



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08K 7/24, C08L 67/06, B32B 27/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/36664 (43) Date de publication internationale: 21 novembre 1996 (21.11.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00752 (22) Date de dépôt international: 20 mai 1996 (20.05.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/06003 19 mai 1995 (19.05.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): NAYAD DIFFUSION [FR/FR]; 4, rue de Constantine, F-06400 Cannes (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): ROBERTY, Jérôme [FR/FR]; Parc Résidentiel de l'Esterel, Avenue Plan-Pinet, F-83600 Fréjus (FR). (74) Mandataires: GUTMANN, Ernest etc.; Ernest Gutmann - Yves Plasseraud S.A., 3, rue Chauveau-Lagarde, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING SOLID MATERIALS, PARTICULARLY SANITARY WARE		
(54) Titre: COMPOSITION DESTINEE A LA FABRICATION DE MATERIAUX SOLIDES, NOTAMMENT D'OBJETS SANITAIRES		
(57) Abstract		
<p>A composition for producing a solid material is described, particularly materials used for producing sanitary ware, characterised in that it contains a casting polymeric resin and an inert filler which does not react with the substances composing said polymeric resin. The filler comprises a porous filler material, particularly made up of two fillers of different average particle diameters, and one insulating filler made of hollow glass microspheres, in a weight content substantially lower than the weight content of the porous filler material. The amount and type of porous filler material, and the amount of hollow microspheres present in said material are sufficient to provide the material with a smooth and dense surface state and mechanical strength, as well as enhanced heat and sound insulation properties, compared to similar materials containing a single filler material and/or not containing microspheres.</p>		
(57) Abrégé		
<p>L'invention concerne une composition destinée à la fabrication d'un matériau solide, notamment de matériaux utilisés dans le domaine sanitaire. Ladite composition est caractérisée en ce qu'elle comprend une résine polymérique de coulée et une charge inerte ne réagissant pas avec les substances entrant dans la composition de ladite résine polymérique. La charge comprend une charge de remplissage poreuse notamment constituée de deux charges de diamètre granulométrique moyen différent ainsi qu'une charge isolante constituée de microsphères de verre creuses en proportion en poids substantiellement inférieure à la proportion en poids de la charge de remplissage. La quantité ainsi que le type de charge de remplissage poreuse ainsi que la quantité de microsphères de verre creuses présentes dans ledit matériau sont suffisantes pour conférer au matériau un état de surface lisse et dense et une résistance mécanique ainsi que des caractéristiques d'isolations thermique et phonique accrues lorsque comparées à un matériau du même type comprenant une charge de remplissage unique et/ou ne comprenant pas de microsphères.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Bésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION DESTINE A LA FABRICATION DE MATERIAUX SOLIDES, NOTAMMENT D'OBJECTS SANITAIRE

L'invention concerne une composition destinée à la fabrication de matériaux solides, notamment la fabrication de matériaux utilisés dans la fabrication d'objets sanitaires telles les baignoires. La composition comprend une résine polymérique de coulée ainsi qu'une charge inerte comprenant une charge de remplissage poreuse de densité moyenne, notamment constituée de deux charges poreuses de diamètres granulométriques moyens différents, ainsi qu'une charge isolante constituée de microsphères de verre creuses en proportion en poids substantiellement inférieure à la proportion en poids de la charge de remplissage.

Depuis plusieurs années, des résines polymériques de coulée sont utilisées avec des charges de remplissage quelconques pour fabriquer des matériaux susceptibles d'être utilisés dans le bâtiment, et plus particulièrement pour des applications sanitaires telles la fabrication de baignoires. Toutefois, un certain nombre de problèmes ont été notés concernant la quantité de résine ainsi que le type et la quantité de charge utilisés, sachant qu'il est souhaitable d'obtenir un matériau possédant une bonne résistance mécanique.

On a suggéré l'utilisation de quantités considérables de charge de type « métasphères » dans des compositions comprenant des résines polymériques de coulée. Ces métasphères sont fabriquées à partir de substances polymériques et présentent donc une densité assez faible. L'inconvénient majeur noté lors de l'utilisation de telles substances était qu'elles réagissaient assez facilement avec la résine de coulée. Ceci entraînait des modifications de structure indésirables et altérait ultimement les propriétés de la composition.

