(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
5 juillet 2012 (05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/089975 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 97/02 (2006.01) *C08L 77/02* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/053185

(22) Date de dépôt international :
23 décembre 2011 (23.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1061268 27 décembre 2010 (27.12.2010) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CNRS** [FR/FR]; 3 rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR** [FR/FR]; BP 576, Avenue de l'Université, F-64010 Pau Université Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **MALET, Frédéric** [FR/FR]; 1 rue de Brazza - Apt 5013, F-76000 Rouen (FR). **EL BOUNIA, Nour-Eddine** [FR/FR]; 24 avenue du Docteur Dhers, F-64300 Orthez (FR). **SLIWA, Fabien** [FR/FR]; 7 avenue Gratiane, F-64000 Pau (FR). **MARIN, Gérard** [FR/FR]; 20 route de Pau, F-64510 Assat (FR). **CHARRIER, Fatima** [FR/FR]; 33 boulevard Brémontier, F-40280 Saint Pierre Du Mont (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise**; Arkema France, DRD - DPI, 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2012/089975 A1

(54) **Title** : WOOD/POLYMER COMPOSITE WITH IMPROVED THERMAL STABILITY

(54) **Titre** : COMPOSITE BOIS/POLYMERE A STABILITE THERMIQUE AMELIOREE

(57) **Abstract** : A composite comprising a thermoplastic elastomer and a plant flour. This composite has an increased thermal stability and can be used in a construction material.

(57) **Abrégé** : Un composite comprenant un élastomère thermoplastique et une farine végétale. Ce composite présente une stabilité thermique accrue et peut être utilisé dans un matériau de construction.

COMPOSITE BOIS/POLYMERE A STABILITE THERMIQUE AMELIOREE

DOMAINE TECHNIQUE

Le domaine technique auquel se rapporte l'invention est celui des matériaux composites à base de polymères et d'un renfort issu de bio-ressources. Ces matériaux peuvent par exemple être utilisés comme matériaux de construction.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu de fabriquer des matériaux composites en mélangeant des fibres de bois dites encore « farine de bois » à des polymères tels que des polyoléfines ou du polychlorure de vinyle. Un tel composite est dénommé composite bois-polymère (WPC « Wood Polymer Composite »). Les polyoléfines les plus utilisées sont le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Ce type de composite est utilisé comme matériau de construction et voit son champ d'application s'élargir comme par exemple le mobilier et l'automobile, notamment l'habitacle.

Un des problèmes rencontrés dans la fabrication d'un tel composite est celui de l'incompatibilité entre le polymère et les fibres de bois. En effet, les polyoléfines présentent des propriétés hydrophobes alors que les fibres de bois sont hydrophiles. Afin d'améliorer la compatibilité entre le polymère et les fibres de bois, on utilise généralement un agent de couplage, ou on effectue un prétraitement du polymère et/ou de la fibre végétale afin d'améliorer leur compatibilité. On recherche un polymère qui présente des groupements fonctionnels capables d'interagir avec les groupements fonctionnels des fibres de bois. On pourrait ainsi préparer un matériau composite bois-polymère ne comprenant pas d'agent de couplage.

D'autre part, un composite bois-polymère présente généralement une faible résistance à la dégradation thermique en raison de la présence des fibres de bois qui ne supportent pas une température élevée. En effet, les fibres de bois commencent à se décomposer lorsqu'elles sont soumises à une température supérieure à environ 200°C. On recherche donc un composite bois-polymère présentant une stabilité thermique accrue, c'est-à-dire dont la décomposition ne se produit qu'au-delà d'environ 275°C, de préférence au moins 300°C.

On cherche également un composite bois-polymère dans lequel le polymère utilisé présente une température de fusion inférieure à 200°C afin qu'il puisse être suffisamment malléable pour pouvoir être utilisé dans les dispositifs d'extrusion mis en œuvre dans la fabrication du composite.

Enfin, on recherche de préférence un composite bois-polymère contenant des matériaux uniquement issus de matières premières renouvelables.

RESUME DE L'INVENTION

A cet effet, l'invention propose un composite comprenant un élastomère thermoplastique et une farine végétale.

Selon un mode de réalisation, la farine végétale provient d'un végétal choisi dans le groupe comprenant le pin maritime, le bois d'épicéa, le bois de hêtre et la rafle de maïs.

Selon un mode de réalisation, l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant les copolyéther bloc amides, les copolyéther bloc uréthanes et les copolyéther bloc esters, de préférence les copolyéther bloc amides et les copolyéther bloc esters, de préférence les copolyéther bloc amides.

Selon un mode de réalisation, l'élastomère thermoplastique est un copolyéther bloc amide comprenant de 20 à 60% en poids de polyamide et 40 à 80 % en poids de polyéther, de préférence de 25 à 55% en poids de polyamide et 45 à 75 % en poids de polyéther.

Selon un mode de réalisation, le copolyéther bloc amide comprend un bloc souple de poly(tétraméthylène éther) glycol.

Selon un mode de réalisation, le polyamide est le polyamide 11.

Selon un mode de réalisation, la farine végétale représente moins de 10% du poids du composite.

Selon un mode de réalisation, la farine végétale représente de 10 à 80 %, de préférence 20 à 50%, de préférence encore de 20 à 40% du poids du composite.

