

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 973 802

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

11 53150

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 J 5/04 (2012.01), C 08 J 5/24, B 29 C 70/06

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.04.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.10.12 Bulletin 12/41.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme — BE.

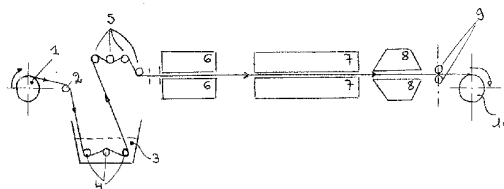
⑦2 Inventeur(s) : BLOYAERT CLAUDINE, VAN LOOCK  
FRANCOIS et MARTINZ DANIEL.

⑦3 Titulaire(s) : SOLVAY SA Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 FABRICATION ET UTILISATION D'UN MATERIAU COMPOSITE A BASE DE FIBRES ET DE POLYMERE DU  
CHLORURE DE VINYLE.

⑤7 Procédé pour la fabrication d'un matériau composite à  
base de fibres et d'au moins un polymère du chlorure de vi-  
nyle comprenant l'immersion des fibres dans un hydrosol  
dudit polymère suivie du séchage et de la gélification dudit  
hydrosol. Matériau composite et utilisation de celui-ci pour  
le façonnage d'articles ou le renforcement d'objets. Profilés  
renforcés par ce matériau composite.



FR 2 973 802 - A1



Fabrication et utilisation d'un matériau composite à base de fibres et de polymère du chlorure de vinyle

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'un matériau composite à base de fibres et de polymère du chlorure de vinyle. Elle concerne aussi ce matériau composite lui-même. Elle concerne encore l'utilisation de ce matériau composite pour façonner des articles ou pour  
5 renforcer des objets ainsi que ces articles ou objets renforcés eux-mêmes et des profilés renforcés.

De nombreux éléments de menuiserie tels que cadres, châssis, montants et traverses de fenêtres, volets, portes et portails sont fréquemment façonnés à base de PVC (polychlorure de vinyle) qui leur confère durabilité, résistance à la  
10 corrosion et pouvoir isolant thermique, tout en ne nécessitant qu'un minimum d'entretien. Cependant, ils manquent de rigidité à partir de certaines dimensions.

En effet les profilés en PVC utilisés pour la construction de ces éléments de menuiserie sont généralement creux afin de les alléger et de créer des chambres ayant un rôle d'isolant thermique. Or, un problème inhérent au PVC  
15 est son faible module élastique et donc sa déformabilité sous contrainte surtout lorsque les portées entre points fixes sont élevées.

Le manque de rigidité peut être pallié en renforçant les châssis par des armatures de métaux et notamment d'acier (voir document DE 199 33 099) ou d'aluminium. Cependant l'usage de renforts métalliques crée des ponts  
20 thermiques à l'intérieur des profilés du châssis entraînant des déperditions importantes de chaleur, et ce par augmentation de la conductibilité thermique. De plus, la présence de ces renforts métalliques complique le recyclage des profilés en fin de vie.

Afin de remédier à cette augmentation de conductibilité thermique, on a  
25 proposé d'utiliser des renforts (inserts pultrudés) constitués de résines thermodurcissables avec des fibres, de préférence continues, de verre, d'aramide ou de carbone (documents GB 2 144 472 ou EP 0 441 449). Néanmoins, l'utilisation des résines thermodurcissables avec fibres de verre est coûteuse. Quant aux matériaux composites thermoplastiques renforcés par des fibres de  
30 cellulose décrits dans le document US 2004/062915, ils sont bien plus sensibles à l'humidité et donc moins durables.

Classiquement, les profilés en PVC renforcés par introduction d'un insert en métal ou d'un insert pultrudé ne sont pas ou difficilement recyclables. Un autre désavantage des profilés renforcés par un insert pultrudé est le fait qu'il faut, tout comme pour les renforts métalliques, introduire manuellement le renfort, ce qui augmente leur coût de fabrication.

Dans le document EP 1 276 602, on décrit des éléments de menuiserie comprenant un profilé en PVC renforcé par au moins un ruban de renfort composé de fibres en polyesters, notamment en PET (poly éthylène téréphtalate) ou en PBT (poly butylène téréphtalate) co-mêlées avec des fibres de verre continues ; les fibres de polymères et de verre étant disposées de façon longitudinale et parallèle. Les rubans de fibres ou rovings sont chauffés afin de fondre le polymère, pressés et enfin noyés dans les parois extérieures et opposées du profilé final en PVC pour assurer une rigidité suffisante et ainsi éviter l'usage d'inserts métalliques ou pultrudés. Même si des propriétés mécaniques élevées sont obtenues et l'insertion manuelle du profilé métallique ou pultrudé évitée grâce au procédé de fabrication utilisant des bobines permettant de dérouler des fils continus comprenant des filaments continus de verre et d'une matière thermoplastique co-mêlés entre eux, ce procédé présente de nombreux désavantages. Un des inconvénients de ce système est d'associer deux matières thermoplastiques différentes incompatibles à l'état fondu, un polyester tel le PET ou le PBT d'une part et le PVC d'autre part, dans le produit final rendant non seulement le recyclage du profilé malaisé, mais également le recyclage des chutes de production ainsi que des découpes impossibles dans la ligne de fabrication des profilés. Un autre inconvénient est la fragilité longitudinale des renforts qui se cassent préférentiellement le long des fibres lors d'un choc multiaxial. Enfin, un inconvénient majeur est la difficulté de calibrer le profilé lors de son refroidissement compte tenu de ce que le PVC et le ruban de renfort ont des coefficients de dilatation thermique différents.