Plusieurs documents d'art antérieur ont également suggéré l'utilisation de microsphères de verre dans des compositions comprenant des résines polymériques. A titre d'exemples, on peut citer la demande de brevet européen 0547593 publiée le 23 juin 1993, la demande de brevet

européen 0626433 publiée le 30 novembre 1994 décrivant un apprêt liquide, la demande de brevet britannique GB 2114466 ainsi que la demande de brevet australien 9226170 qui décrit la fabrication d'articles renforcés comprenant des feuilles d'acrylique. Dans la plupart de ces documents, on suggère l'utilisation de quantités considérables de microsphères de verre. Des quantités élevées de microsphères ont le désavantage de fragiliser la structure du matériau en diminuant sa résistance mécanique.

Les inventeurs ont découvert que l'utilisation de charges de remplissage poreuses de densité moyenne, et de diamètre granulométrique moyen variable, notamment de type carbonate de calcium, et en particulier de deux charges de diamètres granulométriques moyens différents, couplées à l'utilisation d'un faible pourcentage de microsphères de verre permet d'obtenir un matériau ayant non seulement une surface lisse mais présentant également des caractéristiques d'isolation thermique et phonique importantes, de telles caractéristiques étant particulièrement souhaitables dans des applications telles que la fabrication de baignoires.

Des matériaux présentant des surfaces lisses, sans interstices, sont particulièrement souhaitables pour des applications sanitaires. A cet égard, l'utilisation combinée d'une charge de remplissage poreuse de diamètre moyen unique de type carbonate de calcium et de microsphères de verre ne permettait pas d'obtenir un matériau possédant les propriétés désirées. On obtenait plutôt un matériau assez poreux, la présence d'interstices n'étant pas souhaitable. Les inventeurs ont obtenu des matériaux résistants possédant des surfaces lisses en utilisant une charge de remplissage poreuse possédant un diamètre granulométrique variable, notamment deux charges de diamètres moyens différents.

Les microsphères de verre représentent une charge complémentaire particulièrement intéressante dans le cadre de la présente invention lorsqu'elles sont utilisées en quantités très faibles. En effet, leur

faible masse volumique ainsi que le volume d'air qu'elles contiennent permettent d'améliorer les propriétés isolantes du matériau obtenu. Les inventeurs avaient envisagé d'éliminer complètement les microsphères de verre et d'augmenter la quantité de carbonate de calcium dans la composition en utilisant du carbonate de calcium possédant un très faible diamètre granulométrique moyen (semblable à celui des microsphères de verre) couplé à des charges de carbonate de calcium possédant des diamètres granulométriques moyens plus élevés. Cette alternative s'est avérée désavantageuse à plusieurs niveaux. Entre autres, le carbonate de calcium de très faible diamètre granulométrique possède une densité très élevée qui augmente considérablement la masse de la composition sans pour autant lui conférer des propriétés d'isolation thermique intéressantes.

La présente invention concerne donc une composition destinée à la fabrication d'un matériau solide, notamment de matériaux utilisés dans le domaine sanitaire. Cette composition est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une résine polymérique de coulée présentant des caractéristiques de mouillabilité de charge, de résistance mécanique, de faible chauffage lors de sa polymérisation et d'absence de déformation sous la chaleur une fois solidifiée ; et

- une charge inerte ne réagissant pas avec les substances entrant dans la composition de la résine polymérique, ladite charge inerte étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une charge de remplissage poreuse de densité moyenne, notamment de type carbonate de calcium, possédant un diamètre granulométrique variable, notamment constituée de deux charges de diamètres granulométriques moyens différents, notamment supérieurs à environ 1 μm et inférieurs à environ 500 μm ; et

- une charge isolante constituée de microsphères de verre creuses en proportion en poids substantiellement inférieure à la proportion en poids de la charge de remplissage présente dans le matériau, la

quantité ainsi que le type de charge de remplissage poreuse ainsi que la quantité de microsphères de verre creuses présentes dans le matériau étaient suffisantes pour conférer au matériau un état de surface lisse et dense et une résistance mécanique ainsi que des caractéristiques d'isolations thermique et phonique accrues lorsque comparées à un matériau de même type comprenant une charge de remplissage de diamètre moyen unique et/ou ne comprenant pas de microsphères.

