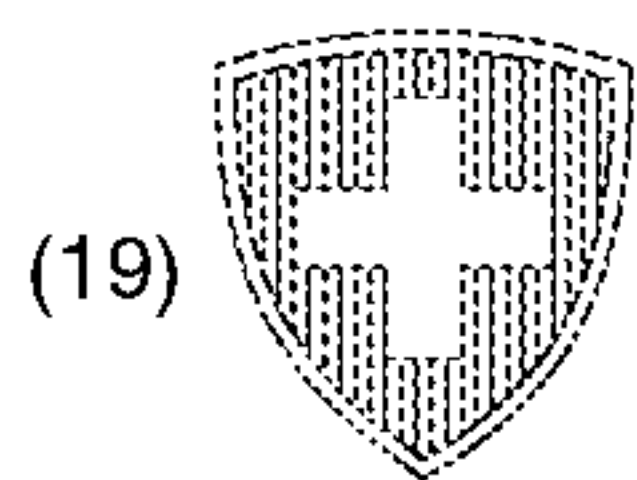




CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 715 694 A2**

(51) Int. Cl.: **G04B 37/22** (2006.01)
B22F 3/22 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
B29K 55/02 (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: 01604/18

(22) Date de dépôt: 24.12.2018

(43) Demande publiée: 30.06.2020

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

(72) Inventeur(s):
Pablo Rodriguez, 2000 Neuchâtel (CH)
Juliette Muller, 2520 La Neuveville (CH)
Nicolas François, 2000 Neuchâtel (CH)
Julien Huser, 2603 Péry (CH)
Julien Dahan, 2900 Porrentruy (CH)

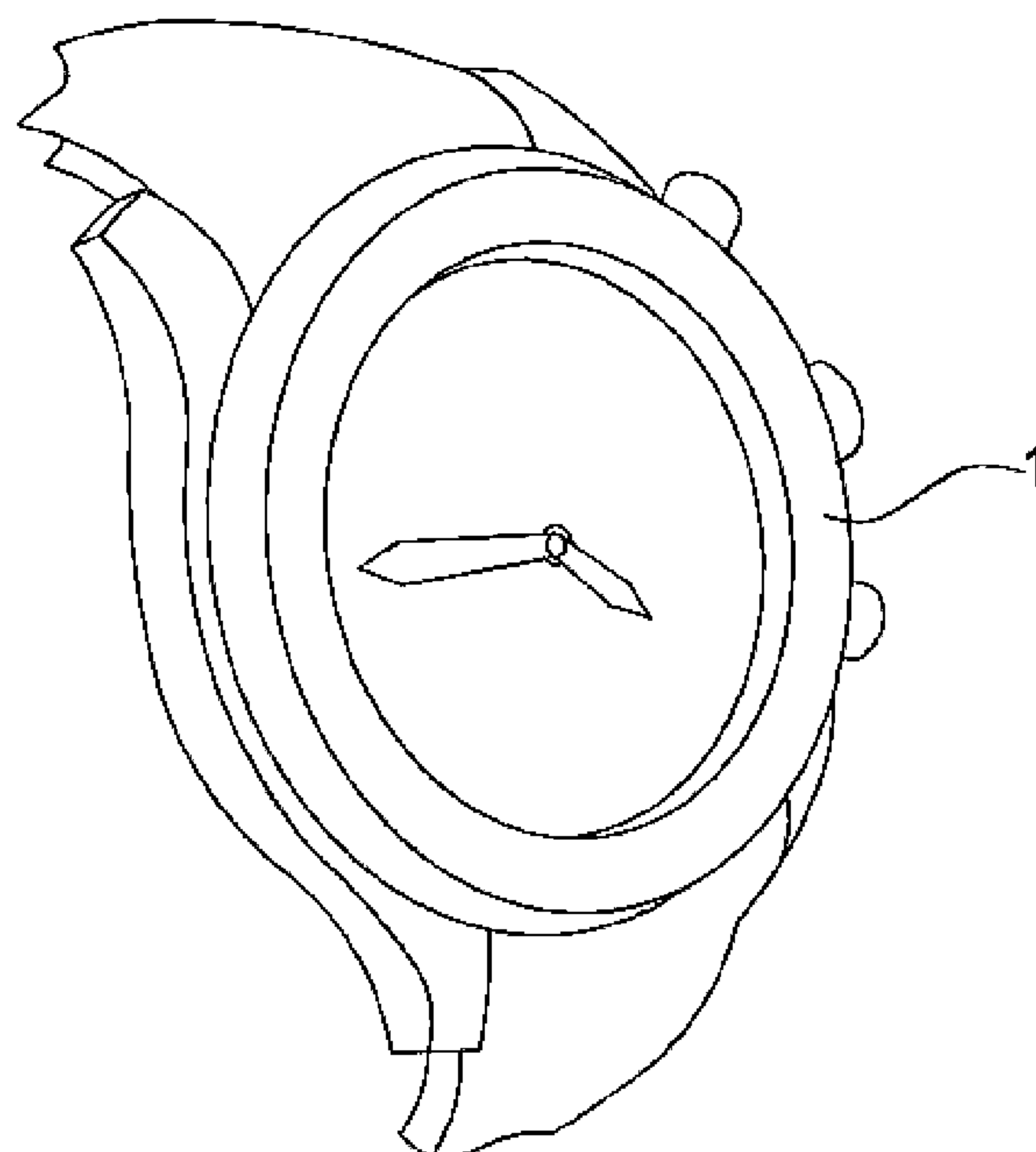
(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Article décoratif réalisé dans un matériau composite lourd.**

