

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 718 085 B1**

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(51) Int. Cl.: **C08K 3/01** (2018.01)
C08K 3/10 (2018.01)
C08K 5/20 (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)
B33Y 70/10 (2020.01)
C08K 5/54 (2006.01)
B33Y 80/00 (2015.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001496/2020

(22) Date de dépôt: 24.11.2020

(43) Demande publiée: 31.05.2022

(24) Brevet délivré: 31.01.2025

(45) Fascicule du brevet publié: 31.01.2025

(73) Titulaire(s):
ETA SA Manufacture Horlogère SA,
Schild-Rust-Strasse 17
2540 Grenchen (CH)

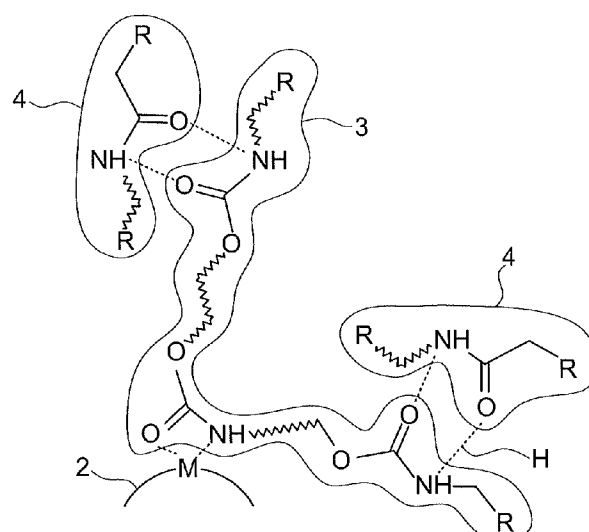
(72) Inventeur(s):
Julien Dahan, 2800 Delémont (CH)
Benoît Schnell, 2540 Grenchen (CH)

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

(54) **Article réalisé dans un matériau plastique lourd**

(57) L'invention concerne un article, notamment un composant d'habillage ou du mouvement d'horlogerie, réalisé dans un matériau comprenant en poids : une charge métallique et/ou céramique présente dans un pourcentage supérieur à 50% et inférieur ou égal à 85%, au moins un polymère présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 15% et inférieur ou égal à 50%, optionnellement au moins un agent de couplage présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 0% et inférieur à 10%, caractérisé en ce que ledit polymère (4) est lié à la charge (2) et optionnellement à l'agent de couplage (3) par une ou plusieurs des liaisons choisies parmi une liaison hydrogène, une liaison de coordination et une liaison ionique.

La présente invention se rapporte également au procédé de fabrication par moulage par injection ou par impression 3D de cet article.



Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un article et notamment à un composant horloger, réalisé dans un matériau plastique lourd et résistant aux chocs. Elle se rapporte également à son procédé de fabrication.

Arrière-plant technologique

[0002] De nombreux composants d'habillage tels que les carrures et les bracelets sont réalisés dans des matériaux plastiques. Ces composants peuvent être réalisés par des procédés de moulage, ce qui présente l'avantage de pouvoir obtenir des formes diverses sans aucune opération de reprise. Ces composants en matériau plastique ont pour caractéristique d'avoir une densité voisine de 1 et donc d'être légers. Cela peut constituer un désavantage pour l'utilisateur souhaitant porter au poignet une montre présentant un certain poids.

[0003] Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé, par exemple dans le document EP 2 482 142, de réaliser des composants horlogers, que ce soit du mouvement ou d'habillage, dans des matériaux plastiques chargés avec une poudre métallique haute densité telle qu'une poudre de tungstène. Ces composants sont réalisés par un procédé de moulage par injection ce qui permet de garder l'avantage de la mise en forme dans le moule sans reprise ultérieure tout en augmentant la densité.

[0004] Ces matériaux cumulent ainsi certains avantages des plastiques tels que la facilité de mise en forme par injection avec ceux des métaux tels que la densité, le toucher froid et l'aspect métallique.

