

(19)



(11)

EP 3 763 842 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

13.01.2021 Bulletin 2021/02

(51) Int Cl.:

C22C 5/02 (2006.01)

A44C 27/00 (2006.01)

B22F 3/06 (2006.01)

C22C 32/00 (2006.01)

C22C 47/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19185638.4**

(22) Date de dépôt: **11.07.2019**

(84) Etats contractants désignés:

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

Etats d'extension désignés:

BA ME

Etats de validation désignés:

KH MA MD TN

(72) Inventeurs:

- **CHABART, Mickael**
2300 La Chaux De Fonds (CH)
- **LE BRIS, Lucie**
75020 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**

Le Contemporain
50 Chemin de la Bruyère
69574 Dardilly Cedex (FR)

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

(54) **MATERIAU COMPOSITE A BASE D'OR**

(57) La présente invention concerne une composition composite et son utilisation dans le domaine de l'horlogerie, la bijouterie ou la joaillerie. Cette composition composite comprend, en poids :

- au moins 75,00 % de particules d'or,

- des particules de nitrure de titane,

- une résine époxy,

- des fibres,

les particules d'or ayant une taille supérieure à 600 nm.

EP 3 763 842 A1

Description**DOMAINE DE L'INVENTION**

[0001] La présente invention concerne une composition composite et un matériau composite à base d'or comprenant des charges conductrices, de l'époxy et des fibres.

[0002] Le domaine d'utilisation de la présente invention concerne notamment la fabrication d'articles d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

[0003] Les composites à base de métaux précieux sont couramment utilisés dans les domaines tels que l'horlogerie ou la bijouterie. Les propriétés recherchées peuvent varier mais elles sont généralement esthétiques et mécaniques.

[0004] A titre d'exemple, le document US 4,282,174 décrit un matériau comprenant des particules métalliques et un polymère thermoplastique de type polyéthylène, polystyrène, polyméthyl méthacrylate ou nylon. La présence du polymère thermoplastique permet de diminuer la masse volumique du matériau composite. En outre, ce matériau présente l'avantage de pouvoir être facilement collé.

[0005] Le document EP 2 668 305 divulgue un matériau comprenant des particules métalliques de 3 à 300 nm dispersées dans une résine silicone élastomère. En raison de ses propriétés de brillance et de lustre, ce matériau est utilisé dans la bijouterie notamment.

[0006] Le document EP 1 918 047 décrit la préparation d'un matériau comprenant un métal et un polymère thermoplastique, par passage dans une extrudeuse. Ce traitement permet d'obtenir un matériau homogène ayant des propriétés élastiques.

[0007] Le document WO 2011/035446 décrit un matériau composite comprenant des nanoparticules métalliques de type coeur/coquille et une matrice formée par un polymère chargé en silicate ou en silice. La coquille, ou enrobage, des nanoparticules a pour but d'empêcher la réaction des nanoparticules avec la matrice lors de sa polymérisation. Ce matériau présente des propriétés de dureté et de résistance mécanique.

[0008] Le document WO 2012/119647 décrit un matériau comprenant un métal précieux et une matrice céramique à base de bore. Ce type de matériau présente des avantages, notamment en termes de dureté et de conduction électrique. Cependant, la matrice en céramique reste couteuse et délicate à mettre en oeuvre. En effet, ce matériau est préparé par infiltration du métal à une pression de 10 à 200 bars.

[0009] Afin de remédier aux écueils de l'art antérieur et notamment les difficultés de mise en oeuvre, le Demandeur a mis au point un matériau composite majoritairement à base d'or, relativement léger et ne nécessitant pas de procédé de préparation complexe.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0010] La présente invention concerne un matériau composite comprenant des particules d'or et une matrice polymère époxy. Ce matériau est conducteur électriquement, ce qui le rend adéquat pour un traitement de plaquage et/ou un traitement galvanique en surface.

[0011] La présente invention concerne également la composition composite permettant de préparer ce matériau composite. Cette composition composite comprend, en poids par rapport au poids de la composition composite :

- au moins 75,00 % de particules d'or,
- des particules de nitrure de titane,
- une résine époxy,
- des fibres,

les particules d'or ayant une taille supérieure à 600 nm (> 600 nm).

[0012] De manière avantageuse, la composition composite est constituée de ces quatre types de composants et d'un durcisseur. L'homme du métier saura ajuster les pourcentages en poids des différents constituants pour atteindre 100 %.

