



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **720 188 A2**

(51) Int. Cl.: **C08K** **3/00** (2018.01)
A44C **5/00** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001299/2022

(22) Date de dépôt: 01.11.2022

(43) Demande publiée: 15.05.2024

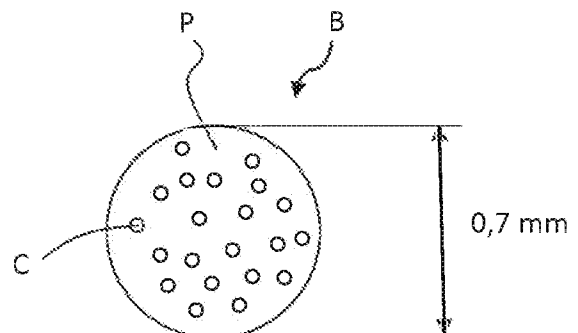
(71) Requéérant:
The Swatch Group Research and Development Ltd,
Rue des Sors 3
2074 Marin (CH)

(72) Inventeur(s):
Marek Dovcik, 06250 Mougins (FR)
Nicolas François, 2000 Neuchâtel (CH)
Sophie Napoli, 2000 Neuchâtel (CH)
Stewes Bourban, 1589 Chabrey (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Article réalisé dans un matériau polymère souple et procédé de fabrication d'un tel article**

(57) Un aspect de l'invention concerne un article caractérisé en ce qu'il est réalisé dans un matériau comprenant un polymère souple (P) et une charge formée par au moins une matière inorganique (C)



Description

Domaine technique de l'invention

[0001] L'invention concerne un article, par exemple un composant horloger, réalisé dans un matériau polymère souple chargé en matières inorganiques, par exemple métalliques et/ou céramiques.

[0002] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article réalisé dans un matériau polymère souple chargé en particules inorganiques.

Arrière-plan technologique

[0003] L'utilisation de fils techniques inorganiques peut apporter des fonctions spécifiques et très intéressantes aux textiles par rapport à l'utilisation de fils textiles plus classiques (i.e. des fils à base de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques).

[0004] Par exemple, l'utilisation de fil céramique permet d'améliorer les propriétés de conductivité thermique du textile et de faciliter les échanges thermiques entre le corps et l'environnement extérieur.

[0005] Toutefois, l'utilisation de fils textiles céramiques péjore le confort de portage du textile car ces fils céramiques sont abrasifs et irritent la peau.

[0006] Pour remédier à cet inconvénient et à cet inconfort provoqué par les fils céramiques, il a été proposé de guiper ces fils céramiques avec une gaine textile choisie pour apporter du confort. Toutefois, les fibres de ces gaines textiles de confort sont isolantes thermiquement, ce qui réduit le bénéfice d'échange thermique apporté par les fils céramiques.

[0007] Une autre solution consiste à fabriquer des fils textiles à base de fibres synthétiques chargées en particules inorganiques, par exemple, des particules de céramique, de carbone, ou de métaux divers.

[0008] Toutefois, la teneur de ces particules inorganiques ne dépasse pas 10% en poids du fil textile car au-delà le filament chargé est trop fragile pour fabriquer un fil par filature.

[0009] En effet, le procédé de filature de fils synthétiques fins (par exemple inférieur à 500 dtex) nécessite de nombreuses opérations mécaniques avec des contraintes importantes imposées aux filaments, ce qui entraîne des casses importantes si la teneur en matière inorganique de ces filaments est supérieure à 10% en poids.

[0010] De plus, les tensions imposées lors du tissage sont également un obstacle à l'utilisation des fils synthétiques chargés en matière inorganique avec une teneur supérieure à 10% en poids.

[0011] Par conséquent, avec des fils textiles chargés obtenu par filature, la teneur en céramique est trop faible pour apporter significativement une conductivité thermique intéressante au textile.

[0012] Par conséquent, il existe un besoin pour améliorer les articles incorporant des matières inorganiques.

Résumé de l'invention

[0013] La présente invention vise à proposer une nouvelle composition de matière formée par un polymère souple chargé avec des teneurs importantes d'au moins une matière inorganique.

[0014] Cette matière peut être mise en forme par des procédés de moulage et d'extrusion permettant la réalisation de pièces finies ou semifinies.

