assimilable à la clarté, avec une composante a^* qui est la composante vert/rouge et une composante b^* qui est la composante bleu/jaune.

[0033] Dans la présente demande, la taille moyenne des particules et des pigments est caractérisée par rapport à la valeur d_{90} d'une distribution granulométrique.

[0034] La figure 1 illustre schématiquement une vue en coupe d'un article 10, tel qu'un composant horloger, comportant un substrat 1 ainsi qu'un revêtement 20 décoratif et présentant des propriétés d'absorption de la lumière visible.

[0035] Le revêtement 20 recouvre au moins une portion du substrat 1. Un tel revêtement 20 selon l'invention forme une structure non uniforme composée d'agglomérats de pigments de différentes granulométries. Le revêtement 20 peut comporter plusieurs couches empilées composées de ces agglomérats de pigments.

[0036] Préférentiellement, la densité des agglomérats de pigments entre les différentes couches du revêtement 20 est également variable, préférentiellement décroissante avec l'augmentation du nombre de couches.

[0037] L'article 10 est par exemple un composant horloger, par exemple une platine, un pont, une roue, une vis, une masse oscillante, un cadran, un index, une applique, un disque de guichet, une aiguille ou encore tout autre composant ou organe d'un mouvement d'horlogerie ou d'un composant d'habillement d'une pièce d'horlogerie auquel on souhaite donner une impression de couleur profonde et intense, sans reflet de lumière, avec une composante de clarté L^* inférieure à 20.

[0038] La figure 3 illustre une pièce d'horlogerie 200 comportant un article 10 selon l'invention. Dans cet exemple de réalisation, l'article 10 selon l'invention est un cadran.

[0039] Le substrat 1 peut être de nature variable, par exemple en matière métallique, en matière polymère ou

encore en matière céramique, voire en matière composite.

[0040] Grâce au procédé selon l'invention, il est possible d'obtenir un article 10 avec un revêtement 20 dont la composante de clarté L^* est inférieure à 20. A titre de comparaison, un procédé de revêtement par un dépôt de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Déposition) ne permet pas d'avoir un revêtement avec une composante de clarté L^* inférieure à 20 en raison de la topologie des couches déposées. Avec un dépôt PVD, la composante de clarté L^* d'un revêtement mat est comprise entre 25 et 30.

[0041] La structure non uniforme du revêtement 20 permet d'éviter les phénomènes de réflexion avec la surface visible du revêtement. Le revêtement 20 permet également de diffuser la lumière dans la structure non uniforme créée par les différents agglomérats de pigments de différentes granulométries et éventuellement par les variations de densité de ces agglomérats entre les différentes couches superposées. Cela a pour conséquence de piéger au maximum la lumière, de manière à obtenir une haute absorption de la lumière.

[0042] Le revêtement 20 comporte une première couche 21 formant une couche de fond, configurée pour recouvrir le substrat 1, au moins sur une portion du substrat 1.

[0043] Préférentiellement, la première couche 21 recouvre totalement au moins une surface du substrat 1.

[0044] La première couche 21 présente une épaisseur suffisante pour que celle-ci soit homogène et opaque et que la perturbation optique du substrat 1 ne soit plus active. La première couche 21 présente par exemple une épaisseur égale ou supérieure à $1\text{ }\mu\text{m}$ et inférieure à $20\text{ }\mu\text{m}$, et plus préférentiellement une épaisseur comprise entre $5\text{ }\mu\text{m}$ et $10\text{ }\mu\text{m}$.

[0045] Préférentiellement, la première couche 21 est formée par le dépôt sur le substrat 1 d'une première formulation qui est un mélange liquide comportant un liant, des pigments, et un solvant.

[0046] Par exemple, la première couche 21 est formée par le dépôt d'un premier mélange liquide comportant, en masse, de 30 à 40% de liant, de 50 à 60% de solvant et entre 5 et 10% de pigments.

[0047] Par exemple, la première couche 21 est formée par le dépôt d'un premier mélange liquide constitué, en masse, de 40% de liant acrylique, de 50% de solvants et de 10% de pigments noir de carbone Emperor® 1600.

[0048] Optionnellement, la première formulation peut comporter également un agent matifiant, par exemple une nanosilice, pour accentuer davantage l'intensité du revêtement 20.