La charge de remplissage poreuse est notamment constituée de deux charges de carbonate de calcium ou d'une substance possédant des propriétés semblables présentant des diamètres granulométriques moyens respectifs variant entre 1 et 300 μm et entre 1 et 500 μm , notamment de diamètres granulométriques moyens respectifs variant entre 1 et 100 μm et 100 et 500 μm . Les pourcentages en poids respectifs de ces deux charges varie normalement entre 8 et 20% en poids, particulièrement entre 10 à 15% en poids pour un carbonate de calcium de diamètre moyen variant entre 1 et 300 μm et de 20 à 35% en poids, particulièrement de 25 à 30% en poids pour un carbonate de calcium de diamètre moyen variant entre 100 et 500 μm .

De façon préférentielle, la composition selon l'invention comprend entre 1 et 10%, notamment entre 1 et 4% en poids de microsphères de verre creuses ayant un diamètre variant entre 5 et 200 μm , notamment entre 10 et 100 μm .

La présente invention est également relative à un matériau composite comprenant la composition décrite précédemment ainsi qu'un support de renfort solide recouvrant la surface extérieure de cette composition. De façon préférée, le support solide comprend une couche de fibre de verre stratifiée imprégnée d'une résine polymérique, la fibre de verre stratifiée (incluant la résine) possédant une masse surfacique variant de 1000 à 1500 g/m^2 , et notamment de 1200 g/m^2 .

Les inventeurs ont donc découvert que l'utilisation d'une faible quantité de microsphères de verre couplée à une charge de

remplissage poreuse possédant un diamètre granulométrique variable permet d'assurer un colmatage efficace des interstices entre les diverses granulations des particules de carbonate de calcium et d'obtenir ainsi un matériau solide de surface lisse présentant une résistance mécanique ainsi que des propriétés d'isolations thermique et phonique considérables. Ceci constitue un avantage par rapport à l'utilisation de charges inertes comprenant soit uniquement des charges de remplissage poreuses de type carbonate de calcium, soit des quantités élevées de microsphères ou soit une charge de remplissage poreuse comprenant un diamètre granulométrique peu variable. Ces compositions présentent soit une densité trop élevée, soit une faible résistance mécanique, soit un coût élevé, soit une structure poreuse non désirable.

L'invention sera décrite davantage en se référant à la description qui suit.

15 Description détaillée de l'invention

L'invention concerne une composition destinée à la fabrication d'un matériau solide comprenant une résine polymérique de type résine polyester orthophtalique ainsi qu'une charge inerte comprenant une charge de remplissage poreuse de densité moyenne et de diamètre granulométrique variable comportant de préférence deux charges de diamètre granulométrique moyen différent ainsi qu'une charge isolante constituée de microsphères de verre creuses en proportion en poids substantiellement inférieure à la proportion en poids de la charge de remplissage. Cette composition, lorsqu'utilisée dans le domaine sanitaire, offre une résistance mécanique et des propriétés d'isolations thermique et phonique importantes obtenues grâce à sa forte densité, obtenue sans augmentation de poids, par la sélection de la nature ainsi que de la granulométrie de ses composantes et par l'adjonction de charges d'air situées à l'intérieur des microsphères de verre et qui permettent de conserver la chaleur de l'eau.

Bien que les applications principales de la composition de l'invention se situent dans le domaine sanitaire, son utilisation est également envisagée dans le domaine du bâtiment, dans la fabrication d'entablements ou de mobilier. De façon générale, les domaines d'application s'étendent à la fabrication de tout type de matériau nécessitant un état de surface dense et lisse. Afin de pouvoir obtenir un matériau présentant les propriétés souhaitées, le choix du type et de la proportion de ses composantes principales, soit la résine de coulée, la charge de remplissage ainsi que la charge isolante, doit être effectué avec soin.