Dans le document EP 0 179 688, on a proposé de soumettre des éléments de renforcement (notamment des fibres de verre) pour matériaux composites à un champ électrostatique induit par un courant électrique à très haute tension, puis de les imprégner avec un matériau matrice liquide (ou précurseur liquide du matériau), alors qu'ils sont encore sous l'influence du champ. Les très hautes tensions à mettre en œuvre pour l'exécution de ce procédé ne sont pas sans danger pour les opérateurs et nécessitent beaucoup d'énergie électrique ; il n'est pas aisé non plus de bien synchroniser le gonflement des fibres de renforcement

sous l'action du champ électrostatique et leur imprégnation par le matériau matrice liquide.

La présente invention vise à résoudre ces problèmes en fournissant un procédé pour fabriquer un matériau composite aisément recyclable, pouvant être  
5 façonné en articles de rigidité supérieure et pouvant en outre être aisément mis en oeuvre selon les méthodes conventionnelles et notamment par pultrusion, notamment pour la réalisation d'objets renforcés.

A cet effet, l'invention a pour objet principal un procédé pour la fabrication d'un matériau composite à base de fibres et d'au moins un polymère du chlorure  
10 de vinyle comprenant l'immersion des fibres dans un hydrosol dudit polymère suivie du séchage et de la gélification dudit hydrosol.

Par les termes "matériau composite", on entend définir, dans la présente description, un matériau solide comprenant au moins deux composants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion ; un des composants de ce  
15 matériau est constitué d'une ossature de fibres, nommée conventionnellement « réseau », qui assure la tenue mécanique ; l'autre constituant, nommé conventionnellement « matrice » est le ou les polymère(s) de chlorure de vinyle qui assure(nt) la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le réseau.

20 Le matériau composite fabriqué selon l'invention est avantageusement essentiellement bi-dimensionnel. Dans la présente description, l'expression « essentiellement bi-dimensionnel » définit un matériau dont l'une des dimensions caractéristiques (« épaisseur ») est considérablement moindre qu'au moins l'une des deux autres dimensions caractéristiques (« longueur » et  
25 « largeur ») Par « considérablement moindre », il faut entendre plus de 25 fois moindre et, de préférence, plus de 100 fois moindre. Autrement exprimé, l'épaisseur non-nulle du matériau bidimensionnel selon l'invention est avantageusement considérablement moindre que la racine carrée de la surface déterminée par ses longueur et largeur.

30 Le matériau composite fabriqué selon l'invention peut être souple (et donc peut être enroulé) ou être plus ou moins rigide.

Les fibres, qui peuvent être aussi appelées filaments, constituant l'ossature du matériau composite fabriqué selon l'invention peuvent être avantageusement des éléments filiformes de faible diamètre et de très grande longueur et/ou des  
35 substances filamenteuses fines et de forme très allongée par rapport à leur épaisseur et/ou des fibres discontinues et/ou des fibres longues et continues.

L'assemblage des fibres pour constituer l'ossature ou réseau peut être ordonné ou non et régulier ou non. Les fibres peuvent être disposées de façon désordonnée et être enchevêtrées, sous forme tissée ou non, ou être disposées de façon non enchevêtrée, longitudinalement et parallèlement les unes aux autres.

5 De préférence, les fibres entrant dans la constitution du matériau composite selon l'invention sont des fibres continues. De manière particulièrement préférée, ces fibres continues sont disposées de façon non enchevêtrée, longitudinalement et parallèlement les unes aux autres.

10 Les fibres entrant dans la constitution du matériau composite selon l'invention sont avantageusement essentiellement bi-dimensionnelles tout comme défini pour le matériau composite selon l'invention.

Les fibres utilisables pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention se présentent avantageusement sous la forme de bandes, de bandelettes, de rubans, de laizes, de nappes, de « mat » ou de « roving », simples ou multiples, dans  
15 lesquels ces fibres se trouvent sous forme tissée ou non et forment un réseau ordonné ou non. De préférence, les fibres se présentent sous la forme de bandes, de rubans ou de roving. Les fibres peuvent y sont de manière particulièrement préférées disposées de façon longitudinale et parallèle.

Les fibres utilisables selon l'invention peuvent être n'importe quelles  
20 fibres disponibles commercialement. Il peut s'agir de fibres organiques, de fibres minérales, de mélanges de fibres organiques et de fibres minérales, de mélanges de différentes fibres organiques entre elles et de mélanges de différentes fibres minérales entre elles.