(57) L'invention concerne un article décoratif réalisé dans un matériau moulé ayant une densité comprise entre 2 et 7 g/cm³, le matériau moulé comprenant en poids :

- 60 à 90% d'une matière métallique ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 5 g/cm³,
- 10 à 32% d'une matière plastique comprenant une résine thermoplastique et un agent de couplage,
- 0 à 8% d'un renfort,
- 0 à 3% d'un pigment.

La présente invention se rapporte également au procédé de fabrication par moulage par injection de cet article décoratif.



Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention se rapporte à un article décoratif et notamment à un composant d'habillage en horlogerie, réalisé dans un matériau composite lourd et résistant aux chocs. Elle se rapporte également à son procédé de fabrication.

ART ANTERIEUR

[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.

RESUME DE L'INVENTION

[0004] La présente invention a pour objet de proposer une nouvelle composition de matière composite lourde répondant aux critères esthétiques et mécaniques, et en particulier de ténacité, des applications horlogères.

[0005] A cette fin, la présente invention propose un article décoratif réalisé dans un matériau comprenant en poids :

- 60 à 90% d'une matière métallique ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 5 g/cm³,
- 10 à 32% d'une matière plastique comprenant une résine thermoplastique ou un mélange de résines thermoplastiques et un agent de couplage,
- 0 à 8% d'un renfort,
- 0 à 3% d'un pigment.

[0006] Préférentiellement, le matériau comprend comme matière métallique un acier inoxydable, comme résine thermoplastique un MABS (méthylméthacrylate butadiène styrène) et comme agent de couplage un copolymère d'éthylène-acide méthacrylique.

[0007] Avantageusement, le matériau comprend un renfort dans un pourcentage en poids supérieur ou égal à 1% afin d'augmenter la ténacité du matériau et/ou de limiter le retrait du matériau lors du moulage. Ce renfort peut être présent sous différentes formes, par exemple, sous forme de fibres ou de particules.

[0008] Par ailleurs, le matériau peut comporter un pigment organique tel que du noir de carbone.

[0009] Le matériau composite ainsi développé a une densité comprise entre 2 et 7g/cm³ et présente une bonne ténacité.

[0010] En outre, la présente invention se rapporte au procédé de fabrication de ce matériau qui est optimisé pour assurer un mélange homogène et une bonne compatibilité entre les différents composants du matériau.

[0011] 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 au dessin annexé.

BREVE DESCRIPTION DE LA FIGURE

[0012] La figure 1 représente une pièce d'horlogerie comprenant une carrure réalisée avec le matériau en composite lourd selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0013] La présente invention se rapporte à un article décoratif réalisé dans un matériau composite comprenant une matière plastique et une matière métallique ou céramique. L'article décoratif 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.

[0014] L'article décoratif est réalisé par moulage par injection. Le procédé de fabrication comporte les étapes consistant à:

- a) Préparer des granulés de quelques millimètres comprenant en poids:
- 60 à 90 % d'une matière métallique ou céramique ayant une densité supérieure ou égale 5 g/cm^3 ,
 - 9 à 25% d'une résine thermoplastique ou d'un mélange de résines thermoplastiques,
 - 1 et 7% d'un agent de couplage,
 - 0 à 8 % d'un renfort, de préférence entre 1 et 6%,
 - 0 à 3 % d'un pigment,
- b) Mouler par injection lesdits granulés pour former l'article décoratif. L'injection est réalisée dans un moule qui a une température de l'ordre de $90\text{-}100^\circ\text{C}$ tandis que la matière lors de l'injection a une température comprise entre 200 et 300°C , et, de préférence, entre 220 et 280°C .