[0005] On peut cependant observer dans ces matériaux une diminution de la résistance à la rupture et de l'allongement par rapport à la matrice polymérique d'accueil. Cette diminution est attribuée à un manque de cohésion de la matière due à l'incorporation de la poudre métallique de taille micrométrique dans des chaînes de polymères de taille nanométrique. On observe ainsi pour un matériau comprenant une charge métallique (ou céramique), une polyoléfine (polyéthylène, polypropylène) comme polymère et du polyuréthane comme agent de couplage, cette chute des propriétés due au manque de cohésion du matériau.

[0006] Cette diminution des propriétés mécaniques va impacter la capacité d'absorption des chocs du matériau, ce qui le rend inapte pour des applications dans le domaine horloger tel que pour des carrures, etc.

Résumé de l'invention

[0007] La présente invention a pour objet de proposer une nouvelle composition de matière plastique lourde permettant d'améliorer la cohésion de la matière et par là-même les propriétés mécaniques du matériau.

[0008] A cette fin, la présente invention propose un article réalisé dans un matériau comprenant en poids pour un total de 100%:

une charge dans une matière métallique et/ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 3 g/cm³, ladite charge étant présente dans un pourcentage supérieur à 50% et inférieur ou égal à 85%, au moins un polymère présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 15% et inférieur ou égal à 50%,

optionnellement au moins un agent de couplage présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 0% et inférieur à 10%,

optionnellement au moins un renfort présent dans un pourcentage compris entre 0 et 10%,

optionnellement au moins un pigment présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%,

optionnellement au moins un diluant et/ou un plastifiant présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%.

[0009] Selon l'invention, le polymère est lié à la charge et/ou l'agent de couplage est lié respectivement à la charge et au polymère, lorsque le matériau comporte au moins un agent de couplage, par une ou plusieurs des liaisons suivantes qui sont une liaison hydrogène, une liaison de coordination et une liaison ionique.

[0010] Ces liaisons s'établissent entre la surface oxydée et/ou des lacunes électroniques présentes en surface de la charge, et des groupements du polymère et/ou de l'agent de couplage. A cet effet, le polymère et/ou l'agent de couplage sont porteurs, à titre d'exemple, d'un ou plusieurs des groupements suivants : NH_x, OH, COC, C=O, COOH. Ces liaisons liant la charge, le polymère et le cas échéant l'agent de couplage permettent d'assurer une bonne cohésion du matériau. Elles ont pour caractéristique d'avoir une énergie d'interaction qui est typiquement inférieure à 100 kJ/mole, voire à 50 kJ/mole, ce qui permet de casser les liaisons entre molécules lors de la montée en température pendant le procédé de fabrication et par là-même d'assurer un meilleur mélange et une meilleure cohésion de la matière après refroidissement et reformation des liaisons.

[0011] Le matériau composite ainsi développé a une rigidité suffisante avec un module de Young supérieur ou égal à 2,5 GPa, un allongement à la rupture suffisant qui est supérieur ou égal à 5% et une charge à la rupture suffisante qui est supérieure ou égale à 30 MPa, pour une application horlogère. Il présente en outre une bonne ténacité et a une densité comprise entre 2 et 7 g/cm³.

[0012] En outre, la présente invention se rapporte au procédé de fabrication de ce matériau par moulage par injection ou par impression 3D. Le procédé présente pour caractéristique que la matière de base pour la charge est sous forme d'une poudre ayant un BET supérieur ou égal à 0.01 m²/g, de préférence à 2 m²/g, plus préférentiellement à 5 m²/g, de manière à obtenir une charge avec une surface suffisamment réactive pour former les liaisons hydrogène, ioniques et/ou de coordination avec le polymère et/ou l'agent de couplage si ce dernier est présent. La surface réactive quel que soit le type de céramique (oxydes, nitrures ou carbures) ou de métal (acier, tungstène, etc.) comporte ainsi des hydroxydes, des oxydes et/ou des lacunes électroniques.

[0013] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description suivante d'un mode de réalisation préféré, présenté à titre d'exemple non limitatif en référence aux dessins annexés.

Brève description des figures

[0014]

La figure 1 représente une pièce d'horlogerie comprenant une carrure réalisée avec le matériau en plastique lourd selon l'invention.

La figure 2 schématise les interactions entre la surface de la charge, l'agent de couplage et le polymère.

La figure 3 illustre schématiquement les liaisons hydrogènes qui s'établissent entre la charge, l'agent de couplage et le polymère.