A titre d'exemples de fibres organiques, on peut citer les fibres dérivées de  
25 produits naturels, d'origine végétale ou animale tels que le chanvre, le lin, le coton, le bois et la soie par exemple ou de produits synthétiques tels que des fibres polymériques.

A titre d'exemples de fibres minérales, on peut citer les fibres d'amiante, les fibres de verre, les fibres métalliques et les fibres de basalte par exemple.

30 De préférence, les fibres utilisables selon l'invention proviennent de produits d'origine végétale choisis parmi le chanvre et le lin ou sont des fibres minérales choisies parmi les fibres de verre. Les fibres de verre sont particulièrement préférées. De très bons résultats ont été enregistrés avec des fibres se présentant sous la forme de roving dans lesquels de la fibre de verre est  
35 agencée en chaîne et trame.

Les fibres utilisables selon l'invention peuvent avoir été enduites d'un agent de couplage durant le cycle de leur fabrication, améliorant ainsi l'homogénéité de leur imprégnation ultérieure par l'hydrosol de polymère de chlorure de vinyle et les propriétés mécaniques du matériau composite. Parmi les agents de couplage habituellement utilisés, on peut citer de manière non exhaustive, les silanes, les polyesters, les polymères acryliques ou méthacryliques, les cires et les époxydes. Parmi ceux-ci, les silanes sont préférés. On peut notamment citer comme exemples la 3-aminopropyltriméthoxysilane et la 3-aminopropyltriéthoxysilane ainsi que leurs dérivés comme la gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, la N-benzyl-N-aminoéthyl-3-aminopropyltriméthoxysilane et l'hydrochlorure correspondant, la N-phényl-3-aminopropyltriméthoxysilane, la N-2-(vinylbenzylamino)-éthyl-3-aminopropyltriméthoxysilane.

La « matrice » du matériau composite fabriqué selon l'invention comprend au moins un polymère du chlorure de vinyle. Dans la présente description, on entend désigner par les termes « polymère du chlorure de vinyle » ou, plus brièvement, « polymère », tous les polymères contenant au moins environ 50 % en poids, de préférence au moins 60 %, de manière particulièrement préférée au moins 70 % en poids d'unités monomériques et de manière tout particulièrement préférée au moins 85 % en poids d'unités monomériques dérivées de chlorure de vinyle, donc aussi bien les homopolymères de chlorure de vinyle (contenant 100 % en poids d'unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle) que les copolymères de chlorure de vinyle avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés. A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés copolymérisables avec le chlorure de vinyle, on peut mentionner les monomères chlorés tels que le chlorure de vinylidène, les monomères fluorés tels que le fluorure de vinylidène, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques comme le vinylméthyléther, les dialkylmaléates comme le dibutylmaléate, les monomères (méth)acryliques comme l'acrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle, les monomères styréniques comme le styrène, les monomères oléfiniques comme l'éthylène, le propylène et le butadiène. Parmi tous les polymères du chlorure de vinyle mentionnés ci-dessus, la préférence est accordée aux homopolymères du chlorure de vinyle.

On utilise avantageusement, dans le cadre de l'invention, des polymères du chlorure de vinyle, de préférence des homopolymères du chlorure de vinyle, ayant un indice de viscosité en fondu ou nombre K (classiquement appelé Kw ou

K-wert), mesurée selon la norme ISO 1628 - 2, supérieur à 55, de préférence supérieur à 60. Ce nombre K est avantageusement inférieur à 85, de préférence inférieur à 80. Pour des raisons pratiques (disponibilité commerciale), on utilise de manière particulièrement préférée des polymères ayant un nombre K compris  
5 entre 65 et 75.

Les termes « au moins un polymère du chlorure de vinyle » signifient, dans la présente description, que la « matrice » du matériau composite fabriqué selon l'invention peut contenir un seul polymère ou plusieurs polymères du chlorure de vinyle; dans ce dernier cas, il peut s'agir de mélanges d'homopolymères  
10 d'indices de viscosité en fondu différents, de mélanges d'homopolymères et de copolymères ou encore de mélanges entre eux de copolymères de compositions monomériques différentes. Le plus souvent, la « matrice » du matériau composite fabriqué selon l'invention contient un seul polymère qui est de préférence un homopolymère.

15 Pour la réalisation du procédé selon l'invention, le polymère du chlorure de vinyle se présente sous la forme d'un hydrosol.

Dans la présente description, on entend définir par le terme « hydrosol » un système fluide et colloïdal dans lequel la phase dispersée comprend le polymère et dans lequel la phase continue est l'eau. Le polymère du chlorure de vinyle  
20 présent dans la phase dispersée de l'hydrosol est avantageusement obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse. L'hydrosol utilisable selon l'invention contient avantageusement aussi au moins un plastifiant tel qu'un phtalate de dialkyle ou un adipate d'alkyle, ainsi que, à titre optionnel, d'autres additifs conventionnels, tels que des stabilisants, des agents anti-moussants, des  
25 agents anti-croûtage, des agents épaississants, des pigments, des colorants, etc.

La polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse qui met en oeuvre typiquement, outre un milieu aqueux de polymérisation, des agents émulsionnants et des initiateurs radicalaires, constitue une technique de polymérisation particulièrement bien adaptée à la fabrication des dispersions  
30 aqueuses (latex) de polymères dérivés du chlorure de vinyle, ainsi que des éventuels autres (co) monomères éthyléniquement insaturés mentionnés plus haut, qui sont à la base des hydrosols utilisables selon l'invention. Les dispersions aqueuses ainsi produites contiennent des particules polymériques élémentaires présentant des diamètres moyens très faibles pouvant aller d'environ  
35 10 à environ 5000 nm (nanomètres), de préférence d'environ 50 à environ 1500 nm. Par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner

dans la présente description tout procédé de polymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'agents émulsionnants (par exemple, alkylsulfates et alkyl-arylsulfonates de sodium...) et d'initiateurs radicalaires. Cette définition englobe spécifiquement la polymérisation en émulsion aqueuse dite "classique" dans laquelle on met en oeuvre des initiateurs radicalaires hydrosolubles (par exemple, les peroxydes hydrosolubles tels que les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, les perborates, l'hydroperoxyde de t-butyle...) ainsi que la polymérisation en microsuspension, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée, dans laquelle on met en oeuvre des initiateurs oléosolubles (par exemple, les peroxydes organiques oléosolubles et les diazocomposés oléosolubles...) et on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante et la présence d'agents émulsionnants.

La teneur en solides de l'hydrosol est avantageusement supérieure à 15 % en poids, de préférence supérieure à 20 % en poids, tout particulièrement supérieure à 25 % en poids. Elle est avantageusement inférieure à 50 % en poids, de préférence inférieure à 40 % en poids, tout particulièrement inférieure à 35 % en poids.

Pour la réalisation du procédé selon l'invention, les fibres sont immergées dans l'hydrosol. A cet effet, les fibres, se présentant avantageusement sous une des formes physiques mentionnées plus haut (bande, bandelette, ruban, laize, nappe, « mat » ou « roving ») peuvent être optionnellement soumises d'abord à l'un ou plusieurs des traitements suivants :

- passage à travers un dispositif pour écarter les fibres dans le sens transversal ;
- passage à travers des moyens de régulation de tension ;
- traitement antistatique.

Les fibres sont ensuite avantageusement plongées dans un bain d'hydrosol de dimensions propres à assurer leur immersion totale, conduisant à leur enrobage complet par l'hydrosol. Cette immersion est avantageusement effectuée à une température comprise entre 0 °C et la température de transition vitreuse du polymère, de préférence entre 15 et 40 °C. Cette immersion est avantageusement effectuée à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence aux environs de la pression atmosphérique (0,1 MPa). Les quantités respectives de fibres et d'hydrosol mises en oeuvre sont avantageusement telles que le matériau composite final contienne avantageusement entre 60 et 95 %, de préférence entre

70 et 90 % en poids, de fibres et avantageusement entre 40 et 5 %, de préférence entre 30 et 10 % en poids, de polymère.

L'étape d'immersion des fibres dans l'hydrosol peut être effectuée en continu ou en discontinu. On préfère réaliser cette étape en continu. Dans ce cas, si les fibres sont conditionnées en bobine ou en rouleau, elles sont préalablement déroulées en vue de leur passage dans le bain d'hydrosol.

L'immersion des fibres dans l'hydrosol est ensuite suivie d'un séchage. N'importe quelle méthode de séchage connue permettant l'élimination de l'eau d'une dispersion d'un solide dans une phase aqueuse convient pour sécher l'hydrosol. Etant entendu que, dans le procédé selon l'invention, l'hydrosol à sécher se présente le plus souvent sous la forme d'un film ou d'une couche enrobant les fibres et dont l'épaisseur est souvent comprise entre 0,1 et 1 mm, de préférence entre 0,2 et 0,6 mm, son séchage peut être avantageusement effectué - après raclage optionnel du surplus éventuel d'hydrosol - par exemple par les moyens suivants appliqués isolément ou en combinaison : mise en dépression ; chauffage par micro-ondes ; application d'un rayonnement infra-rouge ; application d'air chaud par soufflerie ou ventilateurs ; passage entre des cylindres chauffants et tournants ou entre des barreaux chauffants et fixes, etc. Le séchage de l'hydrosol est de préférence effectué par application d'air, chauffé à une température inférieure aux températures de décomposition de l'hydrosol et des fibres. Cette température est de préférence inférieure à 160° C, plus particulièrement inférieure à 150° C. De préférence, la température de l'air de séchage de l'hydrosol est supérieure à 80° C, plus particulièrement supérieure à 110° C.

Le séchage de l'hydrosol peut être effectué en continu ou en discontinu. On préfère l'effectuer en continu. Dans le cas où le séchage de l'hydrosol est effectué en continu par application d'air, on utilise avantageusement un tunnel séchoir ou des générateurs d'air chaud régulièrement espacés le long du trajet du matériau composite en fabrication.