[0013] Les particules (notamment Au et TiN) peuvent notamment se présenter sous la forme de paillettes ou de particules tridimensionnelles, par exemple des particules sphériques. La taille des particules correspond à la dimension la plus importante des particules, par exemple le diamètre pour des particules sphériques ou la longueur pour les particules parallélépipédiques ou cylindriques ou ovales.

[0014] De manière générale, la résine époxy durcit par polymérisation de monomères et/ou de pré-polymères et/ou par réticulation. Après durcissement (curing) en présence d'un durcisseur, elle apporte des propriétés de dureté au matériau composite.

[0015] En l'absence de durcisseur, la composition composite se présente sous la forme d'une pâte.

[0016] Sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids de la composition composite, avantageusement par rapport au poids du matériau composite c'est-à-dire de la composition composite constituée des quatre composants ci-dessus (particules d'or, nitrure de titane, résine époxy, fibres) et d'un durcisseur.

[0017] De manière générale, les dimensions (par exemple la taille ou la surface spécifique) des particules peuvent être mesurées selon les techniques conventionnelles utilisées par l'homme du métier, par exemple par granulométrie laser (malvern). Avec un système optique adapté, le facteur de forme peut être déterminé, la densité peut également être déterminée ainsi que la surface spécifique par pycnomètre à gaz ou par BET, technologie basée sur la théorie Brunauer, Emmett et Teller. La morphologie des grains peut être déterminée par MEB (microscopie électronique à balayage) et la composition chimique par EDX (spectrométrie à dispersion d'énergie).

Particules d'or

[0018] Les particules d'or représentent au moins 75 % en poids de la composition composite, avantageusement entre 75 % et 92 %. A titre d'exemple, une composition composite ou un matériau composite comprenant 75 % en poids d'or correspond à un composite à 18 carats. Une composition composite ou un matériau composite comprenant 92 % en poids d'or correspond à un composite à 22 carats.

[0019] Comme déjà indiqué, les pourcentages des constituants sont exprimés, sans distinction, par rapport au poids de la composition composite ou du matériau composite. Toutefois, ils correspondent avantageusement aux pourcentages des constituants dans le matériau composite.

[0020] Les particules d'or correspondent à des particules d'or chimiquement pur soit 24 carats. Elles se présentent avantageusement sous la forme de paillettes (flakes) ou de particules sphériques ou de particules ovales. Elles peuvent notamment être obtenues par réduction chimique d'un sel d'or ou par atomisation.

[0021] Les paillettes d'or correspondent à des particules d'or essentiellement bidimensionnelles.

[0022] De manière avantageuse, les particules d'or présentent une granulométrie micrométrique.

[0023] Les particules d'or, avantageusement les poudres de paillettes d'or, présentent une surface spécifique avantageusement comprise entre 0,22 m²/g et 0,35 m²/g, plus avantageusement entre 0,26 m²/g et 0,28 m²/g.

[0024] Les particules, avantageusement sphériques ou parallélépipédiques ou cylindriques ou ovales, présentent une taille moyenne avantageusement comprise entre 1 µm et 60 µm, plus avantageusement entre 1 µm et 50 µm. Par taille, on désigne la dimension la plus importante des particules, la longueur pour des particules ovales ou le diamètre pour des particules sphériques.

[0025] Les paillettes ont une taille moyenne avantageusement inférieure ou égale à 650 micromètres ($\leq 650 \mu\text{m}$), plus avantageusement entre 1 micromètre et 3 micromètres. Par taille, on désigne la dimension la plus importante des paillettes, par exemple la longueur.

[0026] La distribution de taille des particules d'or est avantageusement relativement étroite. De manière générale, la taille des particules varie de moins de 25 %, avantageusement de moins de 15 %, plus avantageusement de moins de 10 %, par rapport à la taille moyenne des particules. Ces pourcentages correspondent à l'écart de taille maximum entre les plus grandes particules et les plus petites particules d'or de la composition composite.

[0027] A titre d'exemple, les particules d'or de forme sphérique présentent une distribution d50 égale à 21,34 µm et d90 égale à 34,48 µm. De manière avantageuse, 50 %, en poids, des particules sphériques présentent donc une taille inférieure à 21,34 µm alors que 90 %, en poids, des particules sphériques présentent une taille inférieure à 34,48 µm.