[0015] A l'étape a), les granulés peuvent être fabriqués par découpe d'un boudin issu de l'extrusion des matières premières susmentionnées. Avantageusement, la matière métallique ou céramique et l'agent de couplage tous deux sous forme de poudre 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 la résine thermoplastique et le renfort. Ainsi, dans un second temps, la résine thermoplastique et le renfort sont introduits par exemple latéralement dans une autre trémie de l'extrudeuse. Le pigment peut être introduit lors de l'extrusion et avantageusement dans le second temps. Il est également envisageable de le mélanger aux granulés juste avant l'injection.

[0016] La poudre métallique peut, par exemple, être une poudre d'acier conventionnel au carbone, d'acier inoxydable, de cuivre, d'un alliage de cuivre ou une poudre de tungstène. Une poudre de métaux précieux ou d'un alliage de métaux précieux typiquement d'or, d'argent, de platine peut également être envisagée. Préférentiellement, il s'agit d'une poudre d'acier inoxydable sans nickel. La poudre d'acier est préférentiellement présente dans un pourcentage en poids compris entre 60 et 80%. La poudre de tungstène est préférentiellement présente dans un pourcentage en poids compris entre 65 et 90%. Il peut également s'agir d'une poudre céramique telle qu'une poudre de ZrO_2 , CeO_2 , ZnO , etc. Certaines poudres céramiques peuvent présenter l'avantage d'être blanches, ce qui, en comparaison avec des poudres métalliques, facilite la coloration par les pigments. Avantageusement, la poudre métallique ou céramique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 71 et 80%. La poudre a une granulométrie telle que d_{90} est inférieur ou égal à $100 \mu\text{m}$, de préférence à $30 \mu\text{m}$, et plus préférentiellement à $16 \mu\text{m}$.

[0017] La résine thermoplastique peut être un polyamide, un acrylique, une polyoléfine, un polyester, un polycarbonate, un acrylonitrile butadiène styrène, un méthylméthacrylate butadiène styrène, un acide polylactique, un polysulfure de phénylène, un polyétheréthercétone, un polyméthacrylate de méthyle, un polyoxyméthylène, teréphthalate (PBT), ainsi que des résines thermoplastiques elastomères etc., ou un mélange de ces dernières. Préférentiellement, il s'agit d'un méthylméthacrylate butadiène styrène (MABS) qui est une nuance d'ABS transparent. Préférentiellement, la résine thermoplastique est introduite sous forme de poudre pour faciliter le mélange lors de la préparation des granulés. Dans le cas du MABS disponible commercialement sous forme de granulés de quelques millimètres de diamètre, une étape préalable à l'étape a) consiste à microniser les granulés pour obtenir une poudre avec un d_{90} inférieur ou égal à $500 \mu\text{m}$ et, de préférence, à $315 \mu\text{m}$.

[0018] L'agent de couplage est nécessaire pour assurer une bonne accroche entre la poudre métallique ou céramique et la résine thermoplastique. Avantageusement, il s'agit d'un copolymère d'éthylèneacide méthacrylique avec un pourcentage en poids compris entre 5 et 20% d'acide méthacrylique dans le copolymère. Avantageusement, ce copolymère est utilisé en combinaison avec le MABS comme résine thermoplastique. Cet agent de couplage peut être introduit sous forme de poudre avec un d_{90} inférieur ou égal à $500 \mu\text{m}$ et, de préférence, à $315 \mu\text{m}$.

[0019] 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 $300 \mu\text{m}$, et, de préférence, à $200 \mu\text{m}$. Il a pour objet d'améliorer la ténacité du matériau et/ou de limiter le retrait de la matière lors de l'injection.

[0020] Le pigment est préférentiellement un pigment organique ayant un pouvoir de coloration de la poudre métallique ou céramique plus important que les pigments inorganiques. 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. Palitol Yellow K1760 de BASF), etc. Selon une variante, le pigment peut être fluorescent et/ou phosphorescent.

[0021] L'article ainsi obtenu comporte une matière métallique ou céramique et une matière plastique, aussi dite synthétique, comprenant la résine thermoplastique, l'agent de couplage et un éventuel produit issu de la réaction entre la résine 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.

[0022] 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 3 mm. Les granulés comprennent un mélange homogène en poids de 72% de poudre d'acier inoxydable sans Ni (Fe17Cr11Mn3Mo) de Carpenter ayant un $d_{90} < 16 \mu\text{m}$, de 18.5% de MABS (Terlux 2802) micronisés avec un $d_{90} < 315 \mu\text{m}$, de 3.5% d'éthylène-acide méthacrylique avec 15% d'acide (Coathylene RP 9065-34), de 6% de fibres de verre de 200 μm de long (Glasfasser-Flocken de Suter-Kunststoffe AG). Un autre mélange présentant les mêmes pourcentages de MABS et d'agent de couplage mais avec 71% d'acier inoxydable et 1% de noir de carbone (Printex 55 noir) a été préparé.