Résine de coulée

Le type de résine pouvant être utilisé dans les compositions de l'invention est très variable et son choix peut facilement être effectué par la personne versée dans l'art qui prendrait en compte un certain nombre de critères de sélection. Tel que mentionné précédemment, la résine utilisée dans la composition de l'invention doit idéalement posséder une bonne mouillabilité de charge, ainsi qu'une bonne résistance mécanique. De plus, la résine polymérique devrait être caractérisée par une absence de chauffage lors de sa polymérisation, ceci ayant pour but d'éviter d'affecter les moules utilisés dans la fabrication du matériau solide. De plus, puisqu'une des utilisations principales de la composition de l'invention est le domaine sanitaire, la résine polymérique utilisée ne devrait pas se déformer sous la chaleur de façon substantielle.

De façon générale, la résine de coulée utilisée dans la composition de la présente invention est une résine de polyester et/ou de vinylester insaturé. De telles résines ont l'avantage d'avoir des temps de séchage courts ainsi que d'excellentes propriétés adhésives. De façon préférée, la résine de coulée est une résine polyester orthophtalique du type sterpon 3780-15 commercialisée par la société CONVERT.

La proportion de résine utilisée dans la composition de l'invention peut varier entre 20 et 60% en poids, notamment entre 50 et

60% en poids. Bien qu'il soit souhaitable d'utiliser aussi peu de résine que possible, un pourcentage variant entre 50 et 60% est préférable pour pouvoir obtenir la rigidité et l'adhésion voulues.

Charges inertes

5 a) Charges de remplissage

La nature ainsi que la proportion de la charge de remplissage utilisée constitue un des éléments importants de la présente invention. En effet, les inventeurs ont noté que le choix d'une charge de remplissage possédant un diamètre granulométrique variable couplé à l'utilisation de microsphères dont les propriétés essentielles seront décrites en détail plus
10 loin, a permis d'améliorer de façon notable l'état de surface du matériau fabriqué à partir de la composition de l'invention.

De façon préférable, la charge de remplissage est une charge poreuse pouvant absorber une certaine quantité de résine à l'état liquide et
15 ayant une densité moyenne. Il s'agit généralement de charges inorganiques de type carbonate de calcium, ou argile. Les charges de type carbonate de calcium sont préférées en raison de leur faible coût et de la possibilité d'obtenir facilement un grand nombre de granulométries différentes.

20 Une des réalisations préférentielles de l'invention prévoit l'utilisation de deux charges de remplissage de diamètres granulométriques moyens différents, se situant entre 1 et 500 μm . Des quantités élevées de charges de remplissage de diamètre moyen inférieur à 100 ne sont pas souhaitables. Le pourcentage en poids de la charge de remplissage étant relativement élevé, les diamètres granulométriques très
25 faibles donnent des compositions à densité trop élevée donc trop lourdes. La charge de remplissage est idéalement constituée d'environ 13 à 14% en poids de carbonate de calcium de diamètre moyen variant entre 1 et 200 μm et d'environ 26 à 27% de carbonate de calcium de diamètre variant
30 entre 100 et 500 μm . Des exemples typiques de carbonate de calcium utilisé dans le contexte de la présente invention incluent des carbonates

de calcium commercialisés par la société OMYA sous les marques Durcal 30, Durcal 40 et Durcal 130. Une quantité minimale de charge de remplissage de l'ordre d'environ 30% est nécessaire pour pouvoir obtenir une composition ayant les propriétés désirées. Cette quantité minimale
5 peut difficilement être remplacée soit par des microsphères de verre, soit par une quantité additionnelle de résine. Une quantité élevée de microsphères de verre augmente considérablement le coût de la composition. En ce qui concerne la résine, l'utilisation de quantités importantes cause des problèmes de chauffe des moules et de façon plus
10 importante, les résines à polymérisation rapide ont tendance à se fissurer lors du séchage. L'utilisation d'une quantité minimale de charges de remplissage permet à ces dernières d'agir à titre d'amortisseur de polymérisation et d'éviter ainsi les problèmes de chauffe et de craquement de la résine. De plus, l'utilisation d'une charge de remplissage permet de
15 diminuer l'effet de retrait observé lors du séchage de la résine.

