

(19)



(11)

EP 4 575 658 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

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

(21) Numéro de dépôt: **23218854.0**

(22) Date de dépôt: **20.12.2023**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

G04B 5/16 (2006.01) **B05D 1/12** (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) **B05D 7/00** (2006.01)
G04B 19/04 (2006.01) **G04B 19/12** (2006.01)
G04B 29/02 (2006.01) **G04B 45/00** (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

G04B 5/16; G04B 19/042; G04B 19/12;
G04B 29/027; G04B 45/0007; G04B 45/0015;
B05D 5/06; B05D 7/58

(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**

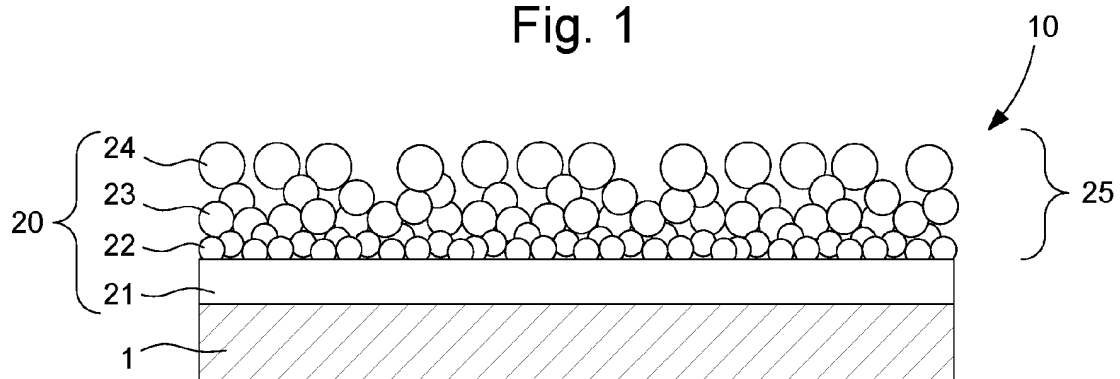
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)

(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 sous-couche (21) recouvrant au moins une portion du substrat (1) par l'application d'un premier mélange liquide comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne (d90) est de dimension nanométrique, la

sous-couche (21) étant formée par évaporation dudit solvant ; une troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) d'une pluralité de couches (22, 23, 24) avec des granulométries différentes entre chaque couche (n) de l'empilement (25) par l'application successive d'une pluralité de mélanges liquides comportant un liant, un solvant et des pigments avec des granulométries différentes ; chaque couche de l'empilement (25) étant formée par évaporation du solvant et chaque couche (n) recouvrant au moins partiellement une couche précédente (n-1).

Fig. 1



EP 4 575 658 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 de 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 peut 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 absorbant la lumière visible, permettant leur utilisation sur des articles qui peuvent être manipulés, comme 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] 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 sous-couche recouvrant au moins une portion du substrat par l'application d'un premier mélange liquide comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) est de dimension nanométrique, la sous-couche étant formée par évaporation dudit solvant ;
- une troisième étape de dépôt d'un empilement d'une pluralité de couches avec des granulométries différentes entre chaque couche (n) de l'empilement par l'application successive d'une pluralité de mélanges liquides comportant un liant, un solvant et des pigments avec des granulométries différentes ; chaque couche de l'empilement étant formée par évaporation du solvant et chaque couche (n) recouvrant au moins partiellement une couche précédente (n-1).

[0012] 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.

[0013] Préférentiellement, le premier mélange liquide formant la sous-couche du revêtement comporte entre 5 et 10% en masse de pigments.

[0014] Préférentiellement, la troisième étape de dépôt d'un empilement d'une pluralité de couches est réalisée par l'application successive d'une pluralité de mélanges liquides, chaque mélange liquide pour la formation de la pluralité de couches de l'empilement comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) augmente entre chaque dépôt successif des couches formant l'empilement.

[0015] Préférentiellement, chaque couche (n) de la pluralité de couches de l'empilement présente des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) correspond à $n \cdot k / 10$ μm , où k est un facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d_{90}) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement.