[0049] Optionnellement, la première formulation peut comporter également un agent dispersant facilitant la mise en suspension des pigments dans la formulation.

[0050] Préférentiellement, le liant de la première formulation est un polymère, par exemple un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0051] Par exemple, la première formulation est une

encre colorée.

[0052] Par exemple, la première formulation est une encre noire présentant des pigments de noir de carbone.

[0053] La première formulation est par exemple appliquée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie sur le substrat 1.

[0054] Une fois la première formulation appliquée sur le substrat 1, le solvant s'évapore, le liant se rétracte autour des pigments créant ainsi la première couche 21 du revêtement 20.

[0055] Préférentiellement, les pigments de la première couche 21 présentent une taille moyenne (d_{90}) de dimension nanométrique, par exemple comprise entre 20 et 120 nm, préférentiellement inférieure à 100 nm. Ainsi, la première couche 21 est une couche homogène et de faible rugosité.

[0056] La première couche 21 est recouverte, au moins partiellement, par une deuxième couche 22. Cette deuxième couche 22 peut faire partie d'un empilement 25 de plusieurs couches superposées l'une sur l'autre, l'empilement 25 recouvrant au moins partiellement la première couche 21.

[0057] La deuxième couche 22 est formée par le dépôt, sur la première couche 21, d'une deuxième formulation comportant un liant, des agglomérats de pigments dispersés dans le liant, un solvant et un agent de couplage.

[0058] Une fois la deuxième formulation appliquée sur la première couche 21, le solvant s'évapore, le liant se rétracte autour des agglomérats de pigments créant ainsi la deuxième couche 22 du revêtement 20.

[0059] La deuxième couche 22 est constituée d'une pluralité d'agglomérats de pigments composés d'un mélange de pigments avec des granulométries différentes.

[0060] Préférentiellement, la deuxième couche 22 est constituée d'agglomérats de pigments composés par le mélange de pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique et de pigments dont la taille moyenne est de dimension micrométrique.

[0061] Préférentiellement, les agglomérats de pigments de la deuxième couche 22 sont composés d'un pigment central de dimension micrométrique sur lequel est greffé chimiquement (par l'agent de couplage de la formulation) une pluralité de pigments de dimensions nanométriques, les pigments nanométriques étant couplés en périphérie du pigment central.

[0062] L'agent de couplage va permettre une interaction chimique forte entre les différents pigments.

[0063] Optionnellement, la deuxième formulation peut comporter également un agent matifiant, par exemple une nanosilice, pour accentuer davantage l'intensité du revêtement 20.

[0064] Préférentiellement, la deuxième formulation formant la deuxième couche 22 comporte entre 4 et 8% en masse d'agglomérats de pigments dans la formulation.

[0065] Préférentiellement, le liant de la deuxième formulation est un polymère, par exemple un acrylique, un

polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0066] Par exemple, le liant de la deuxième formulation est identique au liant de la première formulation.

[0067] Par exemple, la deuxième formulation est une encre colorée.

[0068] Par exemple, la deuxième formulation est une encre noire présentant des pigments de noir de carbone.

[0069] Par exemple, l'agent de couplage de la deuxième formulation est un silane.

[0070] La deuxième formulation est par exemple appliquée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie sur la première couche 21.

[0071] Comme représenté à titre d'exemple sur la figure 1, le revêtement 20 peut comporter une troisième couche 23 recouvrant au moins partiellement la deuxième couche 22. Cette troisième couche 23 forme une deuxième couche de l'empilement 25, cet empilement pouvant comporter une pluralité de couches.

[0072] Cette troisième couche 23 est également constituée d'une pluralité d'agglomérats de pigments composés d'un mélange de pigments avec des granulométries différentes.

[0073] Préférentiellement, la troisième couche 23 est constituée d'agglomérats de pigments composés par le mélange de pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique et de pigments dont la taille moyenne est de dimension micrométrique.

[0074] Préférentiellement, les agglomérats de pigments de la troisième couche 23 sont composés d'un pigment central de dimension micrométrique sur lequel est greffé chimiquement une pluralité de pigments de dimensions nanométriques, les pigments nanométriques étant couplés à la périphérie du pigment central.