b) charge isolante

La charge isolante est constituée de microsphères de verre creuses dont la proportion en poids varie entre 1 et 10%, notamment entre 1 et 4%. Bien que la proportion de microsphères de verre creuses
20 présentes dans la composition de l'invention soit assez faible, cette proportion s'est avérée suffisante pour conférer des propriétés accrues d'isolations thermique et phonique au matériau de l'invention lorsque comparé à un matériau du même type ne comprenant pas de microsphères. Les propriétés d'isolation thermique sont bien sûr
25 particulièrement désirables dans le domaine sanitaire.

De plus, l'utilisation de microsphères de verre creuses couplées à une charge de remplissage adéquate permet la fabrication d'un matériau ayant une résistance mécanique suffisamment importante pour
30 pouvoir l'utiliser dans certaines applications sans qu'il soit recouvert d'un support de renfort solide tel un support de fibres de verre imprégné de résine polymérique, Ceci n'aurait pas été possible avec les matériaux

décrits dans l'art antérieur. Ce phénomène résulte donc de la combinaison d'un pourcentage en poids d'au moins 40% d'une charge de remplissage de diamètre granulométrique moyen variable d'au moins 40%, notamment de charge à un faible pourcentage de charge isolante constituée de microsphères de verre creuses.

On retrouve un certain nombre de types de microsphères creuses présentement disponibles dans le commerce. Cependant, on choisira de préférence des microsphères ayant une faible densité nominale, de l'ordre de 0,1 à 0,3 g/cm³. Les microsphères de densité faible sont choisies en raison de leur faible poids et de leur volume élevé qui favorise une adjonction de charge d'air plus élevée, augmentant ainsi les propriétés de conservation de chaleur du matériau obtenu. A titre d'exemples, les microsphères commercialisées sous la référence K1, K15, K20 ou K25 par la société 3M sont notamment utilisées en proportion en poids variant de 1 à 10% mais plus particulièrement en proportion en poids variant de 1 à 4%.

Composantes additionnelles

La composition de l'invention peut également comprendre un catalyseur pour la polymérisation de la résine de coulée. Le choix du catalyseur approprié fait partie des connaissances de l'homme du métier. A titre d'exemple, les catalyseurs de type peroxyde de méthyléthylcétone tels que les catalyseurs commercialisés par la société AKZO sous la marque Butanox et plus particulièrement sous la marque Butanox M-50 peuvent être utilisés. De plus, il peut être souhaitable d'utiliser des accélérateurs favorisant le durcissement des résines polyester insaturés à température ambiante. Des accélérateurs de type octanoate de cobalt, également commercialisés par la société AKZO sous les marques Accélérateur NL51P ou Accélérateur NL51S constituent des accélérateurs de choix.

Matériau composite

La présente invention concerne également un matériau composite comprenant la composition décrite précédemment ainsi qu'un support de renfort solide en recouvrant la surface extérieure. L'utilisation
5 d'un support de renfort solide peut s'avérer essentiel dans certaines applications. En effet, la composition de l'invention demeure d'abord et avant tout une substance coulable. Bien que les inventeurs aient démontré qu'il est possible de l'utiliser sans support de renfort dans certaines applications, ce qui s'avérait impossible précédemment, tant au niveau de
10 la faible résistance mécanique des compositions de l'art antérieur que de l'absence d'une surface extérieure non poreuse, de meilleurs rendements sont obtenus lorsqu'un support de renfort solide est appliqué sur la surface extérieure.

On peut envisager l'utilisation d'un seul support de renfort ou
15 encore d'une combinaison de divers renforts qui permettent d'obtenir un revêtement extérieur lisse et très solide. Dans les paragraphes suivants, quelques exemples de supports de renfort sont énumérés. La personne versée dans l'art pourra cependant choisir d'autres types de support sans difficulté, simplement en faisant appel à ses connaissances techniques.