[0016] Préférentiellement, la troisième étape de dépôt d'un empilement d'une pluralité de couches est réalisée par l'application successive d'une pluralité de mélanges

liquides, chaque mélange liquide pour la formation de la pluralité de couches de l'empilement comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne (d90) augmente entre chaque dépôt successif de couches de l'empilement, et dont la proportion en masse de pigments dans chaque mélange liquide diminue à mesure que la taille moyenne (d90) des pigments augmente.

[0017] Préférentiellement, la pluralité de mélanges liquides pour la formation de la pluralité de couches de l'empilement comporte entre 0.5 et 10% en masse de pigments.

[0018] Préférentiellement, la troisième étape de dépôt d'un empilement comporte une première sous-étape de dépôt d'une première couche d'empilement à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 10% en masse de pigments dans le mélange, les pigments présentant une taille moyenne (d90) correspondant à $k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement.

[0019] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la première couche de l'empilement comporte entre 4 et 10% en masse de pigments, préférentiellement entre 4 et 8% en masse de pigments.

[0020] Préférentiellement, la troisième étape de dépôt d'un empilement comporte une deuxième sous-étape de dépôt d'une deuxième couche d'empilement à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 10% en masse de pigments dans le mélange, les pigments présentant une taille moyenne (d90) correspondant à $2k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement.

[0021] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la deuxième couche de l'empilement comporte entre 1 et 4% en masse de pigments.

[0022] Préférentiellement, la troisième étape de dépôt d'un empilement comporte une troisième sous-étape de dépôt d'une troisième couche d'empilement à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 10% en masse de pigments dans le mélange, les pigments présentant une taille moyenne (d90) correspondant à $3k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement.

[0023] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la troisième couche de l'empilement comporte entre 0.5 et 4% en masse de pigments, préférentiellement entre 0.5 et 1% en masse de pigments.

[0024] Préférentiellement, la sous-couche et/ou la pluralité de couches de l'empilement sont déposées par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie.

[0025] Préférentiellement, le premier mélange liquide formant la sous-couche du revêtement et/ou la pluralité de mélanges liquides formant la pluralité de couches de l'empilement sont composés d'un liant, d'un solvant, de pigments, optionnellement d'un agent matifiant, de billes

de verre et/ou d'un agent dispersant.

[0026] Préférentiellement, le liant est un polymère.

[0027] Préférentiellement, le liant est un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0028] Préférentiellement, le premier mélange liquide formant la sous-couche du revêtement et/ou la pluralité de mélanges liquides formant la pluralité de couches de l'empilement sont des encres colorées.

[0029] L'invention concerne également un article comportant un substrat et un revêtement appliqué par le procédé selon l'invention.

[0030] Un tel article présente donc un revêtement de surface absorbant la lumière avec une composante de clarté L^* est inférieure à 20.

[0031] Préférentiellement, l'article est un composant horloger.

[0032] L'invention a également pour objet une pièce d'horlogerie comportant un tel composant horloger.

20 Brève description des figures

[0033] 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

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] Dans la présente demande, la taille moyenne des particules et des pigments est caractérisée par rapport à la valeur d90 d'une distribution granulométrique.

[0037] 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 absorbant la lumière visible recouvrant au moins une portion du substrat 1 au moyen du procédé de dépôt 100 selon l'invention. Un tel revêtement 20 absorbant la lumière selon l'invention forme une structure multicouche composée de pigments avec une granulométrie variable entre les couches, préférentiellement croissante avec l'augmentation du nombre de couches.

[0038] Préférentiellement, la densité des pigments entre les différentes couches du revêtement 20 est également variable, préférentiellement décroissante avec l'augmentation du nombre de couches.

[0039] 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'habillage 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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 avec divers substrats. 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.

[0043] La structure multicouche particulière du revêtement 20 absorbant la lumière selon l'invention 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 créée par les différences de granulométrie des pigments qui composent le revêtement jusqu'à la piéger, de manière à obtenir une absorption maximale de la lumière.

[0044] Le revêtement 20 comporte une sous-couche 21 formant une couche de fond, configurée pour recouvrir le substrat 1, au moins sur une portion du substrat 1.

[0045] Préférentiellement, la sous-couche 21 recouvre

totalement au moins une surface du substrat 1.