[0028] L'utilisation de particules de taille supérieure à 600 nm permet de maintenir les propriétés de conduction (thermique et électrique) de l'or au sein du matériau composite et ce, même lorsque les particules d'or représentent 75,00 % en poids du matériau composite.

[0029] En revanche, l'utilisation de particules ayant une taille inférieure à 600 nm génère une poudre ayant une surface spécifique trop importante, ce qui nécessite l'ajout d'une quantité plus importante de résine pour maintenir une coulabilité permettant la mise en forme de la composition composite. En effet, les particules de taille inférieure à 600 nm ne permettent pas d'obtenir une composition composite contenant au moins 75 % en poids de particules d'or et présentant des propriétés satisfaisantes. Il en résulte des propriétés mécaniques du matériau composite nettement inférieures à celles du matériau composite selon l'invention.

[0030] Les particules d'or ayant une taille supérieure à 600 nm, notamment sous la forme de paillettes d'or, présentent l'avantage de permettre la percolation des particules d'or et donc la conduction électrique. Ceci est notamment dû au facteur de forme des particules qui, lorsqu'il augmente, engendre la diminution du seuil de percolation et donc une diminution de la quantité de particules nécessaire. Ce phénomène est encore plus présent lorsque les particules d'or sont sous la forme de paillettes, en raison de leur forme plate et de leur distribution de taille étroite.

Particules de nitrure de titane

[0031] Les particules de nitrure de titane (TiN) sont des charges conductrices d'électricité.

[0032] Du fait de cette conductivité, une portion de la poudre d'or peut être remplacée par la poudre de nitrure de titane afin d'avoir, dans la composition finale, une proportion d'or supérieure ou égale à 75 % massique d'or et afin de garder la conductivité électrique du matériau ainsi formé. Sans la présence d'une autre charge conductrice, en l'occurrence les particules de TiN, une proportion de 90 % massique d'or dans le matériau final pourrait être nécessaire pour que celui-ci soit conducteur électrique.

[0033] De manière avantageuse, elles représentent entre 2,00 % et 10,00 % par rapport au poids de la composition composite (ou du matériau composite), plus avantageusement 6,00 % à 10,00 %, encore plus avantageusement 8,00 % à 9,00 %.

[0034] Le nitrure de titane présente l'avantage d'avoir une couleur dorée, identique ou proche de celle de l'or. La poudre de nitrure de titane a en revanche une couleur un peu plus verte que la poudre d'or. En outre, le nitrure de titane est une céramique. A ce titre, le nitrure de titane apporte des propriétés de dureté au matériau composite, tout en présentant une faible masse volumique, de l'ordre de $5,24 \text{ g.cm}^{-3}$.

[0035] Les particules de nitrure de titane peuvent se présenter avantageusement sous la forme de poudre.

[0036] Leur taille moyenne est avantageusement comprise entre $0,10 \text{ }\mu\text{m}$ et $3,00 \text{ }\mu\text{m}$, plus avantageusement entre $1,00 \text{ }\mu\text{m}$ et $3,00 \text{ }\mu\text{m}$. La taille d'une particule correspond à la dimension la plus importante de la section d'une particule (vue en coupe), par exemple le diamètre pour des particules sphériques.

Résine époxy

[0037] Comme déjà indiqué, la résine époxy durcit par polymérisation de monomères et/ou de pré-polymères et/ou par réticulation en présence d'un durcisseur.

[0038] De manière générale, la résine époxy est incolore après durcissement. En d'autres termes, elle ne modifie pas la couleur des particules d'or.

[0039] Elle présente une masse volumique avantageusement comprise entre 0,9 et $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$.

[0040] De manière avantageuse, la composition composite (ou le matériau composite) comprend entre 5 % et 15 % de résine époxy et de durcisseur (résine + durcisseur = 5 % à 15 %), par rapport au poids de la composition composite, plus avantageusement entre 10 % et 15 % et encore plus avantageusement entre 12 % et 13 %.

[0041] La résine époxy est avantageusement le poly(bisphénol A-co-épichlorohydrine), plus avantageusement le composé chimique ayant pour numéro CAS 25068-38-6.

[0042] Après durcissement, la résine époxy est avantageusement du poly(bisphénol A-co-épichlorohydrine) réticulé.