Supports de renfort

Un des matériaux de choix utilisés à titre de support de renfort comprend une couche de fibres de verre stratifiée imprégnée d'une résine polymérique. Les fibres de verre stratifiées peuvent prendre la
25 forme de feutres de fils de verre coupés et agglomérés par un liant liquide à haute solubilité dans le styrène. La fibre de verre doit être souple, posséder une grande facilité de manipulation et pouvoir être imprégnée de résine polyester sans difficulté. Un exemple du type de fibre de verre qui peut être utilisée dans le contexte de la présente invention est le Mat M4 commercialisé par la société VETROTEX.

30 La masse surfacique du support de fibres de verre stratifié varie généralement entre 1000 et 1500 g/m². De façon préférée, la fibre de

verre stratifiée possède une masse surfacique d'environ 1200 g/m². En ce qui concerne l'épaisseur de la couche de fibres de verre stratifiée, celle-ci pourra être variée suivant les applications désirées. Dans le domaine sanitaire, l'épaisseur de la couche de fibres de verre varie entre 0,5 et 1,5 MM. De façon préférée, l'épaisseur de la couche de fibres de verre stratifiée est d'environ 1 MM.

Dans certaines applications des compositions de l'invention, l'utilisation de renforts solides en complément ou en remplacement des fibres de verre est également envisagée. A cet égard, des substances solidifiantes de type Gelcoat permettant d'obtenir un film de surface souple, dur et brillant supportant avec succès des tests de vieillissement, peuvent être utilisées.

Des exemples de ce type de substances incluent des formules à base d'acide isophtalique et de néoantylglycol tels que le Gelcoat Sterpon 40 commercialisé par la société CONVERT. L'épaisseur de ce type de revêtement varie normalement entre 0,4 mm et 0,6 mm et de façon préférée est d'environ 0,5 mm.

Procédé de fabrication de la composition et du matériau de l'invention

La chronologie de fabrication de la composition de la présente invention correspond à la chronologie présentement utilisée par la personne versée dans l'art pour la fabrication de compositions du même type. Cette chronologie ne sera que légèrement modifiée en fonction de l'utilisation ou non d'un support de renfort solide.

Lorsqu'il s'agit de préparer une composition de l'invention utilisée sans support de renfort solide, on mélange d'abord la résine à l'accélérateur. La charge inerte est ensuite incorporée au mélange. Bien qu'il ne soit pas absolument nécessaire de s'en tenir à un ordre précis, il est préférable d'incorporer d'abord la charge de remplissage poreuse de plus faible diamètre granulométrique, suivie de la charge de remplissage poreuse de diamètre granulométrique plus élevé pour terminer avec

l'incorporation de la charge isolante constituée de microsphères de verre creuses. On incorpore ensuite le catalyseur puis on effectue le mélange de la composition jusqu'à l'obtention d'une substance homogène. Le mélange est ensuite coulé par gravité entre un moule et un contre-moule. La coulée est suivie d'une période de séchage plus ou moins longue qui sera fonction du catalyseur utilisé.

De façon générale, il est nécessaire d'effectuer le mélange des divers éléments de la coulée pour une période variant entre 10 et 30 mn et de façon préférable pour une période d'environ 25 mn pour obtenir un mélange homogène. La coulée doit normalement s'effectuer entre 5 et 10 mn après l'incorporation du catalyseur dans la coulée, bien que cette période puisse également être variée en fonction du catalyseur utilisé. Dans l'état actuel des connaissances, le temps de séchage requis pour observer une solidification suffisante du mélange varie généralement entre 30 et 90 mn.

Lorsque la composition de la présente invention est recouverte d'un support de renfort solide constitué de fibres de verre, ces dernières sont appliquées sur les moules avant la coulée. La coulée n'est introduite dans les moules qu'après le séchage du support de fibres de verre.