[0075] Préférentiellement, la taille moyenne des pigments constituant les agglomérats de la deuxième formulation est identique à la taille moyenne des pigments constituant les agglomérats de la troisième formulation.

[0076] Optionnellement, la troisième formulation peut comporter également un agent matifiant, par exemple une nanosilice, pour accentuer davantage l'intensité du revêtement 20.

[0077] Préférentiellement, la troisième formulation formant la troisième couche 23 comporte entre 1% et 4% en masse de pigments dans la formulation.

[0078] Préférentiellement, la troisième formulation comporte une proportion en masse d'agglomérats inférieure à la proportion en masse d'agglomérats de la deuxième formulation de manière à augmenter la rugosité globale du revêtement.

[0079] Préférentiellement, la troisième formulation formant la troisième couche 23 comporte entre 1% et 4% en masse de pigments dans la formulation et la deuxième formulation formant la deuxième couche 22 comporte entre 4 et 8% en masse de pigments dans la formulation.

[0080] Préférentiellement, le liant de la troisième formulation est un polymère, par exemple un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0081] Par exemple, le liant de la troisième formulation est identique au liant de la deuxième formulation.

[0082] Par exemple, la troisième formulation est une encre colorée.

5 **[0083]** Par exemple, la troisième formulation est une encre noire présentant des pigments de noir de carbone.

[0084] Par exemple, l'agent de couplage de la troisième formulation est un silane.

10 **[0085]** La troisième formulation est par exemple appliquée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie sur la deuxième couche 22.

[0086] La figure 2 illustre les principales étapes du procédé de dépôt 100 d'un revêtement 20 absorbant la lumière visible sur un substrat 1 selon l'invention.

15 **[0087]** Le procédé de dépôt 100 selon l'invention comporte une première étape 110 de fourniture d'un substrat 1.

[0088] Le procédé de dépôt 100 selon l'invention comporte une deuxième étape 120 de dépôt d'une première couche 21, dite couche de fond, recouvrant totalement au moins une portion du substrat 1. Cette première étape 120 de dépôt est réalisée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie d'une première formulation comportant un liant, un solvant et entre 5 et 10% en masse de pigments d'une taille moyenne (d90) de dimension nanométrique, par exemple inférieure à 100 nm.

30 **[0089]** Cette deuxième étape 120 de dépôt d'une première couche 21 comporte une sous étape d'évaporation du solvant de la première formulation appliquée sur le substrat 1 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la première couche 21 du revêtement 20.

35 **[0090]** Le procédé de dépôt 100 comporte également une troisième étape 130 de dépôt d'une deuxième couche 22 recouvrant au moins partiellement la première couche 21 précédemment déposée. Cette deuxième couche 22 est composée d'une pluralité d'agglomérats de pigments composés d'un mélange de pigments avec des granulométries différentes.

40 **[0091]** Cette deuxième couche 22 est déposée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie d'une deuxième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments, et un agent de couplage.

[0092] Préférentiellement, la deuxième formulation comporte en masse entre 4 et 8% d'agglomérats dans la formulation.

50 **[0093]** La deuxième formulation comporte une pluralité d'agglomérats de pigments composés d'un mélange de pigments avec des granulométries différentes.

[0094] Préférentiellement, les agglomérats de pigments de la deuxième formulation sont composés par le mélange de pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique et de pigments dont la taille moyenne est de dimension micrométrique.

55 **[0095]** Préférentiellement, les agglomérats de pig-

ments de la deuxième formulation sont composés d'un pigment central de dimension micrométrique sur lequel est greffé chimiquement (via l'agent de couplage) une pluralité de pigments de dimensions nanométriques, les pigments nanométriques étant couplés en périphérie du pigment central.

[0096] Cette troisième étape 130 comporte une sous-étape d'évaporation du solvant de la deuxième formulation appliquée sur la première couche 21 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la deuxième couche 22 du revêtement 20.

[0097] Le procédé de dépôt 100 comporte également une quatrième étape 140 de dépôt d'une troisième couche 23 recouvrant au moins partiellement la deuxième couche 22 précédemment déposée.

[0098] Cette troisième couche 23 est également déposée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie d'une troisième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments, et un agent de couplage.

[0099] Préférentiellement, la troisième formulation comporte en masse entre 1 et 4% d'agglomérats dans la formulation.