[0015] La présente invention concerne également un nouveau procédé de fabrication permettant la fabrication d'un article fini ou semi fini réalisé dans un matériau polymère souple chargé avec au moins une matière inorganique selon l'invention permettant de s'affranchir des problématiques liées à la fabrication de fil textile, notamment lors de la filature.

[0016] La présente invention vise à proposer un nouveau procédé de fabrication permettant de réaliser un article dans un matériau polymère souple chargé avec au moins une matière inorganique, dont la teneur en matière inorganique dans le matériau est supérieure à 10% en poids, et particulièrement comprise entre 10% et à 70% en poids.

[0017] L'invention concerne également un article réalisé dans un matériau polymère souple chargé avec au moins une matière inorganique selon l'invention.

[0018] L'invention trouve une application particulièrement intéressante dans le domaine de l'horlogerie ; toutefois l'invention n'est pas limitée à une telle application. Par exemple, l'invention est également applicable au domaine de l'habillement technique, de l'équipement technique.

[0019] L'invention est particulièrement adaptée pour la réalisation d'un bracelet de montre.

[0020] Les différents aspects, caractéristiques et avantages de l'invention sont décrits dans les revendications ainsi que dans la description suivante.

Brève description des figures

[0021]

La figure 1 illustre schématiquement la section d'un fil textile composite 10 selon l'invention réalisé en matériau polymère souple P chargé avec au moins une matière inorganique, ici des particules inorganiques C, obtenu par un procédé d'extrusion selon l'invention.

La figure 2 illustre deux exemples d'armures de tissage qu'il est possible de réaliser par un procédé de tissage selon l'invention avec un fil textile A, et un fil textile composite B chargé en matière inorganique, ici des particules inorganiques comme illustré à la figure 1.

Description détaillée de l'invention

[0022] L'invention concerne un matériau composite comportant un polymère souple et une charge formée par au moins une matière inorganique.

[0023] La matière inorganique peut être sous la forme de particules, de fibres, etc.

[0024] Dans l'exemple qui sera détaillé par la suite, la charge inorganique est sous la forme de particules.

[0025] L'invention concerne également un article réalisé dans un tel matériau polymère souple chargé avec au moins une matière inorganique.

[0026] Le matériau polymère souple chargé au moins avec une matière inorganique comporte deux composants principaux qui sont la matière inorganique, par exemple sous la forme de particules métalliques et/ou céramiques, et le polymère souple formant le liant. Ainsi, le matériau peut être qualifié de matériau composite.

[0027] Optionnellement, le matériau peut comporter un ou plusieurs agents de couplage si l'interaction physico-chimique entre la charge inorganique et le polymère souple n'est pas suffisante en fonction du type d'application.

[0028] Optionnellement, le matériau peut également comporter un ou plusieurs pigments.

[0029] Optionnellement, le matériau peut également comporter un ou plusieurs additifs antibactériens pour obtenir un effet anti-odeur pour le confort.

[0030] Optionnellement, le matériau peut également comporter des diluants et/ou des plastifiants.

[0031] Optionnellement le matériau peut aussi contenir des fibres cellulosiques permettant d'améliorer le confort, en drainant l'humidité à l'interface peau/matière vers l'extérieur.

[0032] La matière inorganique peut être métallique et/ou céramique.

[0033] Préférentiellement, la matière inorganique est une matière céramique utilisée pour ses propriétés de conductivité thermique. Il peut s'agir de carbures, de nitrures ou d'oxydes tels que du ZrO_2 , CeO_2 , ZnO , etc.

[0034] Pour la matière métallique, il peut s'agir d'un acier conventionnel au carbone, d'un acier inoxydable, de cuivre, d'un alliage de cuivre, de titane, d'un alliage de titane ou encore de tungstène. Préférentiellement, il s'agit d'un acier inoxydable sans nickel.

[0035] Il peut également s'agir de plusieurs matières inorganiques comportant un mélange de matières métallique et céramique.

[0036] Le polymère souple peut être un polymère à base d'élastomère, c'est-à-dire qu'il est mélangé avec un autre type de polymère par exemple un thermoplastique comme un polyamide.

[0037] Le polymère souple peut être uniquement constitué par un élastomère.

[0038] L'élastomère est par exemple un élastomère thermoplastique à base de copolymères à blocs (TPE).

[0039] L'élastomère est par exemple un élastomère thermoplastique à base de polyéther blocs amides (PEBA).

[0040] Par exemple, le polymère est un polymère biosourcé d'origine renouvelable, ou au moins partiellement biosourcé. Par exemple, le polymère peut comporter des blocs de polyamide 11.