[0046] La sous-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 sous-couche 21 présente par exemple une épaisseur égale ou supérieure à 1 μm et inférieure à 20 μm , et plus préférentiellement une épaisseur comprise entre 5 μm et 10 μm .

[0047] Préférentiellement, la sous-couche 21 est formée par le dépôt sur le substrat 1 d'un premier mélange liquide comportant un liant, des pigments, et un solvant.

[0048] Par exemple, la sous-couche 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 de 5 à 10% de pigments.

[0049] Par exemple, la sous-couche est formée par le dépôt d'un premier mélange liquide constitué, en masse, de 30% de liant acrylique, de 60% de solvants et de 10% de pigments noir de carbone Emperor® 1600.

[0050] Optionnellement, le premier mélange liquide peut comporter également un agent matifiant, par exemple une nanosilice, pour accentuer davantage l'intensité du revêtement 20.

[0051] Optionnellement, le premier mélange liquide peut comporter également un agent dispersant facilitant la mise en suspension des pigments dans le mélange liquide.

[0052] Préférentiellement, le liant du premier mélange liquide formant la sous-couche 21 est un polymère, par exemple un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0053] Par exemple, le premier mélange liquide est une encre colorée.

[0054] Par exemple, le premier mélange liquide est une encre noire présentant des pigments de noir de carbone.

[0055] Le premier mélange liquide est par exemple appliqué par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tamponographie sur le substrat 1.

[0056] Une fois le mélange liquide appliqué sur le substrat 1, le solvant s'évapore, le liant se rétracte autour des pigments créant ainsi la sous-couche 21 du revêtement 20.

[0057] Préférentiellement, les pigments de la sous-couche 21 présentent une taille moyenne (d90) de dimension nanométrique, par exemple comprise entre 20 et 120 nm, préférentiellement inférieure à 100 nm. Ainsi, la sous-couche 21 est une couche homogène et de faible rugosité.

[0058] La sous-couche 21 est recouverte par un empilement 25 de plusieurs couches 22, 23, 24 superposées les unes aux autres, chaque couche de l'empilement 25 présentant des pigments dont la taille moyenne (d90) est différente de la taille moyenne des pigments de la couche qu'elle recouvre.

[0059] Préférentiellement, l'empilement 25 présente des pigments répartis selon une taille moyenne (d90)

croissante en allant du substrat vers la surface du revêtement 20. Ainsi, chaque couche de l'empilement 25 présente des pigments avec une taille moyenne (d90) supérieure à la taille moyenne des pigments de la couche qu'elle recouvre.

[0060] Préférentiellement, chaque couche n de l'empilement 25 présente des pigments dont la taille moyenne (d90) équivaut à $n \cdot k/10 \mu\text{m}$, où k est un facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de la couche (n-1) précédemment déposée et la taille moyenne (d90) des pigments de la couche (n) à déposer, c'est-à-dire entre deux couches consécutives de l'empilement 25.

[0061] Préférentiellement le facteur d'homothétie est compris entre 5 et 1000.

[0062] Dans l'exemple de réalisation représenté à la figure 1, l'empilement 25 comporte trois couches 22, 23, 24 déposées successivement. Bien entendu, l'empilement 25 peut comporter au minimum deux couches successives ou plus de trois couches successives pour former la structure particulière de l'empilement 25 recouvrant la sous-couche 21.

[0063] La première couche 22 de l'empilement 25 comporte des pigments dont la taille moyenne (d90) est supérieure à la taille moyenne des pigments de la sous-couche 21, par exemple de taille micrométrique et inférieure à $20 \mu\text{m}$, préférentiellement de l'ordre de $15 \mu\text{m}$.

[0064] La deuxième couche 23 de l'empilement 25 recouvrant au moins partiellement la première couche 22 de l'empilement 25 comporte des pigments dont la taille moyenne (d90) est par exemple de l'ordre de $80 \mu\text{m}$. La troisième couche 24 de l'empilement 25 recouvrant au moins partiellement la deuxième couche 23 de l'empilement 25 comporte des pigments dont la taille moyenne (d90) est par exemple de l'ordre de $250 \mu\text{m}$.