[0100] La troisième formulation comporte une pluralité d'agglomérats de pigments composés d'un mélange de pigments avec des granulométries différentes.

[0101] Préférentiellement, les agglomérats de pigments de la troisième formulation sont composés par le mélange de pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique et de pigments dont la taille moyenne est de dimension micrométrique.

[0102] Préférentiellement, les agglomérats de pigments de la troisième formulation sont composés d'un pigment central de dimension micrométrique sur lequel est greffé chimiquement (via l'agent de couplage) une pluralité de pigments de dimensions nanométriques, les pigments nanométriques étant couplés en périphérie du pigment central.

[0103] Préférentiellement, cette troisième couche 23 déposée présente une taille des agglomérats identique à la deuxième couche 22 mais avec une densité plus faible.

[0104] Cette quatrième étape 140 comporte une sous-étape d'évaporation du solvant de la troisième formulation appliquée sur la deuxième couche 22 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la troisième couche 23 du revêtement 20.

[0105] Bien entendu, le procédé de dépôt 100 peut comprendre d'autres étapes de dépôt de couches supplémentaires pour former un empilement 25 d'une pluralité de couche d'agglomérats de pigments tels que décrit précédemment. Préférentiellement, les différentes couches formant l'empilement 25 présentent différentes densités d'agglomérats de pigments. Préférentiellement, une couche supérieure recouvrant une couche inférieure de l'empilement 25 présente une densité d'agglomérats de pigments inférieure à la densité d'agglomérats de pigments de la couche inférieure.

[0106] Selon un premier exemple de réalisation de l'invention, on utilise un substrat en laiton, par exemple pour la formation d'un cadran, sur lequel on vient appliquer un revêtement absorbant la lumière selon l'invention.

[0107] Le substrat en laiton présente par exemple une épaisseur de 0,27mm.

[0108] La première couche 21 est appliquée sur le substrat en laiton par trempage à partir d'une première formulation constituée de 2 g de résine polyuréthane (Berlacryl), de 0.5 g de pigments noir de carbone Empepor 1600 et 2.8 g de diluant Berlaflex. On laisse sécher 20 minutes la première couche 21 pour permettre l'évaporation du diluant.

[0109] Les agglomérats de pigments composant la deuxième solution sont préparés préalablement à partir d'une solution d'alcool isopropylique à 5% en organosilane (par exemple Methoxysilane) avec mise en suspension des pigments de taille micrométrique et des pigments de taille nanométrique. La solution est séchée et la poudre d'agglomérats formés récupérée.

[0110] La deuxième couche 22 du revêtement 20 est appliquée sur la première couche 21 par trempage à partir d'une deuxième formulation constituée de 2 g de résine polyuréthane (Berlacryl), de 0,3 g de poudre d'agglomérats et 2.8 g de diluant Berlaflex. On laisse sécher 20 minutes la deuxième couche 22 pour permettre l'évaporation du diluant.

[0111] Avec un tel revêtement, on obtient un cadran en laiton avec un revêtement de surface noir présentant une composante de clarté L^* de 16.

Revendications

1. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), tel qu'un composant horloger, ledit procédé de dépôt (100) étant **caractérisé en ce qu'il** comporte :

- une première étape (110) de fourniture d'un substrat (1) ;
- une deuxième étape (120) de dépôt d'une première couche (21) recouvrant au moins une portion du substrat (1) par l'application d'une première formulation comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique, la première couche étant formée par évaporation dudit solvant ;
- une troisième étape (130) de dépôt d'une deuxième couche (22) recouvrant au moins partiellement la première couche (21), par l'application d'une deuxième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments dispersés dans le liant et un agent de couplage, les agglomérats étant composés

par un mélange de pigments avec des granulométries différentes, la deuxième couche étant formée par évaporation dudit solvant.

2. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la deuxième formulation comporte des agglomérats composés par le mélange de pigments dont la taille moyenne est de dimension nanométrique et de pigments dont la taille moyenne est de dimension micrométrique. 5
3. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de couplage de la deuxième formulation est un silane. 10
4. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les agglomérats de pigments de la deuxième formulation sont constitués d'un pigment central de dimension micrométrique sur lequel est greffé chimiquement en périphérie une pluralité de pigments de dimensions nanométriques. 15
5. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la deuxième formulation comporte entre 4 et 8% en masse d'agglomérats de pigments. 20
6. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première formulation comporte des pigments dont la taille moyenne est inférieure à 100 nm. 25
7. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première formulation comporte entre 5 et 10% en masse de pigments. 30
8. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche et la deuxième couche sont appliquées par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou par tampon- 35

graphie de la formation correspondante.

9. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant de la première formulation et/ou de la deuxième formulation est un polymère. 40
10. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant de la première formulation et/ou de la deuxième formulation est un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane. 45
11. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première formulation et la deuxième formation sont des encres colorées. 50
12. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les pigments de la première formulation et/ou les pigments des agglomérats de la deuxième formulation sont du noir de carbone. 55
13. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le procédé comporte une quatrième étape (140) de dépôt d'une troisième couche recouvrant au moins partiellement la deuxième couche (22), par l'application d'une troisième formulation comportant un liant, un solvant, des agglomérats de pigments dispersés dans le liant et un agent de couplage, les agglomérats étant composés par un mélange de pigments avec des granulométries différentes, la proportion en masse d'agglomérats dans la troisième formulation étant inférieure à la proportion en masse d'agglomérats dans la deuxième formulation, ladite troisième couche étant formée par évaporation dudit solvant.
14. Procédé de dépôt (100) sur un substrat (1) d'un revêtement (20) absorbant la lumière visible pour la formation d'un article (10), selon la revendication précédente **caractérisé en ce que** la taille moyenne des pigments formant les agglomérats de la troisième formulation est identique à la taille moyenne des pigments formant les agglomérats de la deuxième formulation.

15. Article (10) **caractérisé en ce qu'il** comporte un substrat (1) et un revêtement (20) absorbant la lumière visible déposée par le procédé de dépôt (100) selon l'une des revendications 1 à 14.
16. Article (10) selon la revendication précédente **caractérisé en ce que** l'article (20) est un composant horloger.
17. Pièce d'horlogerie (200) comportant un composant horloger (10) selon la revendication 16.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