[0041] L'élastomère est par exemple un élastomère thermoplastique à mélange mécanique d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère.

[0042] L'élastomère est par exemple un élastomère thermoplastique à mélange mécanique d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère TPO-O ou TPO, TPE-V ou TPV.

[0043] L'élastomère est par exemple un silicone ou encore un caoutchouc vulcanisé, par exemple un caoutchouc éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) ou un caoutchouc naturel. Dans le cas d'un caoutchouc naturel on privilégiera un caoutchouc naturel déprotéiné afin d'éviter les allergies.

[0044] L'élastomère présente avantageusement une dureté comprise entre 30 shore A et 85 shore A.

[0045] Préférentiellement, l'élastomère présente une dureté comprise entre 65 shore A et 75 shore A.

- [0046] Préférentiellement, l'élastomère présente une dureté de 75 shore A.
- [0047] La teneur en poids de la charge inorganique dans le matériau polymère souple est supérieure à 10%.
- [0048] La teneur en poids de la charge inorganique dans le matériau polymère souple peut aller jusqu'à 70% voire 80% en poids avec ce mode de fabrication selon l'invention. Au-delà avec les élastomères connus, des problématiques de fabrication peuvent être rencontrées.
- [0049] La teneur en poids de la charge inorganique dans le matériau polymère souple est préférentiellement supérieure ou égale à 15%
- [0050] La teneur en poids de la charge inorganique dans le matériau polymère souple est préférentiellement supérieure ou égale à 20%.
- [0051] La teneur en poids de la charge inorganique dans le matériau polymère souple est préférentiellement supérieure ou égale à 30%.
- [0052] La teneur en poids de la charge inorganique dans le matériau polymère souple est préférentiellement supérieure ou égale à 40%.
- [0053] La matière inorganique, sous forme d'une poudre, formant la charge du matériau ainsi qu'optionnellement les agents de couplage, les pigments, les diluants, les plastifiants ou autres, sont introduits au polymère lors du procédé de fabrication du matériau polymère souple sous la forme de granulés.
- [0054] La matière inorganique est par exemple une poudre céramique dont les particules présentent une taille comprise entre 100 nm et 10 µm.
- [0055] La matière inorganique est par exemple une poudre de zircon dont les particules présentent une taille comprise entre 100 nm et 10 µm.
- [0056] Les granulés de matériau polymère souple à charge inorganique sont fabriqués par découpe d'un boudin issu d'une extrusion des différentes matières susmentionnées qui sont introduites dans une trémie d'extrudeuse.
- [0057] Si le matériau comporte un agent de couplage, celui-ci peut être introduit dans un premier temps dans la trémie de l'extrudeuse soit séparément, soit avec les granulés du polymère avant d'introduire la matière inorganique sous la forme de poudre, (par exemple une poudre métallique et/ou céramique) qui est introduite dans un second temps dans l'extrudeuse. Lorsque l'agent de couplage est introduit séparément, il peut être introduit sous forme de poudre.
- [0058] Préférentiellement, pour une bonne intégration de la matière inorganique dans le mélange, il faut préparer un pré-mélange par procédé de mélange haute vitesse entre l'agent de couplage et la matière inorganique. Ce pré-mélange peut ensuite être gavé dans une extrudeuse bi-visse afin d'être bien disperser dans le polymère.
- [0059] Si le matériau comporte des pigments, ils peuvent être introduits lors de l'extrusion et avantageusement dans un second temps. Il est également envisageable de le mélanger aux granulés du polymère juste avant l'extrusion.

Procédés de fabrication d'un article en matériau polymère souple à charge inorganique

