

(19)



(11)

**EP 2 468 127 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**27.06.2012 Bulletin 2012/26**

(51) Int Cl.:

**A44C 27/00 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **11193937.7**

(22) Date de dépôt: **16.12.2011**

(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**

(30) Priorité: **23.12.2010 CH 21652010**

(71) Demandeur: **BIWI S.A.**

**2855 Glovelier (CH)**

(72) Inventeur: **Bourquard, Pascal**

**2854 Bassecourt (CH)**

(74) Mandataire: **GLN**

**Rue du Puits-Godet 8a  
2000 Neuchâtel (CH)**

(54) **Pièce de bijouterie et procédé de fabrication d'une telle pièce**

(57) La présente invention concerne une pièce de bijouterie, au moins partiellement réalisée en un matériau composite comprenant une matrice élastomère dans laquelle sont dispersées des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant des microfibrilles, des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, et leurs mélanges, ledit matériau composite étant obtenu à partir d'une com-

position comprenant entre 60% et 95% en poids d'au moins un élastomère, entre 0% et 5% en poids de microfibrilles et entre 0% et 40% en poids de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, par rapport au poids total de la composition, au moins l'une desdites charges de renfort étant présente.

**EP 2 468 127 A1**

## Description

### Domaine technique

**[0001]** La présente invention se rapporte à des pièces de bijouterie. L'invention concerne également un procédé de fabrication de telles pièces.

**[0002]** Dans la présente invention, pièce de bijouterie désigne tout objet de parure, mais également des composants utilisés dans l'horlogerie ou dans la joaillerie. Plus particulièrement, l'invention concerne des bracelets, tels que des bracelets de montre.

### Etat de la technique

**[0003]** Il est déjà connu de réaliser certains composants utilisés dans la bijouterie, et plus spécifiquement dans l'horlogerie, à partir d'une composition comprenant un polymère et des fibres. Par exemple, le brevet US 7,575,800 décrit un composant "glissant" d'horlogerie, tel qu'une roue, une came ou un arbre, réalisé dans un matériau comprenant une matrice, telle qu'une résine PTFE ou polycarbonate, et des fibres de carbone. Toutefois, il est précisé que la quantité de fibres doit être supérieure à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0004]** Le brevet GB 2 349 239 décrit une boîte de montre réalisée dans un matériau composite comprenant une matrice polymère, tel que époxy ou polyester, et des fibres. Aucune composition précise n'est toutefois indiquée. De plus, le cahier des charges d'une boîte de montre ne correspond pas au cahier des charges d'un bracelet par exemple.

**[0005]** Par ailleurs, les polymères utilisés jusqu'à présent ne sont généralement pas compatibles avec les normes de la FDA ou la norme Reach. De ce fait, les pièces, telles que les bracelets, en contact avec la peau, ne sont pas non plus compatibles avec ces normes.

**[0006]** Un but de la présente invention est donc de pallier ces inconvénients, en proposant des pièces de bijouterie permettant d'utiliser des matériaux compatibles avec les normes de la FDA ou la norme Reach tout en présentant des propriétés permettant de répondre à leur cahier des charges.

### Divulcation de l'invention

**[0007]** A cet effet, il est proposé une pièce de bijouterie, au moins partiellement réalisée en un matériau composite comprenant une matrice élastomère dans laquelle sont dispersées des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant des microfibrilles, des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, et leurs mélanges, ledit matériau composite étant obtenu à partir d'une composition comprenant entre 60% et 95% en poids d'au moins un élastomère, entre 0% et 5% en poids de microfibrilles et entre 0% et 40% en poids de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, par rapport au poids total de la com-

position, au moins l'une desdites charges de renfort étant présente.

**[0008]** Une telle composition permet d'obtenir, notamment lors du processus de fabrication par injection, des structures telles que des bracelets de montre avec trous, du fait de propriétés mécaniques intéressantes (rigidité) et une bonne répartition des fibres.