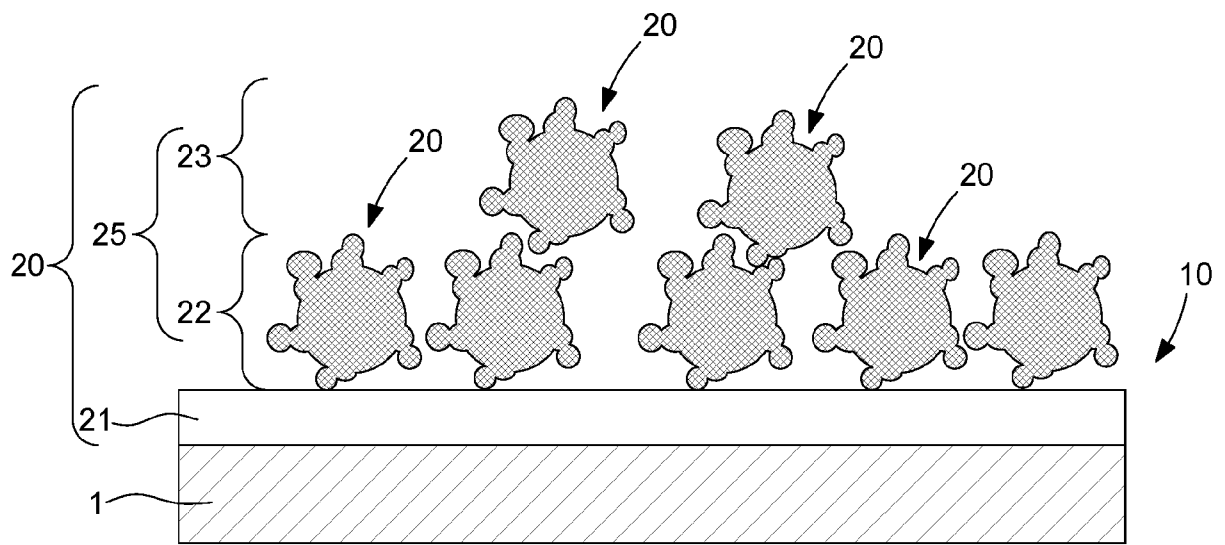


Fig. 2

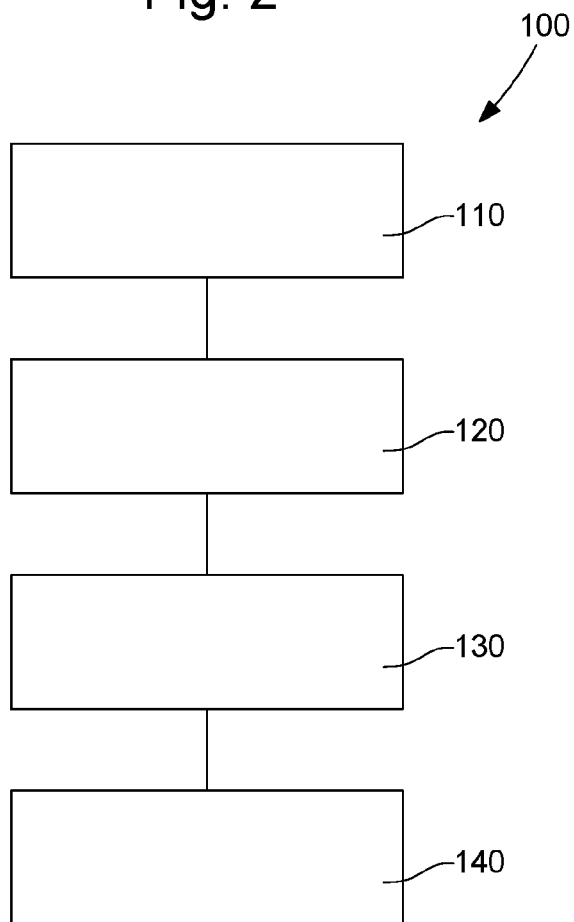
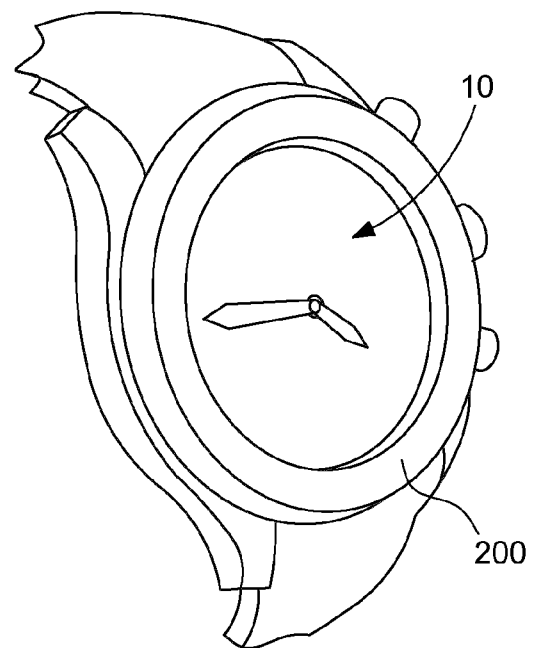


Fig. 3





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 21 8857

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2002/056641 A1 (DECEMBER TIMOTHY S [US]) 16 mai 2002 (2002-05-16) * alinéa [0160]; revendications 1, 10 *	1-17	INV. B05D5/06 B05D7/00
X	EP 2 409 782 A1 (TOYO ALUMINIUM KK [JP]) 25 janvier 2012 (2012-01-25) * alinéas [0124], [0127], [0128], [0131]; revendication 1 *	1-17	
A	WO 2016/069772 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 6 mai 2016 (2016-05-06) * alinéas [0074], [0078]; revendication 1; exemples 3, 7 *	1,15	
A	"S E L E C T I O N G U I D E CARBON BLACKS CARBON BLACKS FOR COATINGS Material Category Product Performance Requirements Lead Applications Carbon Black Products Jetness Required Milling Equipment Additional Information Horizontal Mill Vertical Mill Sand Mill High Speed Disperser HIGH COLOR BLACKS MUL", 1 février 2015 (2015-02-01), XP055204767, Extrait de l'Internet: URL: http://www.cabotcorp.com/~media/files/guides/specialty-carbon-blacks/selection-guide-specialty-carbon-blacks-for-coatings.pdf [extrait le 2015-07-27] * le document en entier *	1,15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) B05D C09C C09D
A	WO 2007/141271 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]; BURI MATTHIAS [CH] ET AL.) 13 décembre 2007 (2007-12-13) * revendication 1; exemples *	1-15	