[0043] A titre d'exemple, la résine époxy peut être :

- un mélange de poly(bisphénol A-co-épichlorohydrine), d'alcool benzylique (CAS 100-51-6), d'acide benzoïque 4-((méthylphénylamino)méthylène)amino)- éthyl ester (CAS 57834-33-0) et d'alkyl (C12-C14) glycidyl éther (CAS 68609-97-2) ; ou
- un mélange de poly(bisphénol A-co-épichlorohydrine), de propanetriol-1,2,3, oxydes de glycidyle (CAS 90529-77-4) de formaldéhyde polymérisé avec le (chlorométhyl)oxirane et le phénol (CAS 9003-36-5) ayant un poids moléculaire moyen en nombre M_n avantageusement inférieur ou égal à 700 g/mol et de 1,4-bis(2,3-époxypropoxy)butane (CAS 2425-79-8).

[0044] La résine époxy peut notamment correspondre à une formulation commercialisée sous le nom Super Sap® CCR Epoxy Resin (de chez Entropy Resin), EPIKOTE™ Resin MGS LR 385 (de chez Hexion) ou EPIKOTE™ Resin MGS L 235 (de chez Hexion).

Fibres

[0045] Les fibres sont avantageusement des fibres en matériau conducteur électrique, plus avantageusement des fibres de carbone, notamment des microfibres de carbone.

[0046] Elles permettent d'améliorer la résistance à la traction du matériau composite.

[0047] Les fibres de carbone étant compatibles avec les différents constituants du matériau composite, elles sont aisément intégrées au sein de la composition composite ou du matériau composite.

[0048] De manière avantageuse, les fibres représentent entre 0,5 % et 6,0 % en poids de la composition composite (ou du matériau composite), plus avantageusement 1,0 % et 4,0 % en poids.

[0049] Elles présentent une longueur moyenne avantageusement comprise entre 100 micromètres et 500 micromètres, plus avantageusement entre 200 micromètres et 250 micromètres.

[0050] Selon un mode de réalisation particulier, les fibres présentent une longueur moyenne de l'ordre de 220 micromètres.

Durcisseur

[0051] Comme déjà indiqué, la composition composite peut également comprendre un durcisseur.

[0052] La composition composite (ou le matériau composite) comprend entre 10 % et 15 % de résine époxy et de durcisseur (résine + durcisseur = 10 % à 15 %), par rapport au poids de la composition composite, plus avantageusement entre 12 % et 13 %.

[0053] L'homme du métier saura ajuster la quantité de durcisseur en fonction de la quantité de résine époxy. Néanmoins, le matériau composite présente un rapport, en poids, résine époxy/durcisseur avantageusement compris entre 100/30 et 100/50, plus avantageusement entre 100/35 et 100/43.

[0054] Le durcisseur peut être une polyamine, avantageusement une diamine, de préférence le polyoxypropylènediamine, avantageusement le composé chimique ayant pour numéro CAS 9046-10-0.

[0055] Selon un autre mode de réalisation, le durcisseur peut être un mélange choisi dans le groupe comprenant :

- un mélange de polyoxypropylènediamine et de 1-piperazine éthanamine (CAS 140-31-8) ;
- un mélange de 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine (CAS 2855-13-2), d'alcool benzylique (CAS 100-51-6), de polymère de phénol, 4,4'-(1-méthyléthylidène) bis- avec 5-amino-1,3,3-triméthylcyclohexaneméthylamine et (chlorométhyl)oxirane (CAS 38294-64-3), d'acide salicylique (CAS 69-72-7) et de nonylphénol (CAS 25154-52-3) ; et
- un mélange de 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine (CAS 2855-13-2), de triméthylolpropane poly (oxypropylène) triamine (CAS 39423-51-3) et de 2,2'-diméthyl-4,4'méthylènebis (cyclohexylamine) (CAS 6864-37-5).

[0056] Le durcisseur peut notamment correspondre à une formulation commercialisée sous le nom Super Sap® CCS Hardener (de chez Entropy Resin), Super Sap® CCF Hardener (de chez Entropy Resin), EPIKURE™ MGS LH 385 (de chez Hexion), EPIKURE™ MGS LH 386 (de chez Hexion) ou EPIKURE™ MGS LH 238 (de chez Hexion).

Matériau composite

[0057] Le matériau composite selon l'invention est homogène. En d'autres termes, ses composants sont répartis de manière régulière au sein du matériau composite. Ainsi, le matériau composite ne comprend pas de gradient de concentration de ses composants.