**[0009]** La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une pièce de bijouterie telle que définie ci-dessus et comprenant les étapes suivantes:

- a) préparation d'une composition comprenant au moins un élastomère et des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant des microfibrilles, des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, et leurs mélanges, la quantité d'élastomère étant comprise entre 60% et 95% en poids, la quantité de microfibrilles étant comprise entre 0% et 5% en poids et la quantité de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène étant comprise entre 0% et 40% en poids, par rapport au poids total de la composition, au moins l'une desdites charges de renfort étant présente
- b) moulage de la composition obtenue à l'étape a), et
- c) post-étuvage.

### Brève description des dessins

**[0010]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple et faite en référence aux dessins dans lesquels :

- la figure 1 représente des essais de traction simple (norme ISO 37) sur des échantillons conformes à l'invention, les charges de renfort étant des fibres ;
- la figure 2 représente des essais de tenue à la traction sur des échantillons conformes à l'invention et comparatif comprenant des trous d'ardillons, les charges de renfort étant des fibres, et
- la figure 3 représente des essais de tenue à la traction sur des échantillons conformes à l'invention et comparatif comprenant des trous d'ardillons, les charges de renfort étant des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène.

### Mode(s) de réalisation de l'invention

**[0011]** Selon l'invention, la pièce de bijouterie est réalisée à partir d'une composition comprenant au moins un élastomère et des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant des microfibrilles, des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, et leurs mélanges.

**[0012]** De préférence, l'élastomère est choisi parmi le groupe comprenant les élastomères nitriles et les fluoroélastomères.

**[0013]** Dans la présente invention, le terme « fluoroélastomères » est utilisé au sens général indépendamment de la teneur en fluor et désigne à la fois les élastomères fluorés dont la chaîne principale est partiel-

lement substituée, c'est-à-dire les fluoroélastomères communément appelés FKM, ainsi que les élastomères fluorés dont la chaîne principale est entièrement substituée, c'est-à-dire les perfluoroélastomères communément appelés FFKM. Ces élastomères peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres élastomères appropriés ou types de FKM ou FFKM. Les fluoroélastomères sont des polymères amorphes présentant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (25°C). Ils sont à distinguer des polymères plastiques, tel que le PTFE. Le PTFE est un polymère thermoplastique rigide et non un élastomère.

**[0014]** De préférence, l'élastomère est un fluoroélastomère, et plus préférentiellement un fluoroélastomère de type FKM.

**[0015]** La quantité d'élastomère est comprise entre 60% et 95% en poids, de préférence entre 70% et 90% en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0016]** Selon une première variante de réalisation, les charges de renfort sont des microfibrilles. De préférence, la composition selon l'invention comprend entre 0,1% et 4%, de préférence entre 0,2% et 2%, plus préférentiellement entre 0,4% et 1,5%, et plus préférentiellement encore entre 0,5% et 1,25% en poids de microfibrilles par rapport au poids total de la composition.

**[0017]** Dans la présente invention, les fibres utilisées sont des microfibrilles définies par leur longueur moyenne comprise entre 10 µm et 2 mm et par leur diamètre moyen compris entre 50 µm et 0.5 mm.

**[0018]** D'une manière avantageuse, les fibres sont choisies parmi le groupe comprenant les fibres à base aramide, les fibres de bois, les fibres de verre, les fibres de carbone et leurs mélanges. De préférence, on utilise des fibres à base aramide ou Kevlar®. Ces fibres peuvent se présenter incorporées dans un mélange maître. De préférence, le mélange maître est choisi pour répondre aux normes de la FDA ou à la norme Reach.

**[0019]** De préférence, le rapport longueur moyenne/diamètre moyen des fibres est compris entre 20 et 150 et de préférence comprise entre 40 et 100. Plus préférentiellement, on utilise des fibres courtes, avec un rapport longueur moyenne/diamètre moyen supérieur à 50.