Après séchage de l'hydrosol, on procède à sa gélification (c'est-à-dire le passage de ses particules constitutives d'une phase hétérogène à une phase homogène (exempte de structure en grains)), avantageusement sous l'action de la chaleur. La gélification de l'hydrosol peut être avantageusement effectuée par application d'un rayonnement infra-rouge ou d'un rayonnement laser. La gélification de l'hydrosol est effectuée de préférence par application d'un rayonnement infra-rouge portant l'hydrosol à une température supérieure à la

température de transition vitreuse du polymère qu'il contient et inférieure à la température de décomposition des fibres. Cette température est de préférence inférieure à 250° C, plus particulièrement inférieure à 220 °C. De préférence, cette température est supérieure à 100 °C, plus particulièrement supérieure à 150 °C.

Comme les étapes d'immersion des fibres dans l'hydrosol et de séchage de l'hydrosol, l'étape de gélification de l'hydrosol peut être effectuée en continu ou en discontinu. On préfère réaliser cette étape en continu.

Le matériau composite, obtenu à l'issue du procédé de fabrication décrit ci-dessus peut être ensuite soumise à des traitements dont la nature diffère selon que ce matériau est destiné, soit à être stocké en vue d'une utilisation ultérieure, soit à être mise en oeuvre directement (c'est-à-dire en ligne avec sa fabrication).

Dans tous les cas, on confère avantageusement au matériau composite obtenu sa forme définitive en le soumettant à un traitement de conformation apte à lui assurer une épaisseur régulière, par exemple un calandrage ou un laminage sous une presse ou entre des cylindres refroidis ou non, optionnellement combiné à un traitement mécanique apte à lui assurer la largeur régulière souhaitée, par exemple par passage entre des couteaux disposés parallèlement à l'axe longitudinal de la structure en progression, ou à une combinaison de ces deux moyens.

L'épaisseur du matériau composite obtenu peut avantageusement varier entre 0,1 et 3 mm, de préférence entre 0.15 et 2 mm, tout particulièrement entre 0.2 et 1 mm. La largeur du matériau composite obtenu peut être très variable, selon qu'il se présente sous la forme d'une bande, d'une bandelette, d'un ruban, d'une nappe ou d'une plaque. Dans le cas fréquent où le matériau composite obtenu se présente sous la forme d'un ruban, cette largeur est avantageusement comprise entre 3 et 100 mm, de préférence entre 5 et 50 mm, tout particulièrement entre 5 et 25 mm.

Si le matériau composite est destiné à être stocké avant sa mise en oeuvre, il est avantageusement, après un refroidissement complémentaire optionnel, enroulé sur lui-même sous la forme de bobine ou de rouleau s'il est souple ou stocké par empilement de feuilles ou plaques découpées s'il est rigide.

Si le matériau composite est destiné à être mis en oeuvre directement, on l'introduit dans un dispositif de conformation approprié (voir ci-après).

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un matériau composite tel que décrit ci-dessus en relation avec le procédé. En particulier,

l'invention propose un matériau composite à base de fibres enrobées d'au moins un polymère du chlorure de vinyle par immersion desdites fibres dans un hydrosol dudit polymère suivie du séchage et de la gélification dudit hydrosol. Les définitions, limitations et préférences énoncées et décrites plus haut pour le  
5 procédé de l'invention selon l'invention s'appliquent au matériau composite selon l'invention. Le matériau composite selon l'invention est avantageusement obtenu par le procédé selon l'invention.

Un autre aspect de l'invention concerne encore l'utilisation du matériau composite selon l'invention ou du matériau composite fabriqué selon l'invention  
10 pour façonner des articles ou pour la fabrication d'objets renforcés. A cet effet, le matériau composite peut être mis en œuvre par n'importe quelle méthode connue compatible avec ses composants, telles par exemple que le calandrage, le thermoformage, la pultrusion, la coextrusion, etc.

Le matériau composite selon l'invention peut servir de renfort fibreux, tissé  
15 ou non, par exemple pour des plaques pour habillage intérieur dans l'industrie automobile, dans l'industrie navale, dans l'ameublement, dans l'industrie du bâtiment ; de renfort extérieur pour tubes et tuyaux ; de renfort de pièces injectées ; etc.

De manière particulièrement avantageuse, le matériau composite selon  
20 l'invention peut être utilisé pour la fabrication de profilés renforcés en matière thermoplastique, de préférence en PVC rigide, tels que des éléments de menuiserie, notamment de bâtis et/ou de volets, et/ou de portes et/ou de portails et/ou de châssis de fenêtres. Dans cette application, le matériau composite selon l'invention améliore la rigidité des profilés et leur résistance en traction dans le  
25 sens longitudinal. De plus, les profilés en PVC rigide renforcés par des structures composites de l'invention sont aisément recyclables.

Un autre aspect de l'invention concerne enfin les articles ou objets renforcés obtenus à partir du matériau composite décrit ci-dessus ou à partir du matériau composite obtenu selon le procédé décrit ci-dessus. Cet aspect de  
30 l'invention concerne plus particulièrement les profilés renforcés par le matériau composite ci-dessus ou par le matériau composite obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

Le procédé pour la fabrication d'un matériau composite selon l'invention va maintenant être illustré en faisant référence au dessin accompagnant la  
35 présente description. Ce dessin est constitué de la Figure 1 annexée, représentant schématiquement une forme d'exécution pratique de cet objet de l'invention.