[0065] Chaque couche 22, 23, 24 est formée respectivement par dépôt successif d'un mélange liquide comportant un liant, des pigments, et un solvant, la taille moyenne (d90) des pigments des différents mélanges liquides variant selon le rapport mentionné précédemment pour former les différentes couches avec une granulométrie croissante, de sorte à augmenter la rugosité de chaque couche déposée par rapport à la couche précédente.

[0066] Après application de chaque mélange par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie, le solvant s'évapore pour permettre une polymérisation et une rétraction du liant autour des pigments formant ainsi une couche solide recouvrant au moins partiellement la couche précédente ou la sous-couche 21, la nouvelle couche présentant une rugosité supérieure à la couche précédente.

[0067] Préférentiellement, le liant, la nature des pigments, et le solvant utilisés pour la formation des mélanges liquides en vue du dépôt des différentes couches 22, 23, 24 de l'empilement 25 sont identiques.

[0068] Optionnellement, les mélanges liquides pour former l'empilement 25 peuvent comporter un agent matifiant, par exemple une nanosilice, pour accentuer davantage l'intensité de l'empilement 25 et plus généralement du revêtement 20.

[0069] Optionnellement, les mélanges liquides pour former l'empilement 25 peuvent comporter un agent dispersant facilitant la mise en suspension des pigments dans le premier mélange liquide.

[0070] Optionnellement, les mélanges liquides pour former l'empilement 25 peuvent comporter des billes de verre pour augmenter davantage la rugosité de l'empilement. Préférentiellement, les billes de verre sont utilisées dans la dernière couche de l'empilement 25.

[0071] Préférentiellement, le liant des mélanges liquides formant l'empilement 25 est un polymère, par exemple un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.

[0072] Par exemple, les mélanges liquides formant l'empilement 25 sont des encres colorées.

[0073] Préférentiellement, le liant et le solvant utilisés pour la formation des couches de l'empilement 25 sont identiques à ceux utilisés pour la réalisation de la sous-couche 21. Les pigments utilisés pour la formation des couches de l'empilement 25 peuvent être de nature identique ou différente des pigments utilisés pour la réalisation de la sous-couche 21.

[0074] Préférentiellement, la proportion des pigments dans les mélanges liquides formant les différentes couches 22, 23, 24 de l'empilement 25 est comprise entre 0.5% et 10% en masse. Préférentiellement, la proportion des pigments dans le mélange liquide est plus élevée lorsque la taille moyenne (d90) des pigments est plus faible. Ainsi, la densité des pigments dans les couches 22, 23, 24 de l'empilement 25 est de plus en plus faible à mesure que la taille moyenne (d90) des pigments augmente.

[0075] Par exemple, la première couche 22 de l'empilement 25 est réalisée à partir d'un mélange liquide comportant entre 4 et 10% en masse de pigments, préférentiellement entre 4 et 8% en masse de pigments.

[0076] Par exemple, la deuxième couche 23 de l'empilement 25 est réalisée à partir d'un mélange liquide comportant entre 1 et 4% en masse de pigments.

[0077] Par exemple, la troisième couche 24 de l'empilement 25 est réalisée à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 4% en masse de pigments, préférentiellement entre 0.5 et 1% en masse.

[0078] 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.

[0079] Le procédé de dépôt 100 selon l'invention comporte une première étape 110 de fourniture d'un substrat 1.

[0080] Le procédé de dépôt 100 selon l'invention comporte une deuxième étape 120 de dépôt d'une sous-couche 21, ou couche de fond, recouvrant au moins une portion du substrat 1. Cette deuxième étape 120 de

dépôt est réalisée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie d'un premier mélange liquide 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.

[0081] Cette étape 120 de dépôt d'une sous-couche 21 comporte une sous étape d'évaporation du solvant du mélange liquide appliqué sur le substrat 1 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la sous-couche 21 du revêtement 20.

[0082] Le procédé de dépôt 100 comporte également une troisième étape 130 de dépôt d'un empilement 25 d'une pluralité de couches superposées 22, 23, 24 avec des granulométries différentes entre chaque couche de l'empilement 25.