Description détaillée de l'invention

[0015] La présente invention se rapporte à un article réalisé dans un matériau composite comprenant une matière plastique et une matière métallique ou céramique. L'article peut être un élément constitutif de montres, bijoux, bracelets, etc. Dans le domaine horloger, cet article peut être un composant d'habillage tel qu'une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, un maillon de bracelet, un cadran, une aiguille, un index de cadran, etc. A titre illustratif, une carrure 1 réalisée avec le matériau composite selon l'invention est représentée à la figure 1. Il peut également s'agir d'un composant du mouvement tel qu'une platine.

[0016] Selon l'invention, l'article est réalisé dans un matériau comportant au moins deux composants qui sont une charge métallique et/ou céramique et un polymère. Optionnellement, le matériau peut comporter un ou plusieurs agents de couplage si l'interaction physico-chimique entre la charge et le polymère n'est pas suffisante. Optionnellement, il peut également comporter un renfort. Optionnellement, il peut également comporter un ou plusieurs pigments. Optionnellement, il peut également comporter des diluants et/ou des plastifiants.

[0017] La charge peut être métallique et/ou céramique. 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. Pour la matière céramique, il peut s'agir de carbures, de nitrures ou d'oxydes tels que du ZrO₂, CeO₂, ZnO, etc. Il peut également s'agir d'une charge comportant un mélange de matières métallique et céramique. La charge dans son ensemble est majoritaire en masse mais inférieure ou égale à 85%. Elle est donc comprise en poids entre 50 et 85% (borne inférieure non incluse). Préférentiellement, elle est comprise dans un pourcentage en poids compris entre 60 et 80% et encore plus préférentiellement entre 65 et 75%. Selon l'invention, la charge est introduite lors du procédé de fabrication sous forme d'une poudre avec une surface spécifique élevée (≥ 0.01 m²/g) qui de facto, en l'absence de traitement spécifique, présentera sur sa surface des modifications de sa composition et/ou des défauts et ce quel que soit le type de charge métallique ou céramique. Il peut s'agir d'oxydes et d'hydroxydes présents sur la surface oxydée de la poudre et de défauts tels que des lacunes électroniques, qui permettront d'interagir via différentes liaisons avec le polymère et/ou l'agent de couplage si ce dernier est présent. La figure 2 schématise ainsi les interactions qui s'établissent entre la surface de la charge 2, l'agent de couplage 3 et le polymère 4.

[0018] Le matériau comporte un ou plusieurs polymères capables de générer des liaisons hydrogènes, ioniques et/ou de coordination avec la charge et/ou l'agent de couplage. Toutes ces liaisons physico-chimiques présentent pour caractéristique d'avoir une faible énergie d'interaction, typiquement comprise entre 5 et 100 kJ/mole, ce qui permet de rompre les liaisons entre molécules lors de la montée en température au cours de l'injection ou de l'impression 3D des matières, ces liaisons physico-chimiques étant rétablies lors du refroidissement de la matière après l'injection ou l'impression 3D. Cette caractéristique permet un meilleur mélange, une meilleure compatibilité entre les composants et dès lors une meilleure cohésion du matériau à l'échelle moléculaire et donc une meilleure cohésion globale du matériau. L'ensemble des polymères est présent dans un pourcentage en poids compris entre 15 et 50%. De préférence, il est présent dans un pourcentage en poids compris entre 20 et 40% et plus préférentiellement entre 25 et 35%.

[0019] Pour former une liaison hydrogène, le polymère comporte un donneur de liaison hydrogène comprenant un groupement avec un atome d'hydrogène tel qu'un groupement NH ou OH et un accepteur de liaison hydrogène comprenant un groupement avec un atome plus électronégatif que l'hydrogène tel que l'azote, l'oxygène ou un atome du groupe des halogènes tel que le fluor, le chlore, le brome, etc. La liaison hydrogène s'établit avec les hydroxydes et oxydes présents sur la surface oxydée de la charge métallique ou céramique. A titre d'exemple, le groupement hydroxyde en surface de la charge interagit avec un groupement C=O, R-OH, COC, R-NH_xR' du polymère. De préférence, les donneur et accepteur de liaisons hydrogène sont adjacents sur la chaîne du polymère. Toujours à titre d'exemple, le polymère peut être un polyamide avec le motif R-C(=O)-NH-R' avec donc le groupement C=O comprenant l'atome d'oxygène accepteur de liaison et le groupement N-H comprenant l'atome d'hydrogène donneur de liaison adjacents.