**[0020]** Selon une autre variante de réalisation, les charges de renfort sont des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène (PTFE). La composition comprend de préférence entre 10% et 40%, de préférence entre 15% et 35%, plus préférentiellement entre 20% et 30% en poids de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène par rapport au poids total de la composition.

**[0021]** Les nanoparticules de polytétrafluoroéthylène peuvent se présenter incorporées dans un mélange maître. De préférence, le mélange maître est choisi pour répondre aux normes de la FDA ou à la norme Reach.

**[0022]** Les nanoparticules de PTFE peuvent être par exemple générées in situ durant la synthèse de l'élastomère afin d'avoir une connexion interfaciale de nature chimique. Plus spécifiquement, il est possible d'utiliser comme élastomère pour la composition utilisée dans l'in-

vention, un élastomère fluoré comprenant de telles nanoparticules de PTFE générées in situ tels que les élastomères Tecnoflon® produits selon la technologie brevetée d'après le brevet EP 1031607 de Solvay Solexis.

**[0023]** Il est bien évident que les microfibrilles et les nanoparticules de PTFE peuvent être utilisées en mélange.

**[0024]** D'autres charges peuvent être considérées telles que la silice ou le noir de carbone.

**[0025]** La composition peut comprendre également des agents de vulcanisation ou de réticulation propres à l'élastomère, et autres additifs traditionnels communément utilisés par l'homme du métier dans le domaine des formulations à base d'élastomère, et plus particulièrement des formulations à base de fluoroélastomère. Les agents de réticulation peuvent être de type peroxyde, la concentration étant optimisée selon les pratiques connues de l'homme du métier.

**[0026]** Avantageusement, la composition peut comprendre en outre un agent colorant, tel qu'un colorant ou de préférence un pigment. Des mélanges de colorants et/ou de pigments peuvent être utilisés.

**[0027]** De préférence, on utilisera les nanoparticules de PTFE pour des couleurs peu chargées, telles que des couleurs claires ou pastel, et des microfibrilles pour des couleurs chargées, telles que des couleurs foncées ou vives.

**[0028]** La pièce de bijouterie selon l'invention est obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) préparation d'une composition telle que définie ci-dessus,
- b) moulage de la composition obtenue à l'étape a) pour obtenir la forme désirée, et
- c) post-étuvage.

**[0029]** Le moulage peut se faire par tout procédé connu, tel qu'en injection ou en compression. La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier en fonction de la pièce, par exemple entre 60 et 300 secondes en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition.

**[0030]** Une pièce de bijouterie selon l'invention présente une tenue mécanique améliorée. Par ailleurs, il a été observé, d'une manière surprenante, que le procédé selon l'invention permettait une amélioration du processus de fabrication, à savoir une baisse du rebut. De plus, il a été observé un gain de productivité avec une diminution de la durée de vulcanisation.

**[0031]** La pièce de bijouterie peut être par exemple un bracelet, notamment un bracelet de montre. Plus spécifiquement, un bracelet selon l'invention peut présenter des formes et des découpes particulières et répondre malgré tout à un cahier des charges sévère en termes de tenue mécanique, et plus spécifiquement en termes de résistance à la traction. La présente invention permet

d'utiliser des fluoroélastomères, notamment de type FKM, compatibles avec les normes FDA et la norme Reach.

#### Exemples

##### [0032] Exemple 1 :

[0033] Des échantillons conformes à l'invention ont été réalisés, avec un élastomère FKM et 0,5%, 1,25% et 2% de microfibres de Kevlar®. A titre comparatif, un échantillon a été réalisé sans microfibre.

[0034] Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation sont représentées sur la figure 1.

[0035] L'évolution de la contrainte est ici donnée pour des déformations inférieures à 150%, gamme de déformation dans laquelle travaillent généralement les pièces au niveau macroscopique.