- [0060] L'article peut être fabriqué par moulage, par injection, par extrusion ou par impression 3D.
- [0061] L'article réalisé est aussi bien une pièce finie qu'une pièce semifinie.
- [0062] Pour un moulage par injection, les granulés de matériau polymère souple à charge inorganique décrits précédemment sont préparés, puis introduits dans une trémie pour être fondus, la matière est ensuite malaxée puis injectée dans un moule pour former l'article ou une partie de l'article (par surmoulage d'une autre partie).
- [0063] Par exemple, l'injection est réalisée dans un moule qui a une température comprise entre 60 et 100°C, de préférence entre 70 et 80°C, tandis que la matière lors de l'injection a une température comprise entre 200 et 300°C, et, de préférence, entre 250 et 300°C.
- [0064] L'article peut également être fabriqué par impression 3D telle que par FDM (Fusion Déposition Molding), soit à partir de granulés décrits précédemment ou soit directement à partir d'un fil extrudé non découpé en granulés.
- [0065] À titre d'exemple, l'article peut être un élément constitutif de montres, bijoux, bracelets, etc.
- [0066] L'article peut également être un élément constitutif d'une lunette, par exemple une monture, une branche, un patin.
- [0067] De manière non limitative et non exhaustive, l'article selon l'invention peut également être un élément constitutif, ou former l'intégralité, d'un article de sport, d'un article de cuisine, d'un article ou d'un instrument de musique, d'un article de maroquinerie ou de mercerie, d'un composant automobile ou aéronautique, d'un composant pour article électronique (par exemple coque de protection de téléphone, clavier d'ordinateur, touches de clavier d'ordinateur, casque audio, ...), un article d'écriture, etc.
- [0068] Avantageusement, l'article est un composant ou une partie d'un composant dont la fonctionnalité nécessite une certaine fonction, le choix de la charge inorganique sera réalisé en fonction de la fonction désirée.

[0069] A titre d'exemple, l'article est réalisé dans un matériau composite comprenant un polymère élastomère souple, ou à base de polymère élastomère souple et d'une charge céramique. La charge céramique permettant d'améliorer la conductivité thermique du matériau.

[0070] Dans le domaine particulier de l'horlogerie, cet article peut être par exemple un bracelet.

Alternative de réalisation

[0071] L'article peut également être fabriqué par un procédé de mise en oeuvre textile de manière à confectionner un article textile technique.

[0072] Ainsi, l'article peut être fabriqué par tissage, tricotage, tressage, par broderie, etc.

[0073] Pour un tel procédé de mise en oeuvre textile, il est nécessaire de fabriquer au préalable un fil textile composite à partir du matériau polymère souple chargé avec au moins une matière inorganique décrit précédemment. Un tel fil textile doit présenter certaines propriétés pour pouvoir être tissé ensuite.

[0074] Le procédé de fabrication d'un fil textile composite consiste dans un premier temps à préparer les granulés de matériau polymère souple à charge inorganique comme décrit précédemment avec une teneur en particules inorganiques désirée, préférentiellement supérieure à 10% en poids.

[0075] Pour la fabrication d'un fil textile composite pour la confection d'un article textile technique présentant une conductivité thermique améliorée, on peut choisir par exemple un polymère élastomère PEBA mélangé à une poudre de zircone, dont la teneur de masse de zircone est de 40%, et dont les particules présentent une taille comprise entre 100 nm et 10 µm.

[0076] Le fil textile composite, appelé par la suite fil B, est un monofilament obtenu par extrusion sous forme d'un profilé souple, présentant par exemple une section circulaire, ovale ou encore polygonale en fonction des besoins et des effets techniques ou esthétiques souhaités pour l'article textile confectionné à partir du fil textile composite selon l'invention.

[0077] Préférentiellement, la section du fil B est incluse dans un diamètre compris entre 0,2 mm et 2 mm. A cet effet, la filière de l'extrudeuse est adaptée pour obtenir le profilé désiré avec la bonne section et le bon diamètre.

[0078] En dessous d'un diamètre de 0,2 mm, le fil B obtenu sera trop fragile de par sa teneur élevée en charge inorganique, par exemple en céramique dans l'exemple de réalisation donné.

[0079] Au-delà d'un diamètre de 2mm, le fil B obtenue sera trop épais et occasionnera des problèmes lors du tissage. Il ne pourra être utilisé qu'en fil de chaîne.

[0080] Préférentiellement, la filière est configurée pour obtenir un fil textile composite, fil B, avec une section circulaire d'un diamètre de 0,7 mm afin de maximiser les contacts de surface, notamment à la peau.

[0081] La figure 1 illustre schématiquement la section du fil B en matériau polymère souple P chargé en particules inorganiques C obtenu par le procédé de fabrication par extrusion qui vient d'être décrit.

[0082] La réalisation d'un fil textile composite en matériau polymère souple chargé avec au moins une matière inorganique par un procédé d'extrusion tel que décrit permet de s'affranchir des problématiques de casse liées à la filature des filaments, notamment par la réalisation de fils avec des sections plus importantes mais aussi par la diminution des contraintes imposées sur le fil lors de la fabrication.