[0020] Les liaisons ioniques dans le cadre de l'invention résultent de l'interaction entre une fonction basique chargée négativement et une fonction acide chargée positivement. La liaison s'établit avec transfert d'un ion H⁺ depuis un groupement OH en surface de la charge métallique ou céramique vers le polymère. A titre d'exemple, le polymère peut comporter un groupement NH_x et plus spécifiquement être une polyamine, avec obtention R-NH_{x+1}-R'+/MO- après la réaction acido-basique.

[0021] Les liaisons de coordination sont un type particulier de liaison covalente où le doublet d'électrons communs ne provient que de l'un des atomes liés par opposition à la liaison covalente conventionnelle où un électron provient de chacun des atomes liés. Selon l'invention, cette liaison implique plus spécifiquement une base de Lewis formée par le polymère, associée à une lacune électronique en surface de la charge formant l'acide de Lewis. Tout polymère porteur d'une fonction comportant un atome porteur de doublets non liants peut partager ce doublet pour „stabiliser“ la lacune électronique. Il peut par exemple s'agir du doublet non liant de l'azote ou de l'oxygène dans R(C=O)NR', dans RO(C=O)NR' et dans R(C=O)OR'. Le polymère peut également porter des fonctions amine (NH_x) ou acide carboxylique (COOH) aptes à former cette liaison avec une lacune électronique en surface de la charge. On peut par exemple citer les polyuréthanes et les polyester.

[0022] Le matériau peut comporter un agent de couplage dans un pourcentage compris entre 0% et inférieur à 10%, avantageusement entre 0,1 et 10%, plus avantageusement entre 0,1 et 5%, encore plus avantageusement entre 0,5 et 3%. L'agent de couplage est également apte à être lié à la charge et au polymère par une ou plusieurs liaisons choisies parmi les liaisons hydrogènes, ioniques et de coordination telles que décrites ci-avant. On précisera qu'en présence d'un agent de couplage, la liaison s'établit respectivement entre l'agent de couplage et la charge et entre l'agent de couplage et le polymère sans nécessairement de liaisons directes entre la charge et le polymère. Comme pour le polymère, l'agent de couplage peut comporter au moins un groupement choisi parmi C=O, COC, OH, NH_x ou encore COOH. A titre d'exemple pour des liaisons hydrogènes, ioniques et de coordination, il peut s'agir du polyuréthane avec le motif R-OC=O-NH-R'. Préférentiellement, l'agent de couplage a une chaîne longue avec minimum 20 atomes de carbones. Toujours à titre d'exemple pour des liaisons hydrogènes, ioniques et/ou de coordination, il peut s'agir d'un hydroxysilane avec une fonction amide ou amine et avantageusement minimum 20 atomes de carbone sur la chaîne. Toujours à titre d'exemple, il peut s'agir de liaisons ioniques avec une réaction acido-basique se déroulant lors du procédé de fabrication entre la charge et l'agent de couplage avec transfert d'un ion H⁺ depuis un groupement OH en surface de la charge. Il peut également s'agir de liaisons ioniques entre l'agent de couplage et le polymère comprenant l'un ou l'autre respectivement des fonctions acide carboxylique R-COOH et amine R'-NH_x formant la base avec obtention de RCOO-/R'-NH_{x+1}+ après la réaction acido-basique. De manière alternative, le polymère et l'agent de couplage peuvent être déjà chargés avant d'être mis en présence. Auquel cas, pour l'exemple cidessus, l'agent de couplage et le polymère sont respectivement porteurs soit de la fonction basique RCOO-, soit de la fonction acide R'-NH_{x+1}+

[0023] Optionnellement, le matériau peut également comporter un renfort dans un pourcentage en poids compris entre 0 et 10%, avantageusement entre 1 et 6%. Le renfort peut être présent sous différentes formes, par exemple, sous forme de fibres ou de particules. Par exemple, il peut s'agir de fibres de verre, de billes de verre, de fibres de carbone et/ou de fibres d'aramide avec une longueur de fibres inférieure ou égale à 300 µm, et, de préférence, à 200 µm. Le renfort a pour objet d'améliorer la ténacité du matériau, de limiter le retrait de la matière lors de l'injection et/ou d'améliorer la conductivité électrique du matériau.