[0083] Cette troisième étape 130 comporte une première sous-étape 131 de dépôt d'une première couche 22 de l'empilement 25 à partir d'un mélange liquide comportant un liant, un solvant et entre 0.5 et 10% en masse de pigments d'une taille moyenne (d90) supérieure à 100 nm et équivalent à $k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement 25.

[0084] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la première couche 22 comporte entre 4 et 10% en masse de pigments.

[0085] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la première couche 22 comporte entre 4 et 8% en masse de pigments.

[0086] Cette première sous-étape 131 est réalisée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie.

[0087] Cette première sous-étape 131 comporte une étape d'évaporation du solvant du mélange liquide appliquée sur la sous-couche 21 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la première couche 22 du revêtement 20, superposée à la sous-couche 21.

[0088] La troisième étape 130 comporte une deuxième sous-étape 132 de dépôt d'une deuxième couche 23 de l'empilement 25 à partir d'un mélange liquide comportant un liant, un solvant et entre 0.5 et 10% en masse de pigments d'une taille moyenne (d90) équivalent à $2 k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de la première couche 22 et la taille moyenne (d90) des pigments de la deuxième couche 23.

[0089] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la deuxième couche 23 comporte entre 1 et 4% en masse de pigments.

[0090] Cette deuxième sous-étape 132 est réalisée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie.

[0091] Cette deuxième sous-étape 132 comporte une étape d'évaporation du solvant du mélange liquide appliquée sur la première couche 22 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la deuxième

couche 23 du revêtement 20, superposée à la première couche 22.

[0092] La troisième étape 130 comporte une troisième sous-étape 133 de dépôt d'une troisième couche 24 de l'empilement 25 à partir d'un mélange liquide comportant un liant, un solvant et entre 0.5 et 10% en masse de pigments d'une taille moyenne (d90) équivalent à $3 k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de la deuxième couche 23 et la taille moyenne (d90) des pigments de la troisième couche 24.

[0093] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la troisième couche 24 comporte entre 0.5 et 4% en masse de pigments.

[0094] Préférentiellement, le mélange liquide pour le dépôt de la troisième couche 24 comporte entre 0.5 et 1% en masse de pigments.

[0095] Cette troisième sous-étape 133 est réalisée par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie.

[0096] Cette troisième sous-étape 133 comporte une étape d'évaporation du solvant du mélange liquide appliquée sur la deuxième couche 22 de sorte que le liant se rétracte autour des pigments pour former la troisième couche 24 du revêtement 20, superposée à la deuxième couche 23.

[0097] Bien entendu, le procédé de dépôt 100 peut comprendre d'autres sous-étapes de dépôt de couches supplémentaires en fonction de nombre de couches désirées dans l'empilement 25 du revêtement 20.

[0098] 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.

[0099] Le substrat en laiton présente par exemple une épaisseur de 0,27mm.

[0100] La sous-couche 21 est appliquée sur le substrat en laiton par trempage à partir d'un premier mélange liquide constitué de 2 g de résine polyuréthane (Berlacryl), de 0.5 g de pigments noir de carbone Emperor 1600 et 2.8 g de diluant Berlaflex. On laisse sécher la couche 20 minutes pour permettre l'évaporation du diluant.

[0101] La première couche 22 de l'empilement 25 est appliquée sur la sous-couche 21 par trempage à partir d'un deuxième mélange liquide constitué de 2 g de résine polyuréthane (Berlacryl), de 0,3 g de pigments Living Ink et 3,5 g de diluant Berlaflex. On laisse sécher la couche 20 minutes pour permettre l'évaporation du diluant.

[0102] La deuxième couche 23 de l'empilement 25 est appliquée sur la première couche 22 par trempage à partir d'un troisième mélange liquide constitué de 2 g de résine polyuréthane (Berlacryl), de 0,2 g de pigments Norit A ultra E153 et 4 g de diluant Berlaflex. On laisse sécher la couche 20 minutes pour permettre l'évaporation du diluant.

[0103] La troisième couche 24 de l'empilement 25 est appliquée sur la deuxième couche 23 par trempage à

partir d'un quatrième mélange liquide constitué de 2 g de résine polyuréthane (Berlacryl), de 0,2 g de pigments carbone Norit SX super E153, de 1,5 g de billes de verre 90-150 μm et 4 g de diluant Berlaflex. On laisse sécher la couche 20 minutes pour permettre l'évaporation du diluant.