[0083] Ainsi, grâce à cette méthode de fabrication d'un fil textile composite, il est possible d'augmenter significativement la teneur en charge inorganique, et notamment en céramique, sans risque de casse du fil lors de la fabrication ou lors de la confection d'un article textile technique par tissage.

[0084] Selon une première variante de réalisation d'un article textile technique, le fil textile composite B ainsi obtenu est tissé avec un deuxième fil textile B identique pour former un fil de chaîne de type B et un fil de trame de type B.

[0085] Selon une deuxième variante de réalisation d'un article textile, le fil textile composite B ainsi obtenu est tissé avec un deuxième fil textile B' obtenu de manière similaire au fil B, mais dont la charge est différente, par exemple inorganique ou autre.

[0086] Selon une troisième variante de réalisation d'un article textile, le fil textile B ainsi obtenu est tissé avec un fil textile plus conventionnel, dit fil A, non chargé en matière inorganique, par exemple obtenu par filature avec un titre de 470 dTex de manière à apporter de la souplesse à l'article textile tissé et à faciliter le tissage.

[0087] Le fil textile A est par exemple composé de filaments ou de fibres en matière synthétique, par exemple en polymère thermoplastique.

[0088] Par exemple le fil textile A est un fil composé de filaments ou fibres en polyamide, préférentiellement en polyamide aliphatiques d'origine renouvelable, comme par exemple le polyamide 11.

[0089] Dans cette troisième variante, le fil B chargé en matière inorganique est préférentiellement utilisé comme fil de chaîne et le fil A non chargé est utilisé comme fil de trame. Ainsi, on minimise davantage les contraintes imposées lors du tissage sur le fil textile B chargé en particules inorganiques. Toutefois, l'inverse est également possible.

[0090] Quelle que soit la variante de tissage, le fil textile composite selon l'invention permet de confectionner un article textile technique par des méthodes conventionnelles de tissage bien connues de l'homme du métier.

[0091] La figure 2 illustre deux types d'armure de tissage qu'il est possible de réaliser lors du procédé de tissage avec un fil textile A et un fil textile B chargé en particules inorganiques. De préférence, l'armure de tissage est un sergé ou un satin afin de pouvoir avoir des flottés de fils B sur des fils A et de pouvoir maximiser la surface apparente de fils B pour augmenter la surface de contact avec la peau.

[0092] Préférentiellement, la matière inorganique est une céramique ; toutefois il est possible de faire varier la nature de la charge dans le polymère élastomère afin de faire varier la fonction.

[0093] A titre d'exemple, la matière inorganique peut être métallique pour apporter un effet métallisé ou nacré pour obtenir un effet esthétique.

[0094] A titre d'exemple, la matière inorganique peut être un métal précieux.

[0095] Un tel procédé de fabrication d'un fil textile par extrusion permet également de pouvoir augmenter la teneur en pigment d'un fil textile, comme par exemple la teneur en pigment phosphorescent pour obtenir un effet lumineux de nuit plus intense qu'avec les fils textiles du commerce qui ne contiennent pas plus de 10% en poids de pigment.

[0096] Pour obtenir un effet anti-odeur pour le confort, le polymère élastomère peut également être chargé avec un additif antibactérien.

[0097] En plus des deux fils de chaîne et de trame décrits précédemment, il est possible d'introduire des fils textiles spécifiques avec des charges inorganiques différentes, ou des fils textiles avec d'autres propriétés afin de combiner plusieurs fonctions techniques et/ou esthétiques dans un même article textile technique dans un même article textile.

[0098] Quelle que soit l'alternative de réalisation ou le procédé de fabrication de l'article, la matière inorganique, ici des particules inorganiques, est toujours enrobée dans la matière polymère ce qui permet de s'affranchir des problématiques d'irritations de la peau car la matière inorganique n'est pas directement en contact avec la peau de l'utilisateur.

[0099] Le matériau selon l'invention permet également d'apporter une fonction supplémentaire à l'article, comme par exemple l'augmentation de la conductivité thermique avec l'utilisation de particules de céramique dans la matière.