Une bobine 1 a délivré, à la vitesse de 2,5 m/min environ, un « roving » de fibres de verre fournies par la société Owens Corning Vetrotex sous la dénomination RO 99 P 192 de poids linéaire 4800 tex (mesuré selon la norme ISO 1889), traitées par agent de couplage à base de silane et dont le diamètre des filaments  
 5 constitutifs était 24  $\mu\text{m}$ . Ce « roving », progressant à une vitesse de 2,5 m/min a été immergé, via le rouleau 2, dans un bain d'hydrosol 3 dans lequel étaient disposés des barreaux cylindriques 4 disposés en quinconce les uns par rapport aux autres et dont les hauteurs et les espacements respectifs sont réglables pour imposer la tension souhaitée au « roving ».

10 Le bain d'hydrosol 3 avait la composition suivante :

- 31,40 % en poids de dispersion de PVC (polymérisé en émulsion) commercialisée par la société Solvin sous la dénomination 072 GA ;
- 12, 44 % en poids de plastifiant (di-isononylphtalate) ;
- 0,65 % en poids de stabilisant thermique (thioglycolate de di-n-octylétain) ;
- 15 - 0,91 % en poids d'un émulsionnant anionique (mélange de sel de sodium d'acide gras et de dodécylbenzènesulfonate de sodium) ;
- 0,50 % en poids d'un émulsionnant non-ionique commercialisé sous la dénomination Triton X 100 par Sigma Chemical ;
- 0,5 % en poids d'éther de cellulose
- 20 - 53,6 % en poids d'eau.

Le « roving » de fibres de verre imprégné de l'hydrosol a été tiré hors du bain 3 par la série de barreaux cylindriques 5 qui en assuraient aussi la tension correcte et amené entre les ventilateurs 6 soufflant de l'air à 120 °C à un débit de 33 l/sec puis entre les ventilateurs 7 soufflant de l'air à 145 °C à un débit de  
 25 17 l/sec.

Le précurseur du matériau composite a ensuite été conduit, pour gélifier l'hydrosol pendant une vingtaine de secondes, entre les diffuseurs de rayonnement IR 8 dont les faces irradiant vers la structure sont portées à une température de 220 °C.

30 Le matériau composite ainsi obtenu, contenant environ 80 % en poids de fibres de verre, a ensuite été passé entre les cylindres de laminage 9 pour le conformer en un ruban de 0.2 mm d'épaisseur et 10 mm de largeur qui a été recueilli sur la bobine 10.

Pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau composite en forme  
 35 de ruban ainsi obtenu, on a extrudé ces rubans puis on a pressé les extrudats en forme de plaques de 1,7 mm d'épaisseur.

La résistance au choc de ces plaques, mesurée selon la norme ISO 6603, était de 7,6 J/mm. Leur module de traction, mesuré selon la norme ISO 527, était de 47,6 GPa.

Une utilisation du matériau composite ainsi obtenu pour fabriquer des  
5    profilés renforcés est illustrée en faisant référence à un autre dessin  
accompagnant la présente description. Ce dessin est constitué de la Figure 2  
annexée, représentant schématiquement, en perspective, une coupe partiellement  
éclatée d'un dispositif de conformation 13 des profilés. La coupe est effectuée  
selon un plan traversant verticalement le dispositif 13 en son milieu (dont seule  
10   la moitié arrière est ainsi visualisée), perpendiculairement au plan du matériau  
composite en forme de ruban 11 obtenu comme décrit plus haut et au sens de  
défilement de ce ruban, indiqué par la flèche F1.

Le dispositif de conformation 13 a été alimenté, d'une part, par le ruban  
11, via la pièce d'adaptation 17 munie d'une fente de passage 19 et, d'autre part,  
15   par une filière 15, située à l'extrémité de la tête de vis 14 d'une extrudeuse  
conventionnelle (non représentée) qui a apporté sous pression du PVC fondu,  
introduit dans le sens de la flèche F2.

La partie éclatée de la coupe du dispositif de conformation 13 permet de  
visualiser les moyens 14 et 15 d'amenée du PVC fondu et le parcours de ce  
20   dernier dans le dispositif de conformation 13, via les canaux 16 et 16 bis, pour  
déboucher devant la fente de passage 19 à l'extrémité avant de la pièce  
d'adaptation 17, au-dessus et en-dessous du ruban en progression 11. La fente de  
passage 19 est bordée de 2 parois 18 et 18 bis de manière que le PVC fondu  
revête de manière homogène les deux faces du ruban 11 pour conduire au profilé  
25   12 débouchant du dispositif 13 dans le sens de la flèche F3.

Un profilé renforcé par le matériau composite selon l'invention est illustré  
en faisant référence à un autre dessin accompagnant la présente description. Ce  
dessin est constitué de la Figure 3 annexée qui représente une section d'un  
ouvrant de fenêtre en PVC. Cet ouvrant a été renforcé par un matériau composite  
30   20 en forme de ruban de 2 mm d'épaisseur fabriquée comme indiqué à la Figure  
1 et sa description ci-dessus. Cette structure a permis d'augmenter la longueur de  
l'ouvrant de plus de 60 % par rapport à un profilé non renforcé et de 10 % par  
rapport à un profilé renforcé par un renfort en acier de 1 mm.