[0104] Avec un tel revêtement, on obtient un cadran en laiton avec un revêtement de surface noir présentant une composante de clarté L^* de 15,9.

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 sous-couche (21) recouvrant au moins une portion du substrat (1) par l'application d'un premier mélange liquide comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) est de dimension nanométrique, la sous-couche (21) étant formée par évaporation dudit solvant ;
- une troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) d'une pluralité de couches (22, 23, 24) avec des granulométries différentes entre chaque couche (n) de l'empilement (25) par l'application successive d'une pluralité de mélanges liquides comportant un liant, un solvant et des pigments avec des granulométries différentes ; chaque couche de l'empilement (25) étant formée par évaporation du solvant et chaque couche (n) recouvrant au moins partiellement une couche précédente (n-1).

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** le premier mélange liquide formant la sous-couche (21) du revêtement (20) comporte entre 5 et 10% en masse de pigments.

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** la troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) d'une pluralité de couches (22, 23, 24) est réalisée par l'application successive d'une pluralité de mélanges liquides, chaque mélange liquide pour la formation de la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) comportant un liant, un solvant et

des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) augmente entre chaque dépôt successif des couches formant l'empilement (25).

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** chaque couche (n) de la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) présente des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) correspond à $n \cdot k / 10 \mu\text{m}$, où k est un facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d_{90}) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement (25).

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 troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) d'une pluralité de couches (22, 23, 24) est réalisée par l'application successive d'une pluralité de mélanges liquides, chaque mélange liquide pour la formation de la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) comportant un liant, un solvant et des pigments dont la taille moyenne (d_{90}) augmente entre chaque dépôt successif de couches de l'empilement (25), et dont la proportion en masse de pigments dans chaque mélange liquide diminue à mesure que la taille moyenne (d_{90}) des pigments augmente.

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 la revendication précédente **caractérisé en ce que** la pluralité de mélanges liquides pour la formation de la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) comporte entre 0.5 et 10% en masse de pigments.

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 troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) comporte une première sous-étape (131) de dépôt d'une première couche (22) d'empilement (25) à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 10% en masse de pigments dans le mélange, les pigments présentant une taille moyenne (d_{90}) correspondant à $k / 10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d_{90}) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement (25).

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 la revendication précédente **caractérisé en ce que** le mélange li-

guide pour le dépôt de la première couche (22) de l'empilement (25) comporte entre 4 et 10% en masse de pigments.

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** la troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) comporte une deuxième sous-étape (132) de dépôt d'une deuxième couche (22) d'empilement (25) à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 10% en masse de pigments dans le mélange, les pigments présentant une taille moyenne (d90) correspondant à $2k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement (25). 5 10
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 la revendication précédente **caractérisé en ce que** le mélange liquide pour le dépôt de la deuxième couche (23) de l'empilement (25) comporte entre 1 et 4% en masse de pigments. 20 25
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 troisième étape (130) de dépôt d'un empilement (25) comporte une troisième sous-étape (133) de dépôt d'une troisième couche (22) d'empilement (25) à partir d'un mélange liquide comportant entre 0.5 et 10% en masse de pigments dans le mélange, les pigments présentant une taille moyenne (d90) correspondant à $3k/10 \mu\text{m}$, avec k le facteur d'homothétie entre la taille moyenne (d90) des pigments de deux couches consécutives de l'empilement (25). 30 35 40
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 la revendication précédente **caractérisé en ce que** le mélange liquide pour le dépôt de la troisième couche (24) de l'empilement (25) comporte entre 0.5 et 4% en masse de pigments. 45
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** la sous-couche (21) et/ou la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) sont déposées par pulvérisation, par sprayage, par trempage, par sérigraphie, par impression ou encore par tampographie. 50 55
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 l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le premier mélange liquide formant la sous-couche (21) du revêtement (20) et/ou la pluralité de mélanges liquides formant la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) sont composés d'un liant, d'un solvant, de pigments, optionnellement d'un agent matifiant, de billes de verre et/ou d'un agent dispersant.
15. 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** le liant est un polymère.
16. 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** le liant est un acrylique, un polymère époxyde ou encore un polyuréthane.
17. 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 premier mélange liquide formant la sous-couche (21) du revêtement (20) et/ou la pluralité de mélanges liquides formant la pluralité de couches (22, 23, 24) de l'empilement (25) sont des encres colorées.
18. Article (10) **caractérisé en ce qu'il** comporte un substrat (1) et un revêtement (20) absorbant la lumière déposée par le procédé de dépôt selon l'une des revendications 1 à 17, le revêtement (20) présentant une composante de clarté L^* inférieure à 20.
19. Article (10) selon la revendication précédente **caractérisé en ce que** l'article (20) est un composant horloger.
20. Pièce d'horlogerie (200) comportant un composant horloger (10) selon la revendication 19.