Il existe plusieurs méthodes de stratification manuelle de fibres de verre, soit directement sur le moule lorsque les fibres de verre constituent le seul support de renfort solide, soit sur un matériau de type Gelcoat lorsque ce type de matériau est utilisé. On peut soit appliquer des couches successives de résine et de renfort de verre à l'intérieur d'un moule ouvert, soit projeter simultanément les fibres de verre et la résine sur un moule ouvert, soit pulvériser ou déposer la résine catalysée sur un lit de fibres de verre ou de mat en continu. Toutes ces techniques d'imprégnation sont connues de la personne versée dans l'art qui pourra choisir la technique convenant le mieux à l'application envisagée.

Exemples

1) Fabrication d'une coulée

On mélange à un kilogramme de résine orthophtalique de
marque Convert (référence Sterpon 3780-15), 240 g de charge de
remplissage poreuse à faible diamètre granulométrique commercialisée
5 par la société OMYA sous la référence Durcal 40 et 460 g de charge de
remplissage poreuse de diamètre élevé commercialisé par la société
OMYA sous la référence Durcal 130 et 35 g de charge de microsphères de
verre creuses de type K1 commercialisées par la société 3M. Un
10 accélérateur à base d'octanoate de cobalt à 6% et un catalyseur contenant
50% de peroxyde de méthyléthylcétone. Le pourcentage de catalyseur est
d'environ 1 à 2%.

La coulée est effectuée dans un moule approprié à la
température ambiante et la composition ainsi obtenue est séchée pour une
15 période d'environ 12 heures pour éviter toutes déformations avant d'être
démoulée.

2) Préparation d'un matériau comprenant la composition de
l'exemple 1 recouverte d'un support de renfort solide.

La fabrication d'un tel matériau est effectuée en trois étapes.
20 Il s'agit d'abord d'appliquer environ 0,5 mm d'un Gelcoat sanitaire de
qualité isophtalique tel que le Gelcoat Sterpon 4040 commercialisé par la
société CONVERT S.A.. Une fois le Gelcoat séché, un mat de verre ayant
une masse surfacique de 300 g/m² et imbibé d'une résine polyester
isophtalique est appliqué sur la surface du moule, en utilisant une méthode
25 de moulage au contact. L'épaisseur de ce deuxième revêtement est
d'environ 1 mm.

Après le séchage de cette couche de fibres de verre
stratifiée, les deux parties du moule sont assemblées et la résine de
coulée fabriquée à l'exemple 1 est coulée par gravité entre le moule et le
30 contre-moule. L'ensemble est ensuite séché puis démoulé.

REVENDEICATIONS

1. Composition destinée à la fabrication d'un matériau solide, notamment de matériaux utilisés dans le domaine sanitaire, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 - une résine polymérique de coulée présentant des caractéristiques de mouillabilité de charge, de résistance mécanique, de faible chauffage lors de sa polymérisation et d'absence de déformation sous la chaleur une fois solidifiée ; et

10 - une charge inerte ne réagissant pas avec les substances entrant dans la composition de ladite résine polymérique, ladite charge comprenant :

15 • une charge de remplissage poreuse de densité moyenne, notamment de type carbonate de calcium, possédant un diamètre granulométrique moyen variable, ladite charge de remplissage étant notamment constituée de deux charges de diamètre granulométrique moyen différent, notamment supérieur à environ 1 μm et inférieur à environ 500 μm ; et

20 • une charge isolante comprenant des microsphères de verre creuses en proportion en poids substantiellement inférieure à la proportion en poids de la charge de remplissage présente dans ledit matériau, la quantité ainsi que le type de charge de remplissage poreuse ainsi que la quantité de charge isolante, notamment de type microsphères de verre creuses, présentes dans ledit matériau étant suffisantes pour conférer audit matériau un état de surface lisse et dense et une résistance
25 mécanique ainsi que des caractéristiques d'isolations thermique et phonique accrues lorsque comparées à un matériau du même type comprenant une charge de remplissage unique et/ou ne comprenant pas de charge isolante, notamment de type microsphères.