[0024] Optionnellement, le matériau peut également comporter un ou plusieurs pigments dans un pourcentage total compris entre 0 et 5% en poids. Le pigment peut être un pigment organique ou minéral. Par exemple, il peut s'agir du noir de carbone pour le noir, du dicétopyrrolopyrrole pour le rouge (par ex. Irgazin Red K3840LW de BASF), du phthalocyanine de cuivre pour le bleu (par ex. Heliogen Blue K7096 de BASF), d'un pigment monoazo pour le jaune (par ex. Paliotol Yellow K1760 de BASF), etc.

[0025] Optionnellement, le matériau peut également comporter des diluants et/ou des plastifiants tels que des cires (paraffines) ou autres résines de mise en œuvre (terpéniques, phénoliques, etc.) pour faciliter la mise en œuvre lors de la fabrication, l'ensemble de ces diluants et plastifiants étant compris entre 0 et 5% en poids.

[0026] A titre d'exemple et comme représenté à la figure 3, le matériau comporte la charge métallique M et/ou la charge céramique 2 avec comme polymère 4 du polyamide et comme agent de couplage 3 du polyuréthane avec préférentiellement minimum 20 atomes de carbone. Dans cet exemple, la liaison hydrogène entre le polymère, l'agent de couplage et la charge est symbolisée par des traits pointillés. Plus spécifiquement, pour cette composition, le matériau comporte,

pour un pourcentage en poids de 100%, la charge métallique telle qu'un acier inoxydable et/ou céramique telle qu'un oxyde de zirconium dans un pourcentage compris entre 65 et 80%, de préférence entre 65 et 75%, le polyamide dans un pourcentage compris entre 19.5 et 34.5%, de préférence entre 24 et 34%, et le polyuréthane dans un pourcentage compris entre 0.5 et 5%, de préférence entre 1 et 3.5%.

[0027] A titre d'exemple, le matériau comporte une charge métallique et/ou céramique et du polyuréthane avec le polyuréthane agissant à la fois comme polymère et comme agent de couplage. Dans cet exemple, aucun agent de couplage distinct du polymère n'est donc requis car l'interaction entre la charge et le polymère est suffisante pour assurer une bonne cohésion du matériau à l'issue du procédé.

[0028] A titre d'exemple, le matériau comporte une charge métallique et/ou céramique avec comme polymère du polyamide et comme agent de couplage un hydroxysilane avec une fonction amide ou amine, l'agent de couplage comportant avantageusement minimum 20 atomes de carbone.

[0029] A titre d'exemple, le matériau comporte une charge métallique et/ou céramique avec comme polymère du polyester et comme agent de couplage un hydroxysilane avec une fonction amide ou amine, l'agent de couplage comportant préférentiellement minimum 20 atomes de carbone.

[0030] L'article est fabriqué par moulage par injection ou par impression 3D. Le procédé se caractérise par le BET de la poudre de la charge qui doit être suffisant pour obtenir une surface réactive. Plus précisément, la matière de base pour la charge est une poudre ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 0.01 m²/g, de préférence à 2 m²/g, plus préférentiellement à 5 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277 de 2010.

[0031] Pour un moulage par injection, le procédé de fabrication comporte les étapes suivantes faisant référence aux charges, polymères, agents de couplages, renfort et pigments décrits précédemment:

- a) Préparer des granulés de quelques millimètres comprenant en poids :
 - la charge métallique et/ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 3 g/cm³, la charge étant présente dans un pourcentage supérieur à 50% et inférieur ou égal à 85%, de préférence entre 60 et 80% et plus préférentiellement entre 65 et 75%,
 - le ou les polymères présent dans leur ensemble dans un pourcentage supérieur ou égal à 15% et inférieur ou égal à 50%, de préférence entre 20 et 40% et plus préférentiellement entre 25 et 35%,
 - optionnellement au moins un agent de couplage présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 0% et inférieur à 10%, avantageusement entre 0,1 et 10%, plus avantageusement entre 0.1 et 5%, encore plus avantageusement entre 0.5 et 3%,
 - optionnellement un renfort présent dans un pourcentage compris entre 0 et 10%,
 - optionnellement le ou les pigments présents dans un pourcentage compris entre 0 et 5%,
 - optionnellement le diluant et/ou le plastifiant ou un mélange de diluants et/ou de plastifiants, ledit diluant et/ou ledit plastifiant ou ledit mélange de diluants et/ou de plastifiants étant présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%.
- b) Mouler par injection lesdits granulés pour former l'article. 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.

[0032] A l'étape a), les granulés peuvent être fabriqués par découpe d'un boudin issu de l'extrusion des matières premières susmentionnées. Avantageusement, l'agent de couplage si il est présent est introduit dans un premier temps dans une trémie de l'extrudeuse soit séparément, soit avec les granulés du polymère avant d'introduire la poudre métallique ou céramique dans un second temps dans l'extrudeuse. Lorsque l'agent de couplage est introduit séparément, il peut être introduit sous forme de poudre avec un d₉₀ inférieur ou égal à 500 µm et, de préférence, à 315 µm ou sous forme liquide. Le pigment peut être introduit 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.

[0033] Selon une variante, la matière métallique, ou céramique, et l'agent de couplage, si il est présent, sont introduits dans un premier temps dans une trémie de l'extrudeuse de manière à enrober la poudre métallique, ou céramique, avec l'agent de couplage avant d'introduire le polymère et le renfort.

[0034] De manière alternative, l'article peut être fabriqué par impression 3D telle que par FDM (Fusion Deposition Molding).

[0035] L'article ainsi obtenu comporte la matière métallique, et/ou céramique, et la matière plastique comprenant le polymère, et éventuellement l'agent de couplage, avec des produits issus de la réaction entre la charge, le polymère et l'agent de couplage lors de l'extrusion ou de l'injection. Il comporte également le renfort et le pigment, si pigment et renfort il y a.

[0036] Il a un module de Young supérieur ou égal à 2,5 GPa, un allongement à la rupture supérieur ou égal à 5% et une charge à la rupture supérieure ou égale à 30 MPa, ces propriétés étant mesurées selon la norme ISO 527-1A de 2019.

[0037] A titre d'exemple, des essais ont été réalisés pour fabriquer par injection des carrures partant de granulés cylindriques ayant un diamètre et une longueur respectivement de l'ordre de 4 mm et 1.5 mm. Les tableaux 1 et 2 ci-après reprennent deux exemples avec les propriétés résultantes avant et après vieillissement pendant 24h dans une étuve ventilée sans contrôle d'humidité à 60°C dans le tableau 3. Des essais de résilience par mouton pendule sur les carrures ont par ailleurs démontré la bonne ténacité des carrures réalisées avec les compositions susmentionnées.

Tableau 1 - Exemple 1 - Composition

[0038]

	Nom	Fournisseur	% massique
Charge	Poudre Métal Carpenter 3120 Surface spécifique : 0,024 m ² /g	MIM W08 ETA	72
Polymère	Polyamide PA11 Rilsan Clear G820	Arkema (France)	27
Agent de couplage	Polyurethane Elastollan 1170	BASF (Allemagne)	1

Tableau 2 - Exemple 2 - Composition

[0039]

	Nom	Fournisseur	% massique
Charge	Poudre Oxyde de Zirconium (5% alumine) Surface spécifique : 9,5 m ² /g	Comadur	71
Polymère	Polyamide PA11 Rilsan Clear G820	Arkema (France)	28
Agent de couplage	Polyurethane Elastollan 1170	BASF (Allemagne)	1

Tableau 3 - Exemples 1 et 2 - Propriétés avant et après vieillissement entre

[0040]

	Rigidité - module Young	Allongement Rupture	Contrainte Rupture
Exemple 1	3,0 GPa (3,1 GPa)	16,3% (15,4%)	55 MPa (55 MPa)
Exemple 2	4,4 GPa (4,4 GPa)	9,7% (8,8%)	63 MPa (61 MPa)