Fig. 1

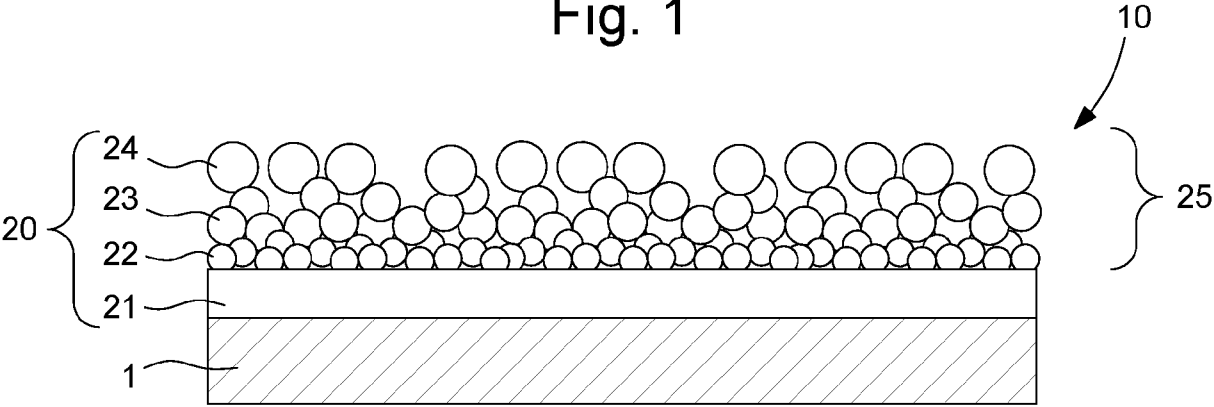


Fig. 2

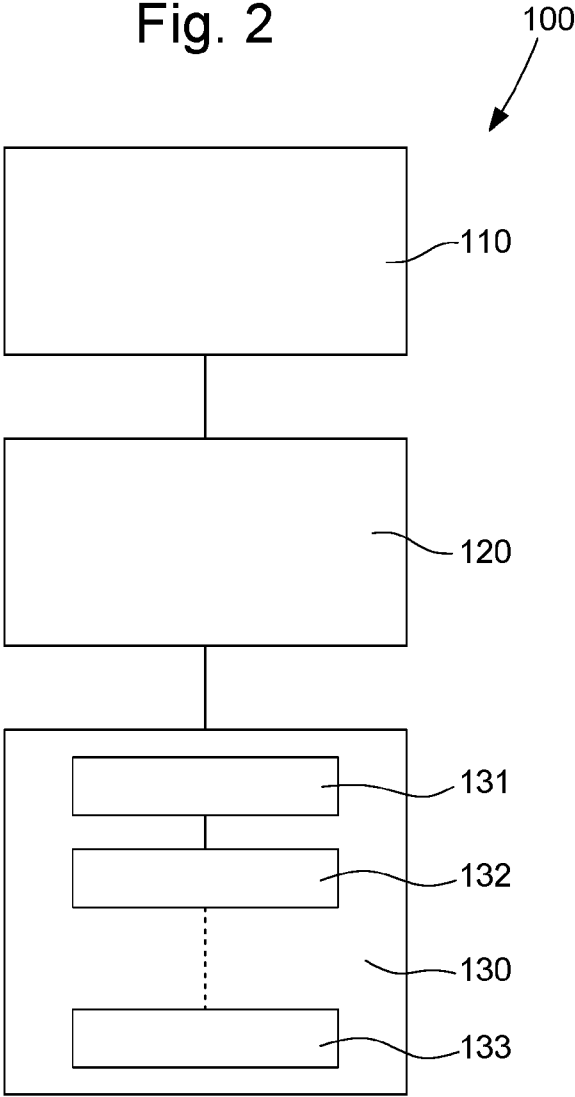
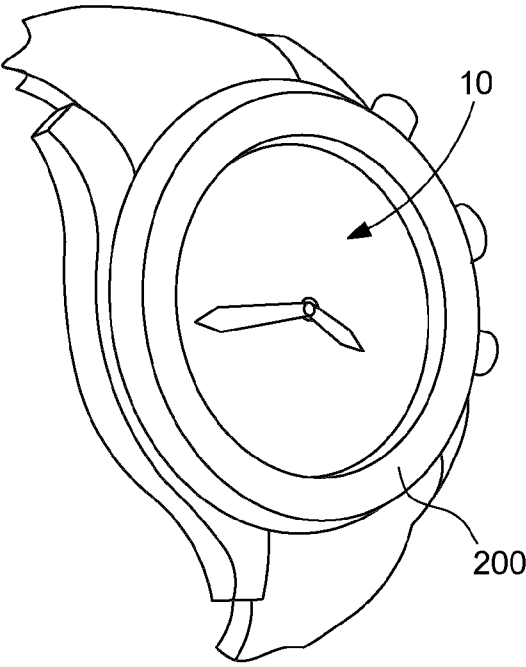