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

1

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye	13 mai 2024	Slembrouck, Igor
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 (F04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 21 8857

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	WO 2008/079650 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 3 juillet 2008 (2008-07-03) * revendications 1,3,5,6; exemples * -----	1-15	
A	WO 93/15152 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 5 août 1993 (1993-08-05) * page 9, ligne 31 - ligne 35; revendications 1, 4; figure 1; exemples * -----	1,15	
A	DE 100 49 803 A1 (BAYER AG [DE]) 18 avril 2002 (2002-04-18) * alinéas [0009], [0011]; revendication 1; exemples * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		13 mai 2024	Slembrouck, Igor
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

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

EP 23 21 8857

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.

13-05-2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002056641 A1	16-05-2002	AU 2002332772 A1	17-06-2003
		US 2002056641 A1	16-05-2002
		WO 03048428 A2	12-06-2003
EP 2409782 A1	25-01-2012	CN 102355957 A	15-02-2012
		EP 2409782 A1	25-01-2012
		JP 5805921 B2	10-11-2015
		JP 2010214292 A	30-09-2010
		US 2012009416 A1	12-01-2012
		WO 2010106890 A1	23-09-2010
WO 2016069772 A1	06-05-2016	CA 2965984 A1	06-05-2016
		CN 107001818 A	01-08-2017
		EP 3212717 A1	06-09-2017
		EP 4357422 A2	24-04-2024
		KR 20170076738 A	04-07-2017
		RU 2017118256 A	30-11-2018
		WO 2016069772 A1	06-05-2016
WO 2007141271 A1	13-12-2007	AR 061138 A1	06-08-2008
		AT E550389 T1	15-04-2012
		AU 2007255381 A1	13-12-2007
		BR PI0712150 A2	22-02-2012
		CA 2653073 A1	13-12-2007
		CL 2007001613 A1	18-04-2008
		DK 2038350 T3	09-07-2012
		EA 200900002 A1	30-06-2009
		EP 2038350 A1	25-03-2009
		ES 2384581 T3	09-07-2012
		HR P20090290 A2	31-08-2009
		JP 5379681 B2	25-12-2013
		JP 2009540036 A	19-11-2009
		KR 20090023598 A	05-03-2009
		NO 341095 B1	21-08-2017
		NZ 572664 A	27-08-2010
		PL 2038350 T3	28-09-2012
		PT 2038350 E	27-06-2012
		RS 20090204 A	30-06-2010
		SI 2038350 T1	31-07-2012
		TW 200806742 A	01-02-2008
		US 2009169894 A1	02-07-2009
		WO 2007141271 A1	13-12-2007
WO 2008079650 A1	03-07-2008	CN 101573176 A	04-11-2009
		EP 2104554 A1	30-09-2009
		JP 5453106 B2	26-03-2014

EPO FORM P0480

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

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

EP 23 21 8857

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.

13-05-2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		JP 2010513047 A	30-04-2010
		KR 20090104051 A	05-10-2009
		TW 200843844 A	16-11-2008
		US 2008166558 A1	10-07-2008
		US 2010041537 A1	18-02-2010
		US 2012121666 A1	17-05-2012
		WO 2008079650 A1	03-07-2008

WO 9315152	A1 05-08-1993	AU 662966 B2	21-09-1995
		CA 2125573 A1	05-08-1993
		EP 0625174 A1	23-11-1994
		JP H07503742 A	20-04-1995
		US 5269840 A	14-12-1993
		WO 9315152 A1	05-08-1993

DE 10049803	A1 18-04-2002	AU 8992701 A	22-04-2002
		CN 1468289 A	14-01-2004
		DE 10049803 A1	18-04-2002
		EP 1326928 A1	16-07-2003
		HK 1061041 A1	03-09-2004
		JP 2004511612 A	15-04-2004
		KR 20030041154 A	23-05-2003
		TW I316952 B	11-11-2009
		US 2002071948 A1	13-06-2002
		WO 0231060 A1	18-04-2002

EPO FORM P0480

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