[0036] La courbe A correspond à 0% de microfibres, la courbe B correspond à 0,5% de microfibres, la courbe C correspond à 1,25% de microfibres et la courbe D correspond à 2% de microfibres.

[0037] La rigidité croissante de par l'introduction des fibres en plus grande concentration permet au fabricant utilisant cette technologie d'optimiser la tenue mécanique d'une structure donnée. Toutefois, il apparaît de manière surprenante un optimum au niveau de la concentration de fibres, donné par de meilleurs résultats relatifs aux critères observés, en particulier l'injectabilité, le taux de rebuts, et la tenue mécanique.

##### [0038] Exemple 2 :

[0039] Des échantillons conformes à l'invention ont été réalisés avec un élastomère FKM (à préciser) et 0,5% en poids de microfibres de Kevlar®. A titre comparatif, un échantillon a été réalisé sans microfibre.

[0040] Les échantillons sont des éprouvettes rectangulaires de largeur 20 mm et d'épaisseur 3 mm. Des trous rectangulaires espacés de longueurs différentes ont été réalisés dans ces éprouvettes de manière à simuler des trous d'ardillons dans un bracelet. Les trous ont une dimension de 4x2,5 mm, avec un rayon de courbure de 0,2.

[0041] Les résultats apparaissent sur la figure 2 qui représente la tenue à la traction en fonction de la distance entre les trous.

[0042] Les lettres A et B représentent respectivement les échantillons sans et avec microfibres.

[0043] Les résultats montrent que, grâce à la présence de microfibres, pour une distance entre les trous de 3,5 mm, le gain en tenue à la traction est de 31 %, pour une distance entre les trous de 3 mm, le gain en tenue à la traction est de 12%, pour une distance entre les trous de 2,5 mm, le gain en tenue à la traction est de 43% et pour une distance entre les trous de 1,5 mm, le gain en tenue à la traction est de 48%.

##### [0044] Exemple 3 :

[0045] Des échantillons conformes à l'invention ont été réalisés avec un élastomère Tecnoflon® de Solvay Solexis FKM comprenant 23% en poids de nanoparticules

de PTFE. A titre comparatif, un échantillon a été réalisé sans nanoparticules.

[0046] Les échantillons sont des éprouvettes rectangulaires de largeur 20 mm et d'épaisseur 3 mm. Des trous circulaires, de diamètre de 2 mm, et espacés de longueurs différentes ont été réalisés dans ces éprouvettes de manière à simuler des trous d'ardillons dans un bracelet.

[0047] Les résultats apparaissent sur la figure 3 qui représente d'une part la tenue à la traction en fonction de la distance entre les trous et d'autre part le gain obtenu grâce à la présence de nanoparticules de PTFE dans les échantillons conformes à l'invention.

[0048] La courbe comprenant des losanges correspond aux échantillons sans nanoparticules et la courbe comprenant des carrés correspond aux échantillons avec nanoparticules de PTFE selon l'invention.

[0049] Les résultats montrent que, grâce à la présence de nanoparticules de PTFE, on améliore la tenue à la traction quelle que soit la distance entre les trous.