## REVENDEICATIONS

1 – Procédé pour la fabrication d'un matériau composite à base de fibres et d'au moins un polymère du chlorure de vinyle comprenant l'immersion des fibres dans un hydrosol dudit polymère suivie du séchage et de la gélification  
5 dudit hydrosol.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres sont des fibres provenant de produits d'origine végétale choisis parmi le chanvre et le lin.

3 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres sont  
10 des fibres minérales choisies parmi les fibres de verre.

4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les fibres se présentent sous la forme de bandes, de bandelettes, de rubans, de laizes, de nappes, de « mat » ou de « roving », simples ou multiples, dans lesquels ces fibres se trouvent sous forme tissée ou non et forment un réseau  
15 ordonné ou non.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres se présentent sous la forme de roving dans lesquels de la fibre de verre est agencée en chaîne et trame

6 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère du  
20 chlorure de vinyle est un homopolymère.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce le polymère du chlorure de vinyle présent dans la phase dispersée de l'hydrosol est obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres sont  
25 plongées dans un bain d'hydrosol de dimensions propres à assurer leur immersion totale, conduisant à leur enrobage complet par l'hydrosol.

9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le séchage de l'hydrosol est effectué par application d'air, chauffé à une température inférieure aux températures de décomposition de l'hydrosol et des fibres.

- 10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la gélification de l'hydrosol est effectuée par application d'un rayonnement infra-rouge portant l'hydrosol à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère qu'il contient et inférieure à la température de décomposition des fibres.
- 11 - Matériau composite à base de fibres enrobées d'au moins un polymère du chlorure de vinyle par immersion desdites fibres dans un hydrosol dudit polymère suivie du séchage et de la gélification dudit hydrosol.
- 12 - Utilisation du matériau composite selon la revendication 11 ou du matériau composite obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour façonner des articles.
- 13 - Utilisation du matériau composite selon la revendication 11 ou du matériau composite obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la fabrication d'objets renforcés.
- 14 - Articles ou objets renforcés obtenus à partir du matériau composite selon la revendication 11 ou du matériau composite obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 15 - Profilés renforcés par le matériau composite selon la revendication 11 ou le matériau composite obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