Revendications

1. Article caractérisé en ce qu'il est réalisé dans un matériau composite comprenant un polymère souple (P) et une charge formée par au moins une matière inorganique (C).
2. Article selon la revendication précédente caractérisé en ce que la matière inorganique (C) est sous la forme de particules ou de fibres.
3. Article selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère souple (P) est à base d'élastomère.
4. Article selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère souple (P) est un élastomère.
5. Article selon l'une des revendications 3 à 4 caractérisé en ce que l'élastomère est élastomère thermoplastique, un matériau silicone, un caoutchouc vulcanisé, ou un caoutchouc naturel.
6. Article selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé en ce que l'élastomère présente une dureté comprise entre 30 shore A et 85 shore A, préférentiellement entre 65 shore A et 75 shore A, préférentiellement égale à 75 shore A.
7. Article selon l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce qu'au moins une matière inorganique (C) est formée par des particules métalliques et/ou céramiques, préférentiellement par des particules de zircone.
8. Article selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériau composite comprend une teneur en matière inorganique supérieure à 10% en poids, préférentiellement supérieure à 15% en poids, préférentiellement supérieure à 20% en poids, préférentiellement supérieure à 30% en poids, et préférentiellement supérieure à 40% en poids.
9. Article selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériau composite comprend optionnellement un ou plusieurs agents de couplage, un ou plusieurs pigments, un ou plusieurs additifs antibactériens, un ou plusieurs diluants et/ou des plastifiants, des fibres cellulosiques.
10. Procédé de fabrication d'un article selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le procédé de fabrication est un procédé de moulage, d'injection, d'extrusion, d'impression 3D, ou un procédé de mise en oeuvre textile.
11. Procédé de fabrication d'un article selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comporte au préalable une étape de fourniture des matières de base du matériau composite comprenant un polymère souple (P) et une charge formée par au moins une matière inorganique (C).

CH 720 188 A2

12. Procédé de fabrication d'un article selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape de fourniture est une étape de préparation de granulés de matériau composite comprenant au moins un polymère souple (P) et une charge formée par au moins une matière inorganique (C), la teneur en matière inorganique (C) étant supérieure à 10% en poids, préférentiellement supérieure à 15% en poids, préférentiellement supérieure à 20% en poids, préférentiellement supérieure à 30% en poids, préférentiellement supérieure à 40% en poids.

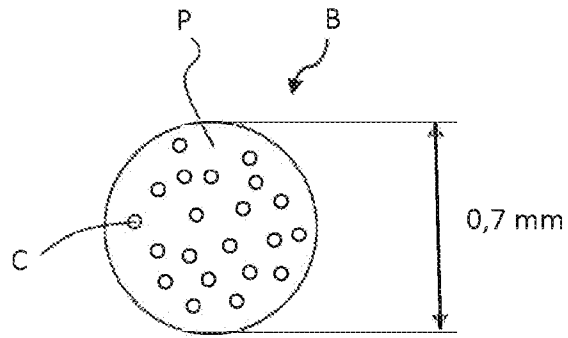


Fig. 1

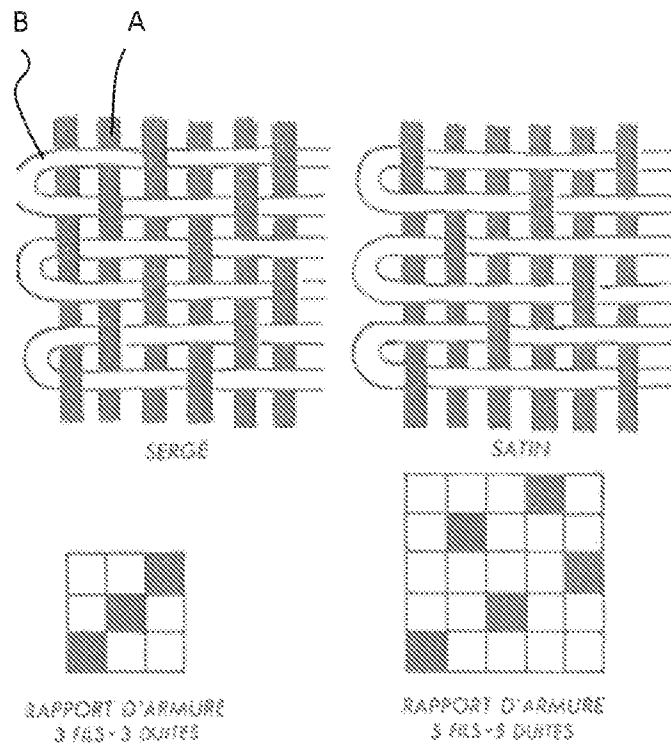


Fig. 2