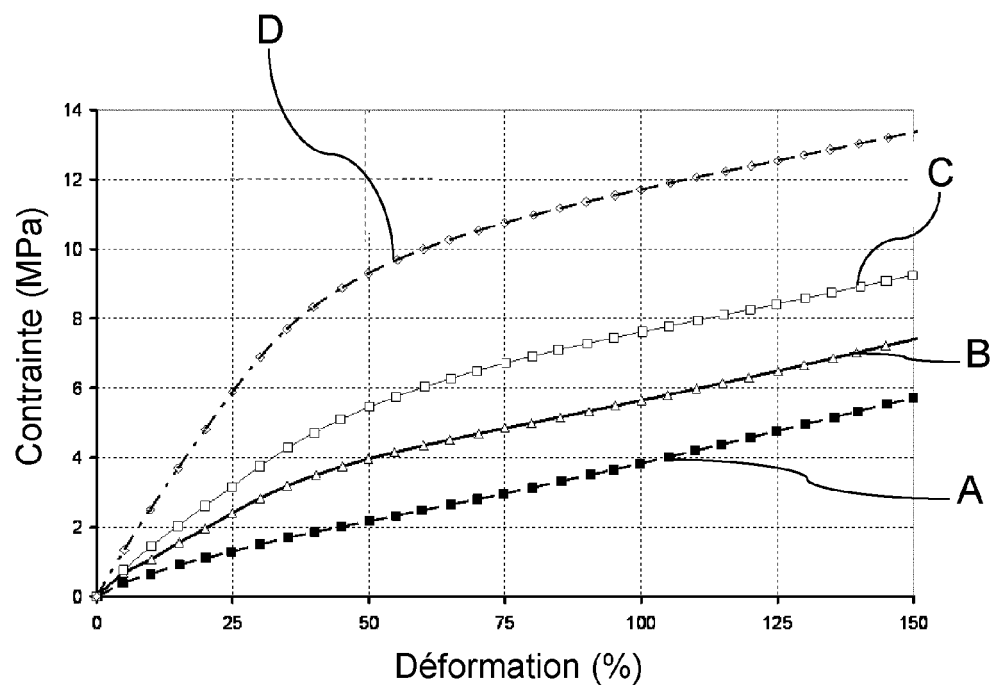
[0050] Ainsi, l'utilisation de microfibres et/ou de nanoparticules de PTFE associées à un élastomère de type fluoroélastomère permet d'obtenir une pièce de bijouterie telle qu'un bracelet de montre pouvant présenter des formes et des découpes particulières et répondre malgré tout à un cahier des charges sévère en termes de tenue mécanique, et plus spécifiquement en termes de résistance à la traction, et en terme de compatibilité avec les normes FDA et la norme Reach.

#### Revendications

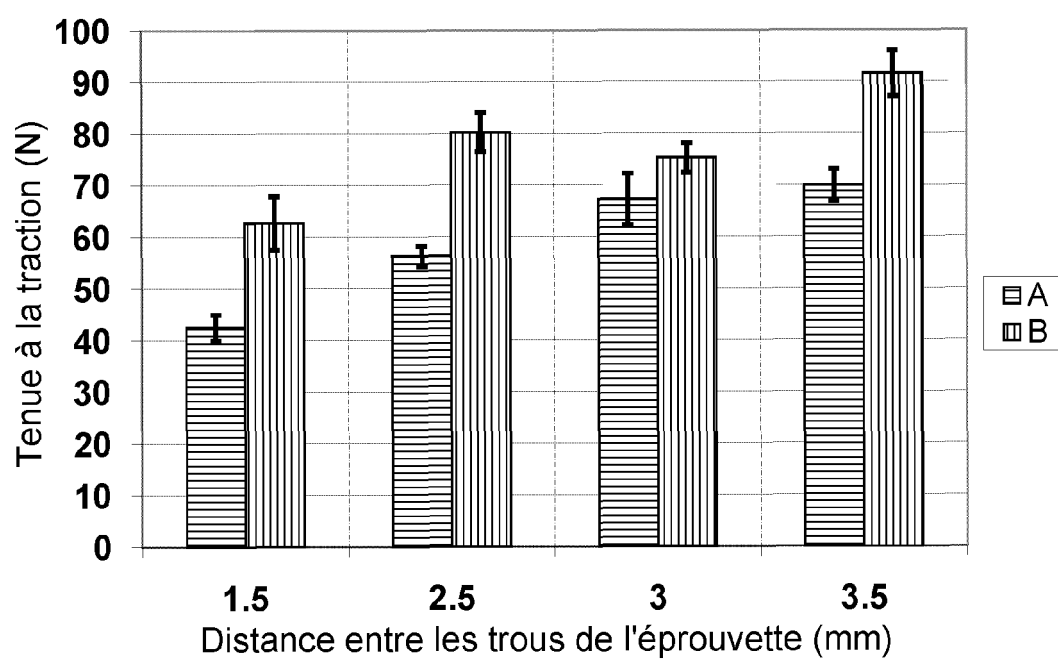
1. Pièce de bijouterie, **caractérisée en ce qu'elle** est au moins partiellement réalisée en un matériau composite comprenant une matrice élastomère dans laquelle sont dispersées des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant des microfibres, des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, et leurs mélanges, ledit matériau composite étant obtenu à partir d'une composition comprenant entre 60% et 95% en poids d'au moins un élastomère, entre 0% et 5% en poids de microfibres et entre 0% et 40% en poids de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, par rapport au poids total de la composition, au moins l'une desdites charges de renfort étant présente.
2. Pièce selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'élastomère est un fluoroélastomère.
3. Pièce de bijouterie selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** ledit matériau composite est obtenu à partir d'une composition comprenant entre 0,1% et 4%, de préférence entre 0,2% et 2%, plus préférentiellement entre 0,4% et 1,5%, et plus préférentiellement encore entre 0,5% et 1,25% en poids de microfibres par rapport