30 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 1 et 10%, notamment entre 1 et 4% en poids de microsphères de verre creuses.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le diamètre des microsphères de verre creuses varie entre 5 et 200 μm , notamment entre 10 et 100 μm .

5 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la proportion en poids de charge de remplissage varie entre 30 et 79%, notamment entre 39 et 79%.

10 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la charge de remplissage est constituée de deux charges présentant des diamètres granulométriques moyens respectifs différents variant entre 1 et 300 μm et entre 100 et 500 μm .

15 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la charge de remplissage est constituée de 10 à 15 % en poids de carbonate de calcium de diamètre moyen variant entre 1 et 200 μm et de 25 à 30% de carbonate de calcium de diamètre moyen variant entre 100 et 500 μm .

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la résine polymérique de coulée est une résine polyester orthophtalique.

20 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le pourcentage en poids de la résine polyester orthophtalique varie entre 20% et 60%, notamment entre 50% et 60%.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'une fois solidifiée, elle présente une épaisseur variant entre 5 mm et 5 cm.

25 10. Matériau composite caractérisé en ce qu'il comprend :
- une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ;
- un support de renfort solide recouvrant la surface extérieure de ladite composition.

11. Matériau selon la revendication 10, caractérisé en ce que le support solide comprend une couche de fibre de verre stratifiée imprégnée d'une résine polymérique.

5 12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite fibre de verre stratifiée incluant la résine possède une masse surfacique de 1000 à 1500 g/m².

13. Matériau selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que la couche de fibre de verre stratifiée a une épaisseur variant entre 0,5 et 1,5 mm.

10 14. Matériau selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le support de renfort solide comprend également un recouvrement de type Gelcoat.

15. Matériau selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'épaisseur du Gelcoat varie entre 0,4 et 0,6 mm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/FR 96/00752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K7/24 C08L67/06 B32B27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 114 466 (TWYFORDS LTD.) 24 August 1983 cited in the application see page 1, line 49 - line 51 see page 2, line 51 - line 52; claims 1-3,11,12; tables	1,7,10
A	---	
A	US,A,4 053 448 (A.W. HOLLE) 11 October 1977 see column 5, line 3 - line 7; claims 1,11,12; example 1; table 1	1-3
A	---	
A	DE,A,38 44 284 (GURIT-ESSEX AG) 5 April 1990 see claims 1-5,23	1,11

	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 1996

Date of mailing of the international search report

25.09.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/FR 96/00752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP,A,0 725 105 (SOC. CIVILE NEURONE) 7 August 1996 see page 4, line 34 - line 35; examples -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/FR 96/00752	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2114466	24-08-83	NONE	
US-A-4053448	11-10-77	NONE	
DE-A-3844284	05-04-90	CA-A- 2005735	30-06-90
		EP-A- 0376880	04-07-90
		JP-A- 2227245	10-09-90
EP-A-725105	07-08-96	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/TR 96/00752

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08K7/24 C08L67/06 B32B27/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08K B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,2 114 466 (TWYFORDS LTD.) 24 Août 1983 cité dans la demande voir page 1, ligne 49 - ligne 51 voir page 2, ligne 51 - ligne 52; revendications 1-3,11,12; tableaux ---	1,7,10
A	US,A,4 053 448 (A.W. HOLLE) 11 Octobre 1977 voir colonne 5, ligne 3 - ligne 7; revendications 1,11,12; exemple 1; tableau 1 ---	1-3
A	DE,A,38 44 284 (GURIT-ESSEX AG) 5 Avril 1990 voir revendications 1-5,23 ---	1,11
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 Septembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25.09.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Engel, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/TR 96/00752

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	EP,A,0 725 105 (SOC. CIVILE NEURONE) 7 Août 1996 voir page 4, ligne 34 - ligne 35; exemples -----	1,7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 96/00752

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2114466	24-08-83	AUCUN	

US-A-4053448	11-10-77	AUCUN	

DE-A-3844284	05-04-90	CA-A- 2005735	30-06-90
		EP-A- 0376880	04-07-90
		JP-A- 2227245	10-09-90

EP-A-725105	07-08-96	AUCUN	