Revendications

- Article réalisé dans un matériau ayant une densité comprise entre 2 et 7 g/cm³, le matériau comprenant en poids pour un total de 100% :
 - une charge (2) dans une matière métallique et/ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 3 g/cm³, ladite charge (2) étant présente dans un pourcentage supérieur à 50% et inférieur ou égal à 85%,
 - au moins un polymère (4) présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 15% et inférieur ou égal à 50%,
 - optionnellement au moins un agent de couplage (3) présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 0% et inférieur à 10%,
 - optionnellement au moins un renfort présent dans un pourcentage compris entre 0 et 10%,
 - optionnellement au moins un pigment présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%,
 - optionnellement au moins un diluant et/ou un plastifiant présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%,
 ledit polymère (4) étant lié à la charge (2) et/ou, lorsque le matériau comporte au moins un agent de couplage (3), l'agent de couplage (3) étant respectivement lié au polymère (4) et à la charge (2) par une ou plusieurs des liaisons choisies parmi une liaison hydrogène, une liaison de coordination et une liaison ionique.
- Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge (2) est présente dans un pourcentage en poids compris entre 60 et 80% et en ce que le polymère (4) est présent dans un pourcentage compris entre 20 et 40%.

3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la charge (2) est présente dans un pourcentage en poids compris entre 65 et 75% et en ce que le polymère (4) est présent dans un pourcentage compris entre 25 et 35%.
4. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de couplage (3) est présent dans un pourcentage en poids compris entre 0.1 et 10%.
5. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent de couplage (3) est présent dans un pourcentage en poids compris entre 0.1 et 5%.
6. Article selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'agent de couplage (3) est présent dans un pourcentage en poids compris entre 0.5 et 3%.
7. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière métallique et/ou céramique comprend en surface des oxydes, des hydroxydes et/ou des lacunes électroniques impliqués dans les liaisons hydrogène, de coordination et ionique avec le polymère (4) et/ou l'agent de couplage (3).
8. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère (4) et/ou l'agent de couplage (3) sont porteurs d'un ou plusieurs des groupements choisis parmi NH_x , OH, COC, $\text{C}=\text{O}$ et COOH.
9. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une dite liaison est une liaison hydrogène, le polymère (4) et/ou l'agent de couplage (3) comportant un groupement porteur d'un atome d'hydrogène qui est un donneur de liaison hydrogène et un groupement porteur d'un élément plus électronégatif que l'hydrogène qui est un accepteur de liaison hydrogène, ladite liaison s'établissant avec un groupement hydroxyde et oxyde en surface de la charge (2).
10. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit élément est choisi parmi l'oxygène, l'azote, le chlore, le brome et le fluor.
11. Article selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que les groupements respectivement donneur et accepteur de liaison hydrogène sont adjacents sur le polymère (4) et/ou sur l'agent de couplage (3).
12. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère (4) et/ou l'agent de couplage (3) comporte un donneur de liaison hydrogène qui est un groupement NH_x et un accepteur de liaison hydrogène qui est un groupement $\text{C}=\text{O}$.
13. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère (4) est un polyamide.
14. Article selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que l'agent de couplage (3) est un polyuréthane.
15. Article selon l'une des revendications 1 à 3 ou selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que le polymère (4) est un polyuréthane, sans addition dudit agent de couplage (3).
16. Article selon l'une des revendications 4 à 12, avec comme polymère (4) du polyamide et comme agent de couplage (3) un hydroxysilane avec une fonction amide ou amine.
17. Article selon l'une des revendications 4 à 12, avec comme polymère (4) du polyester et comme agent de couplage (3) un hydroxysilane avec une fonction amide ou amine.
18. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une dite liaison est une liaison ionique avec le polymère (4) portant un groupement NH_x^+ lié à un anion de la charge (2) et/ou de l'agent de couplage (3).
19. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la charge (2) porte un anion O^- .
20. Article selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que l'agent de couplage (3) porte un anion R-COO^- .
21. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une dite liaison est une liaison de coordination avec le polymère (4) et/ou l'agent de couplage (3) portant des fonctions amine ou acide carboxylique formant ladite liaison avec une lacune électronique en surface de la charge (2).
22. Article selon l'une des revendications 4 à 21, caractérisé en ce que l'agent de couplage (3) comporte au minimum 20 atomes de carbone.
23. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau comporte, pour un pourcentage de 100%, ladite charge (2) dans un pourcentage compris entre 65 et 80%, ledit polymère (4) étant du polyamide dans un pourcentage compris entre 19.5 et 34.5%, et ledit agent de couplage (3) étant du polyuréthane dans un pourcentage compris entre 0.5 et 5%.
24. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit matériau comporte ladite charge (2) dans un pourcentage compris entre 65 et 75%, ledit polymère (4) dans un pourcentage compris entre 24 et 34%, et ledit agent de couplage (3) dans un pourcentage compris entre 1 et 3.5%.
25. Article selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le renfort est présent dans un pourcentage en poids compris entre 1 et 6%.
26. Article selon l'une des revendications 1 à 22 ou selon la revendication 25, caractérisé en ce que ledit renfort est formé de fibres de verre, de billes de verre, de fibres de carbone et/ou de fibres d'aramide.

27. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un composant d'habillage ou d'un composant du mouvement en horlogerie.
28. Procédé de fabrication d'un article selon l'une des revendications précédentes, comprenant :
- a) une étape de mise à disposition des matières de base pour la charge (2), le polymère (4), et optionnellement l'agent de couplage (3), le renfort et le pigment, avec :
 - la charge (2) dans une matière métallique et/ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 3 g/cm³, ladite charge (2) étant présente dans un pourcentage supérieur à 50% et inférieur ou égal à 85%,
 - le polymère (4) présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 15% et inférieur ou égal à 50%,
 - l'agent de couplage (3) présent dans un pourcentage supérieur ou égal à 0% et inférieur à 10%,
 - le renfort présent dans un pourcentage compris entre 0 et 10%,
 - le pigment présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%,
 - le diluant et/ou le plastifiant présent dans un pourcentage compris entre 0 et 5%,
 - b) une étape de façonnage des matières de base pour réaliser l'article par une technique de moulage par injection ou par une technique d'impression 3D,
- le procédé étant caractérisé en ce que la matière de base pour la charge (2) est une poudre ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 0.01 m²/g, de préférence à 2 m²/g, plus préférentiellement à 5 m²/g et en ce que, après l'étape de façonnage, ledit polymère (4) est lié à la charge (2) et/ou, lorsque le matériau comporte au moins un agent de couplage (3), l'agent de couplage (3) est respectivement lié au polymère (4) et à la charge (2) par une ou plusieurs des liaisons choisies parmi une liaison hydrogène, une liaison de coordination et une liaison ionique.

Fig. 1

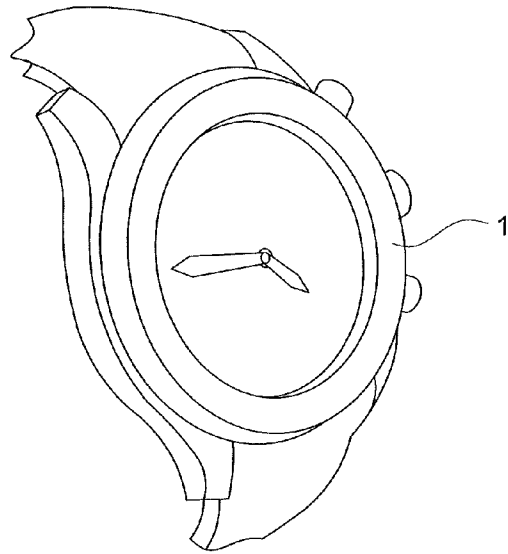


Fig. 2

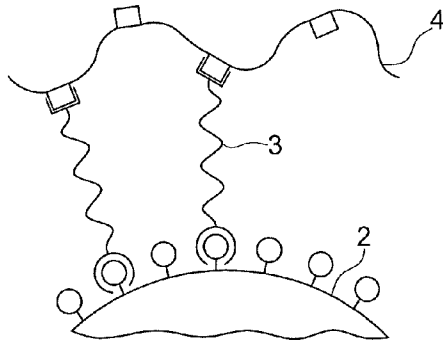


Fig. 3