Fig. 3





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 21 8854

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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	WO 2023/076796 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 4 mai 2023 (2023-05-04)	1,3,5,6, 13-16	INV. G04B5/16
A	* alinéas [0015], [0019], [0028], [0051] *	2,4, 7-12, 17-20	B05D1/12 B05D5/06 B05D7/00 G04B19/04
X	US 2017/203331 A1 (KATO HIDEKAZU [JP] ET AL) 20 juillet 2017 (2017-07-20)	1-3,5,6, 13-17	G04B19/12 G04B29/02
A	* alinéas [0027], [0030], [0037] *	4,7-12, 18-20	G04B45/00
A	EP 3 327 517 A1 (OFFICINE PANERAI AG [CH]) 30 mai 2018 (2018-05-30)	1-20	
A	* alinéas [0032] - [0043] *		
A	US 2022/171103 A1 (BAILAT JULIEN [CH] ET AL) 2 juin 2022 (2022-06-02)	1-20	
A	* alinéas [0039] - [0060] *		
A	EP 3 955 062 A1 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 16 février 2022 (2022-02-16)	1-20	
	* alinéa [0014] *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) G04B C23D B05D
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		18 juin 2024	Cavallin, Alberto
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 23 21 8854

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.

18-06-2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2023076796 A1	04-05-2023	AU 2022379590 A1	16-05-2024
		CA 3231647 A1	04-05-2023
		CN 118019812 A	10-05-2024
		WO 2023076796 A1	04-05-2023

US 2017203331 A1	20-07-2017	CN 107073880 A	18-08-2017
		DE 112015003861 T5	18-05-2017
		JP 6156336 B2	05-07-2017
		JP 2016097593 A	30-05-2016
		RU 2664066 C1	14-08-2018
		US 2017203331 A1	20-07-2017
		WO 2016079932 A1	26-05-2016

EP 3327517 A1	30-05-2018	AUCUN	

US 2022171103 A1	02-06-2022	CN 113711137 A	26-11-2021
		EP 3928165 A1	29-12-2021
		JP 7430196 B2	09-02-2024
		JP 2022521592 A	11-04-2022
		JP 2023171787 A	05-12-2023
		KR 20210130758 A	01-11-2021
		US 2022171103 A1	02-06-2022
		WO 2020169786 A1	27-08-2020

EP 3955062 A1	16-02-2022	CN 116034320 A	28-04-2023
		EP 3955062 A1	16-02-2022
		EP 4196853 A1	21-06-2023
		JP 2023538281 A	07-09-2023
		US 2023287573 A1	14-09-2023
		WO 2022033741 A1	17-02-2022

EPO FORM P0460

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