[0058] Il présente une masse volumique avantageusement comprise entre 4,00 g.cm⁻³ et 7,00 g.cm⁻³, plus avantageusement entre 5,00 g.cm⁻³ et 6,00 g.cm⁻³ ; la masse volumique de l'or étant égale à 19,30 g.cm⁻³.

[0059] Le matériau composite se présente sous la forme d'un solide. Comme déjà indiqué, il comprend une matrice polymère formée par la résine époxy et le durcisseur, c'est-à-dire un réseau tridimensionnel résultant de la polymérisation et/ou de la réticulation de la résine époxy en présence du durcisseur.

[0060] Le matériau composite est avantageusement constitué de particules d'or, de particules de nitrure de titane, de fibres et de la matrice polymère formée par la résine époxy et par le durcisseur. Plus précisément, les différents constituants du matériau composite sont répartis de manière homogène au sein de la matrice polymère.

[0061] Il peut se présenter sous la forme d'un objet fini ou d'une préforme. Ainsi, lorsqu'il a été mis en forme préalablement au durcissement de la résine, il s'agit d'un article fini. Il peut également se présenter sous la forme d'une préforme qui peut être usinée, par exemple un cylindre ou un parallélépipède, notamment un pavé.

[0062] Comme déjà indiqué, le matériau composite selon l'invention est conducteur électrique.

Procédé de fabrication du matériau composite

[0063] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'une composition composite comprenant, en poids :

- au moins 75,00 % en poids de particules d'or,
- des particules de nitrure de titane,
- une résine époxy, et
- des fibres,

- les particules d'or ayant une taille supérieure à 600 nm,
- b) addition d'un durcisseur dans la composition composite,
- c) mise en forme de cette composition composite et durcissement de la résine époxy pour former un matériau composite.

[0064] La nature de la composition composite de l'étape a) (sans durcisseur) ou de l'étape b) (avec durcisseur) est identique à celle de la composition composite ou du matériau composite décrits ci-dessus.

Etape a)

[0065] De manière générale, de l'or sous forme de paillettes ou de particules, des particules de nitrure de titane, de la résine époxy et des fibres sont mélangées préalablement à l'addition d'un durcisseur. Toutefois, selon un autre mode de réalisation, les étapes a) et b) peuvent être réalisées par addition simultanée de tous les composants du matériau composite.

[0066] La composition composite issue de l'étape a) se présente généralement sous la forme d'une pâte.

[0067] Entre les étapes a) et b), cette composition composite peut être homogénéisée par passage dans un broyeur, avantageusement un broyeur tricylindre, également appelé laminoir trois cylindres.

[0068] Le passage dans ce type de broyeur permet non seulement d'homogénéiser la composition composite mais aussi de casser les éventuels agrégats formés par les différents composants de la composition composite. L'homogénéité de la composition composite est un critère important pour permettre, ultérieurement, la percolation des particules conductrices entre elles dans le matériau composite.

[0069] La formation de la composition composite, avec ou sans durcisseur, engendre généralement l'incorporation de bulles d'air dans la pâte.

[0070] Aussi, afin d'éliminer ces bulles d'air, le procédé peut comprendre une étape d'élimination de gaz. Cette étape peut être avantageusement réalisée au moyen d'une centrifugeuse ou d'une centrifugeuse/mélangeur planétaire avec un vide partiel. Elle peut être réalisée préalablement à l'étape b) et/ou préalablement à l'étape c) et/ou simultanément à l'étape c).

[0071] La préparation de la composition composite (étape a) et/ou b)) et les éventuels traitements (homogénéisation et élimination de l'air) sont avantageusement réalisés à une température comprise entre 20°C et 25°C. Toutefois, la température peut varier d'une étape à l'autre.

Etape b)

[0072] L'étape b) consiste à introduire au moins un durcisseur de la résine époxy. Comme déjà indiqué, ce durcisseur permet la polymérisation et/ou la réticulation de la résine époxy.

[0073] Après l'addition du durcisseur (entre les étapes b) et c)), la composition composite peut être homogénéisée par un mélangeur à hélice ou un passage dans un broyeur, avantageusement un broyeur tricylindre également appelé laminoir trois cylindres.

Etape c)

[0074] Une fois la composition composite de l'étape b) obtenue, elle peut être mise en forme.