[0023] Le rendu esthétique des carrures est bon avec une couleur grise pour la composition sans pigment et une couleur noire pour celle avec le pigment. Les carrures ainsi obtenues ont une densité de 3.05 g/cm³ pour la version grise et de 3 g/cm³ pour la version noire. Des essais de résilience par chocs au mouton pendule suivis de tests d'étanchéité sur les carrures intégrées à des boîtiers ont par ailleurs démontré la bonne ténacité des carrures réalisées avec la composition susmentionnée.

Revendications

1. Article décoratif réalisé dans un matériau moulé ayant une densité comprise entre 2 et 7 g/cm³, le matériau moulé comprenant en poids :
 - 60 à 90% d'une matière métallique ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 5 g/cm³,
 - 10 à 32% d'une matière plastique comprenant une résine thermoplastique ou un mélange de résines thermoplastiques et un agent de couplage,
 - 0 à 8% d'un renfort,
 - 0 à 3% d'un pigment.
2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière métallique est un acier conventionnel au carbone, un acier inoxydable, du tungstène, du cuivre ou un alliage de cuivre.
3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière métallique est un acier inoxydable présent dans le matériau moulé dans un pourcentage en poids compris entre 60 et 80%.
4. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière métallique est du tungstène présent dans le matériau moulé dans un pourcentage en poids compris entre 65 et 90%.
5. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière céramique est un oxyde de zinc, un oxyde de zirconium ou un oxyde de cérium.
6. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière métallique est un métal précieux ou un alliage de métaux précieux.
7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière métallique ou céramique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 71 et 80%.
8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine thermoplastique est choisie parmi la liste comprenant un polyamide, un acrylique, une polyoléfine, un polyester, un polycarbonate, un acrylonitrile butadiène styrène, un méthylméthacrylate butadiène styrène, un acide polylactique, un polysulfure de phénylène, un polyétheréthercétone, un polyméthacrylate de méthyle et un polyoxyméthylène, un polyuréthane.
9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine thermoplastique est le méthylméthacrylate butadiène styrène.
10. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine thermoplastique est présente dans un pourcentage en poids par rapport au matériau moulé compris entre 15 et 20%.
11. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de couplage est un copolymère d'éthylène-acide méthacrylique.
12. Article selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide méthacrylique est présent dans un pourcentage en poids compris entre 5 et 20% dans le copolymère.
13. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le renfort est formé de fibres de verre, de billes de verre, de fibres de carbone et/ou de fibres d'aramide.
14. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le renfort est présent dans un pourcentage en poids compris entre 1 et 6%.
15. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pigment est organique.
16. Article selon la revendication 15, caractérisé en ce que le pigment est fluorescent et/ou phosphorescent.
17. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un composant d'habillement en horlogerie choisi parmi la liste comprenant une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, un maillon de bracelet, un cadran, une aiguille et un index de cadran.

18. Procédé de fabrication d'un article décoratif comprenant les étapes successives consistant à :
 - a) Préparer des granulés comprenant
 - 60 à 90 % d'un matériau métallique ou céramique ayant une densité supérieure ou égale à 5 g/cm³,
 - 9 à 25% d'une résine thermoplastique,
 - 1 à 7% d'un agent de couplage,
 - 0 à 8 % d'un renfort,
 - 0 à 3 % d'un pigment,
 - b) Mouler par injection lesdits granulés pour former l'article décoratif.
19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la résine thermoplastique est un méthylméthacrylate butadiène styrène.
20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le méthylméthacrylate butadiène styrène est sous forme de poudre avec un d90 inférieur ou égal à 500 µm, de préférence à 315 µm.
21. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que le pourcentage en poids de méthylméthacrylate butadiène styrène est compris entre 15 et 25% en poids, de préférence entre 15 et 20%.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'agent de couplage est un copolymère d'éthylèneacide méthacrylique sous forme de poudre avec un d90 inférieur ou égal à 500 µm, de préférence à 315 µm.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que la poudre métallique ou céramique a un d90 inférieur ou égal à 100 µm, de préférence à 30 µm, et plus préférentiellement à 16 µm.
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que le renfort est sous forme de fibres ayant une longueur inférieure ou égale à 300 µm, de préférence à 200 µm.
25. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape a) réalisée par extrusion consiste à introduire, dans un premier temps, dans une trémie d'une extrudeuse une poudre du matériau métallique ou céramique et une poudre de l'agent de couplage et, dans un second temps, dans une autre trémie latérale de l'extrudeuse la résine thermoplastique et le renfort de manière à enrober la poudre du matériau métallique ou céramique avec l'agent de couplage avant d'introduire la résine thermoplastique et le renfort.
26. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le pigment est introduit dans l'autre trémie latérale ou lors du moulage par injection.

Fig. 1