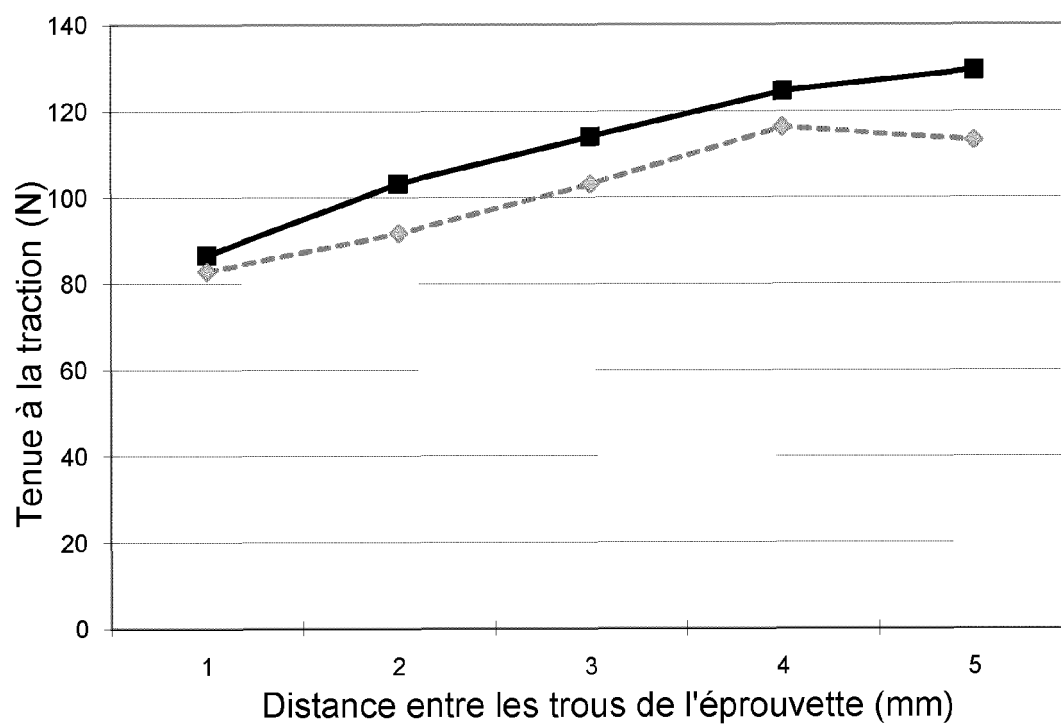
au poids total de la composition.

4. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les fibres sont choisies parmi le groupe comprenant les fibres à base aramide, les fibres de bois, les fibres de verre, les fibres de carbone et leurs mélanges. 5
5. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport longueur moyenne/diamètre moyen des fibres est compris entre 20 et 150 et de préférence comprise entre 40 et 100. 10
6. Pièce de bijouterie selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit matériau composite est obtenu à partir d'une composition comprenant entre 10% et 40%, de préférence entre 15% et 35%, plus préférentiellement entre 20% et 30% en poids de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène par rapport au poids total de la composition. 15 20
7. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le matériau comprend en outre un agent colorant. 25
8. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le matériau comprend en outre des agents de réticulation. 30
9. Procédé de fabrication d'une pièce de bijouterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes : 35
  - a) préparation d'une composition comprenant au moins un élastomère et des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant des microfibres, des nanoparticules de polytétrafluoroéthylène, et leurs mélanges, la quantité d'élastomère étant comprise entre 60% et 95% en poids, la quantité de microfibres étant comprise entre 0% et 5% en poids et la quantité de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène étant comprise entre 0% et 40% en poids, par rapport au poids total de la composition, au moins l'une desdites charges de renfort étant présente, 40 45
  - b) moulage de la composition obtenue à l'étape a), et 50
  - c) post-étuvage.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'élastomère est un fluoroélastomère. 55
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, **caractérisé en ce que** ladite composition comprend entre 0,1% et 4%, de préférence entre 0,2% et 2%, plus préférentiellement entre 0,4% et 1,5%, et plus préférentiellement encore entre 0,5% et 1,25% en poids de microfibres par rapport au poids total de la composition.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** les fibres sont choisies parmi le groupe comprenant les fibres à base aramide, les fibres de bois, les fibres de verre, les fibres de carbone et leurs mélanges.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, **caractérisé en ce que** le rapport longueur moyenne/diamètre moyen des fibres est compris entre 20 et 150 et de préférence comprise entre 40 et 100.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, **caractérisé en ce que** ladite composition comprend entre 10% et 40%, de préférence entre 15% et 35%, plus préférentiellement entre 20% et 30% en poids de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène par rapport au poids total de la composition.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, **caractérisé en ce que** la composition comprend en outre un agent colorant.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, **caractérisé en ce que** la composition comprend en outre des agents de réticulation.



**FIG. 1**

**FIG. 2**



**FIG. 3**





## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 19 3937

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2009/175135 A1 (MOORE CHRISTOPHER S [US] ET AL) 9 juillet 2009 (2009-07-09) * alinéa [0002] - alinéa [0006] * * alinéa [0049] *	1-16	INV. A44C27/00
A	FR 2 680 727 A1 (ROSNOBLET PHILIPPE [FR]) 5 mars 1993 (1993-03-05) * revendications 1-8 *	1-16	
A	US 5 054 299 A (MAVEETY SUSAN C [US]) 8 octobre 1991 (1991-10-08) * colonne 4, ligne 11 - ligne 49; figures 2-4 *	1-16	
A	US 2008/041099 A1 (HIRATA YOSHIHIRO [JP]) 21 février 2008 (2008-02-21) * revendications 1-5; figures 1-6; exemple 1 *	1-16	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			G04B C08J A44C C08K
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		5 avril 2012	Simpson, Estelle
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			

 1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 11 19 3937

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.

05-04-2012

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009175135 A1	09-07-2009	US 2009175135 A1 WO 2009059209 A2	09-07-2009 07-05-2009
FR 2680727 A1	05-03-1993	AUCUN	
US 5054299 A	08-10-1991	AUCUN	
US 2008041099 A1	21-02-2008	AU 2005253836 A1 CA 2572573 A1 CN 1960655 A EP 1767115 A1 JP 2006000147 A NZ 552474 A TW 1290822 B US 2008041099 A1 WO 2005122820 A1	29-12-2005 29-12-2005 09-05-2007 28-03-2007 05-01-2006 24-12-2009 11-12-2007 21-02-2008 29-12-2005

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 7575800 B [0003]
- GB 2349239 A [0004]
- EP 1031607 A [0022]