[0075] La mise en forme est réalisée selon les techniques conventionnelles, par exemple dans un moule. Il peut s'agir d'un moule permettant d'obtenir un article fini ou une préforme qui sera ultérieurement usinée.

[0076] Selon un mode de réalisation particulier, le moule est placé dans une centrifugeuse, assurant ainsi de manière simultanée l'élimination d'air et la mise en forme du matériau composite.

[0077] La vitesse de centrifugation peut être ajustée en fonction de la viscosité de la composition composite, par exemple de l'ordre de 2000 G pendant une heure (1 G = 9,80665 m.s⁻²).

[0078] La centrifugation est avantageusement réalisée à une température comprise entre 20°C et 50°C, plus avantageusement entre 25°C et 35°C.

[0079] L'augmentation de la température permet de fluidifier la composition composite et accélère le durcissement de la résine époxy.

[0080] Ainsi, dans le but d'éliminer un maximum d'air, la composition composite peut être centrifugée avant et/ou après l'étape b), c'est-à-dire avant et/ou après l'addition du durcisseur.

[0081] L'homogénéisation permet d'assurer l'homogénéité de microstructure du matériau composite à l'état durci.

[0082] Le durcissement est, au moins partiellement, réalisé simultanément à la mise en forme. En effet, un pré-durcissement peut être réalisé lors de la mise en forme. Le pré-durcissement permet de manipuler et de terminer le durcissement du matériau composite en dehors du moule de mise en forme.

[0083] Une autre méthode consiste à utiliser un mélangeur planétaire, avantageusement avec un vide partiel pour dégazer la composition composite se présentant sous la forme d'une pâte. Cette étape de mélange est avantageusement suivie d'une étape de mise en forme dans un moule par gravité ou par centrifugation légère (par exemple à 250 G pendant 10 min ; $1\text{ G} = 9,80665\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$).

[0084] Comme déjà mentionné, le durcissement correspond à la formation d'une matrice polymère par réaction entre la résine époxy et le durcisseur.

[0085] Le durcissement de l'étape c) est avantageusement réalisé à une température comprise entre 20°C et 30°C, plus avantageusement entre 25°C et 30°C. Dans ces conditions, les particules de nitrure de titane ne sont pas céramisées.

[0086] Il est avantageusement réalisé pendant une durée comprise entre 15 minutes et 48 heures, plus avantageusement entre 1 heure et 24 heures.

Article comprenant le matériau composite

[0087] La présente invention concerne également un matériau composite mis en forme ou d'une préforme pouvant être usinée avant de former un objet fini.

[0088] Elle concerne en outre un article d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comprenant le matériau composite ayant été durci. Il peut s'agir de bracelets, de boucles d'oreilles, de pendentifs, de colliers, de broches, d'épingles à cravate, d'épingles à cheveux, de boucles de ceinture, de boutons, de boutons de manchette, de boucles de ceinture, de boîtiers de montre...

[0089] L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux de l'exemple suivant donné afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0090] Un matériau composite selon l'invention a été préparé selon le mode opératoire suivant :

a)-b) préparation d'une composition composite comprenant, en poids :

- 75,00 % de particules d'or,
- 8,45 % de particules de nitrure de titane,
- 4,00 % de microfibres de carbone,
- 12,55 % de résine époxy (EPIKOTE™ Resin MGS L 235) et d'un durcisseur (EPIKURE™ MGS LH 238) dans un rapport, en poids, résine/durcisseur de 100/35,

c) mise en forme de cette composition composite et durcissement de la résine entre 20°C et 25°C pendant 24 heures à 7 jours.

[0091] Les particules d'or sont des paillettes présentant une taille moyenne de l'ordre de 5,5 μm .

[0092] Les particules de nitrure de titane présentent une taille moyenne entre 0,10 micromètre et 3,00 micromètres.

[0093] Les micro fibres de carbone présentent une longueur moyenne entre 100 micromètres et 500 micromètres.

[0094] Le tableau 1 ci-dessous récapitule les données relatives à ce matériau composite dont la masse volumique théorique est de 5,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tableau 1 : matériau composite selon l'invention

	Paillettes d'or	Nitrure de titane	Microfibres de carbone	Résine époxy + durcisseur
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	19,30	5,24	2,25	1,15
Pourcentage en poids	75,00	8,45	4,00	12,55
Pourcentage volumique	21,36	8,87	9,77	60,00

[0095] Ce matériau étant conducteur électrique, il peut ensuite être recouvert d'un plaquage.