- 1/3 -

Figure 1

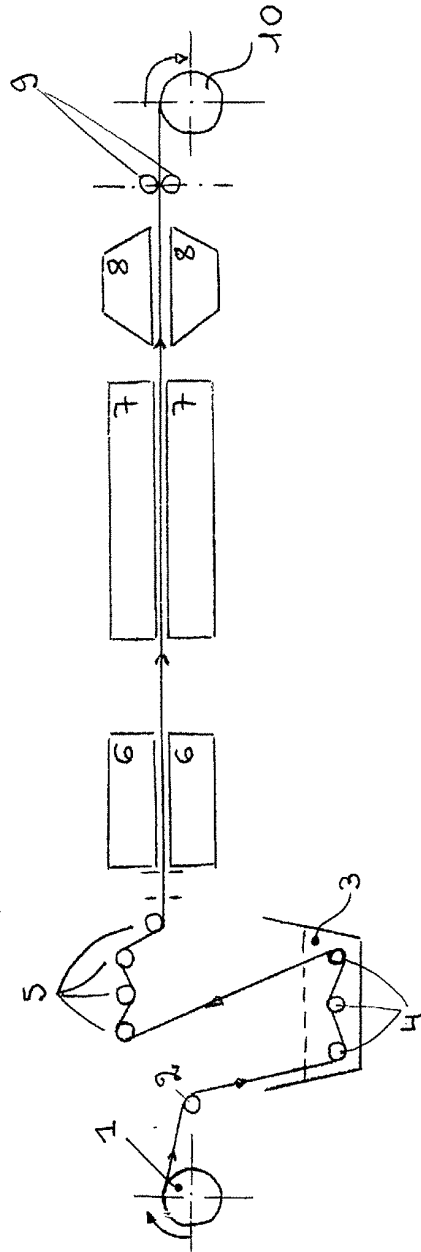


Figure 2

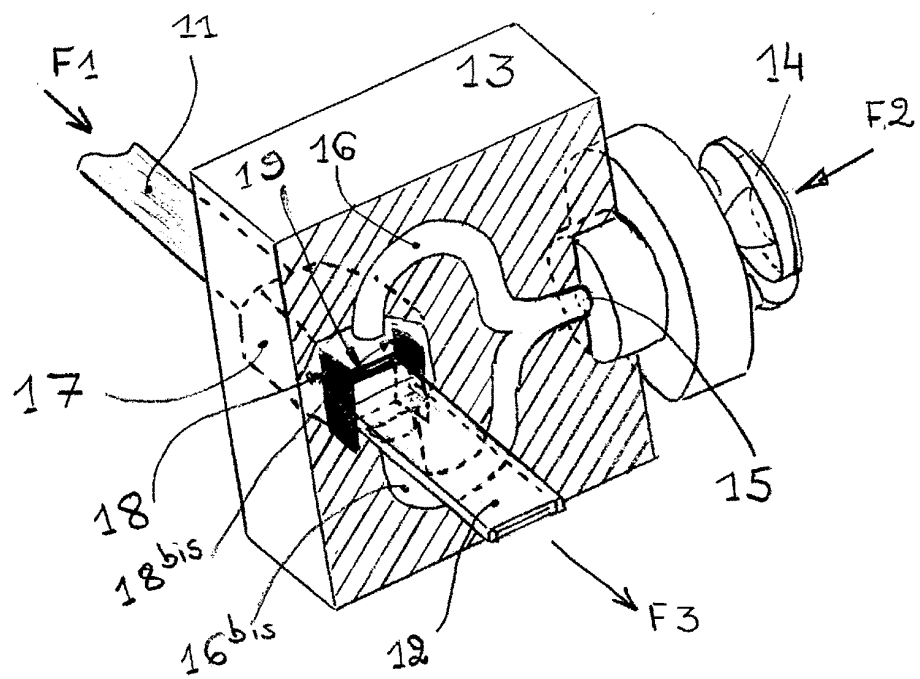
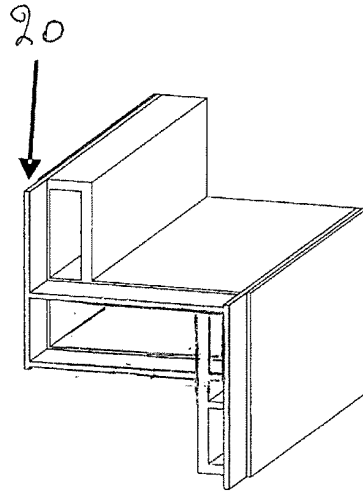


Figure 3





# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 750557  
FR 1153150

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                   | Revendication(s)<br>concernée(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | JP 54 006258 B (SEKISUI JUSHI KK)<br>27 mars 1979 (1979-03-27)<br>* abrégé *                      | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | C08J5/04<br>C08J5/24<br>B29C70/06               |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | US 4 433 020 A (NARUKAWA HIROSHI [JP] ET<br>AL) 21 février 1984 (1984-02-21)                      | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | * colonne 3, ligne 1 - ligne 14; exemples<br>1-11 *                                               | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                        | * colonne 8, ligne 9 - colonne 9, ligne 14<br>*                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | US 3 897 533 A (HANI HIROSHI ET AL)<br>29 juillet 1975 (1975-07-29)                               | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | * revendications 1-6; exemples I-VI *                                                             | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                        | * le document en entier *                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | GB 711 266 A (SAINT GOBAIN)<br>30 juin 1954 (1954-06-30)                                          | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | * revendications 1-28 *                                                                           | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                        | * le document en entier *                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | US 3 869 310 A (FUKUSHIMA OSAMU ET AL)<br>4 mars 1975 (1975-03-04)                                | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | * exemple 17 *                                                                                    | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | C08J<br>E06B                                    |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                    | GB 2 144 472 A (HOME INSULATION LIMITED)<br>6 mars 1985 (1985-03-06)<br>* le document en entier * | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                   | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                 |
| 16 décembre 2011                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                   | olde Scheper, Bernd                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                 |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                 |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                 |

# **ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE** **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1153150 FA 750557**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-12-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)                                                                                                             | Date de<br>publication                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| JP 54006258                                     | B | 27-03-1979             | AUCUN                                                                                                                                               |                                                                                                                                          |
| US 4433020                                      | A | 21-02-1984             | AUCUN                                                                                                                                               |                                                                                                                                          |
| US 3897533                                      | A | 29-07-1975             | DE 1619197 A1<br>GB 1198324 A<br>US 3897533 A                                                                                                       | 09-06-1971<br>08-07-1970<br>29-07-1975                                                                                                   |
| GB 711266                                       | A | 30-06-1954             | BE 494965 A<br>CH 285783 A<br>CH 287731 A<br>DE 825225 C<br>FR 1011849 A<br>GB 668453 A<br>GB 711266 A<br>NL 82304 C<br>NL 152770 C<br>US 2597088 A | 16-12-2011<br>30-09-1952<br>15-12-1952<br>17-12-1951<br>27-06-1952<br>19-03-1952<br>30-06-1954<br>16-12-2011<br>16-12-2011<br>20-05-1952 |
| US 3869310                                      | A | 04-03-1975             | BE 748417 A1<br>CA 927223 A1<br>DE 2016522 A1<br>FR 2038188 A1<br>GB 1300846 A<br>NL 7004683 A<br>US 3869310 A                                      | 16-09-1970<br>29-05-1973<br>15-10-1970<br>08-01-1971<br>20-12-1972<br>06-10-1970<br>04-03-1975                                           |
| GB 2144472                                      | A | 06-03-1985             | AUCUN                                                                                                                                               |                                                                                                                                          |