Revendications

1. Composition composite comprenant, en poids par rapport au poids de la composition composite :

- au moins 75,00 % de particules d'or,
- des particules de nitrure de titane,
- une résine époxy,
- des fibres,

les particules d'or ayant une taille supérieure à 600 nm.

2. Composition composite selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la composition composite comprend entre 75,00 % et 92,00 % de particules d'or.

3. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 2, **caractérisée en ce que** la composition composite comprend entre 2 % et 10 %, avantageusement 6 % et 10 %, plus avantageusement entre 8,00 % et 9,00 %, de particules de nitrure de titane.

4. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la résine époxy comprend du poly(bisphénol A-co-épichlorohydrine), avantageusement le composé chimique ayant pour numéro CAS 25068-38-6.

5. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les fibres sont des microfibres de carbone, avantageusement des microfibres de carbone ayant une longueur moyenne comprise entre 100 micromètres et 500 micromètres, plus avantageusement entre 200 micromètres et 250 micromètres.

6. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la composition composite comprend un durcisseur.

7. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la composition composite comprend un durcisseur, le durcisseur étant une polyamine, avantageusement une diamine, plus avantageusement le polyoxypropylènediamine.

8. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** la composition composite comprend un durcisseur et présente un rapport, en poids, résine époxy/durcisseur compris entre 100/30 et 100/50, avantageusement entre 100/35 et 100/43.

9. Composition composite selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** la composition composite comprend entre 5 % et 15 % de résine époxy et de durcisseur, avantageusement entre 10 % et 15 %, plus avantageusement entre 12 % et 13 %.

10. Matériau composite constitué de la composition composite selon l'une des revendications 6 à 9, la résine époxy et le durcisseur formant une matrice polymère.

11. Article d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comprenant le matériau composite selon la revendication 10.

12. Procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'une composition composite comprenant, en poids :

- au moins 75,00 % de particules d'or,
- des particules de nitrure de titane,
- une résine époxy,
- des fibres,

les particules d'or ayant une taille supérieure à 600 nm,

b) addition d'un durcisseur dans la composition composite,

c) mise en forme de la composition composite et durcissement de la résine époxy pour former un matériau composite.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape d'élimination de gaz, cette étape

EP 3 763 842 A1

étant réalisée, avantageusement au moyen d'une centrifugeuse ou d'un mélangeur planétaire avec un vide partiel, préalablement à l'étape b) et/ou préalablement à l'étape c) et/ou simultanément à l'étape c).

5 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape d'homogénéisation par passage dans un broyeur tricylindre, cette étape étant réalisée entre l'étape a) et l'étape b) et/ou entre l'étape b) et l'étape c).

10 15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le durcissement de l'étape c) est réalisé pendant une durée comprise entre 15 minutes et 48 heures, avantageusement à une température comprise entre 25°C et 30°C.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 18 5638

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)
A	US 2014/361670 A1 (PREST CHRISTOPHER D [US] ET AL) 11 décembre 2014 (2014-12-11) * le document en entier *	1-15	INV. C22C5/02 A44C27/00 B22F3/06
A	US 2012/164429 A1 (SHAH TUSHAR K [US] ET AL) 28 juin 2012 (2012-06-28) * le document en entier *	1-15	C22C32/00 C22C47/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C A44C B22F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 3 décembre 2019	Examineur Brown, Andrew
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 19 18 5638

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.

03-12-2019

10

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de
publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de
publication

15

US 2014361670 A1 11-12-2014 CN 104233039 A 24-12-2014
TW M532467 U 21-11-2016
TW 201446979 A 16-12-2014
US 2014361670 A1 11-12-2014
WO 2014200770 A1 18-12-2014

20

US 2012164429 A1 28-06-2012 AU 2010333929 A1 24-05-2012
BR 112012012525 A2 24-09-2019
CA 2779493 A1 30-06-2011
CN 102639321 A 15-08-2012
EP 2507055 A1 10-10-2012
JP 2013512348 A 11-04-2013
KR 20120117998 A 25-10-2012
US 2012164429 A1 28-06-2012
WO 2011078934 A1 30-06-2011
ZA 201203257 B 30-01-2013

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 4282174 A [0004]
- EP 2668305 A [0005]
- EP 1918047 A [0006]
- WO 2011035446 A [0007]
- WO 2012119647 A [0008]