Selon un mode de réalisation, le composite contient moins de 5%, de préférence moins de 1% d'agent de couplage.

L'invention a également pour objet un granulé comprenant le composite selon l'invention ainsi qu'un matériau de construction, une chaussure, un meuble, ainsi qu'un habitacle comprenant ce granulé ou ce composite.

Enfin, l'invention a pour objet un procédé de fabrication du composite selon l'invention, comprenant les étapes de :

a) introduction de l'élastomère thermoplastique et de la farine végétale dans une extrudeuse,

b) extrusion du mélange sous forme de granulés ou de profilé.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend avant l'étape a), une étape de préparation d'un mélange de l'élastomère thermoplastique avec la farine végétale.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend avant l'étape a), une étape de séchage de l'élastomère thermoplastique et de la farine végétale.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend après l'étape b), une étape de séchage du composite suivie d'une étape de compression pour former un granulé ou un profilé.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sous azote des échantillons de test suivants :

- PEBA 1 seul,
- WF1 seul,
- Composite PEBA 1/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

La Figure 2 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sous air des échantillons de test suivants :

- PEBA 1 seul,
- WF1 seul,
- Composite PEBA 1/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

La Figure 3 représente la variation de la température correspondant à une diminution de 10% et 50% du poids de l'échantillon, $T_{0,1}$ et $T_{0,5}$ respectivement, pour différents pourcentages de farine de bois.

La Figure 4 représente la variation du pourcentage de résidu de dégradation en fonction du pourcentage de farine de bois aux températures de dégradation de 400°C et 500°C.

La Figure 5 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sous air des échantillons de test suivants :

- PEBA 1 seul,
- WF2 seul,
- Composite PEBA 1/WF2 pour différents pourcentages de WF2.

La Figure 6 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sous air des échantillons de test suivants :

- PEBA 2 seul,
- WF1 seul,
- Composite PEBA 2/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

La Figure 7 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sous air des échantillons de test suivants :

- polyamide 11 (PA11),
- WF1,
- Composite PA 11/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

La Figure 8 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sous air des échantillons de test suivants :

- polytétraméthylène éther glycol (PTMG),
- WF1,

- Composite PTMG/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

La Figure 9 représente, pour une température de dégradation constante de 220°C, la variation du poids en fonction du temps des échantillons de test suivants :

- PEBA 1
- WF1
- composite PEBA 1/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

La Figure 10 représente la variation du poids en fonction du pourcentage en poids de farine de bois pour une température de dégradation de 220°C et une durée d'exposition de 600 min.

La Figure 11 représente, pour une température de dégradation constante de 300°C, la variation du poids en fonction du temps des échantillons de test suivants :

- PEBA 1
- WF1
- composite PEBA 1/WF1 pour différents pourcentages de WF1.

EXPOSE DETAILLE DES MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention repose sur la découverte qu'en raison de ses propriétés hydrophiles, un polymère élastomère thermoplastique interagit avec la farine végétale qui présente elle-même des propriétés hydrophiles. Lorsqu'un composite comprenant un polymère élastomère thermoplastique et une farine végétale est exposé à une température entraînant un début de dégradation du composite, il se forme une couche d'un produit de combustion qui joue le rôle d'une barrière et qui permet de retarder cette dégradation.

On entend par « composite » un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion.

On entend par « farine végétale » une poudre d'une matière végétale dont la taille des particules se situe dans la plage allant de 0,5 µm à 2000 µm, de préférence de 5 à 1200 µm, de préférence encore de 30 à 500 µm. Le végétal peut être un bois tel quel le pin maritime, le bois d'épicéa, le bois de hêtre, le bois de bouleau, ou être issu d'une plante, telle que la rafle de maïs. La farine végétale est produite par broyage puis tamisage.

Le terme « polymère élastomère » désigne un polymère ayant des propriétés élastiques, généralement caractérisées par un module d'Young faible et une forte déformation à la limite d'élasticité.

Le terme « polymère thermoplastique » désigne un polymère qui se ramollit par chauffage au dessus d'une certaine température et qui au-dessous de cette température redevient dur. Un tel polymère peut ainsi être moulé.

Un matériau thermoplastique élastomère (TPE) est un matériau multiphasique présentant au moins deux températures de transition, la première température T1, qui est en général la température de transition vitreuse, et la seconde température T2, supérieure à T1. En général, T2 est le point de fusion du matériau. A une température inférieure à T1, le matériau est rigide. Entre T1 et T2, on peut observer un comportement élastique du matériau, et au dessus de T2, le matériau est fondu. Ces matériaux combinent donc le comportement élastique du caoutchouc avec l'aptitude à la transformation des thermoplastiques.

L'élastomère thermoplastique peut être choisi dans le groupe comprenant les copolyéther bloc amides, les copolyéther bloc uréthanes, les copolyéther bloc esters, les copolymères de (styrène-butadiène-styrène) (SBS), les copolymères de (styrène-éthylène-butadiène-styrène) (SEBS), de préférence les copolyéther bloc amides. On peut également citer le mélange d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère, vulcanisé ou non, et les caoutchoucs tels que le caoutchouc naturel.

Les « copolyéther bloc amides » ou « copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide » abrégés « PEBA » résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

1) blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.

2) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols

3) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre Mn des blocs polyamides est comprise entre 400 et 20000 g/mole et de préférence entre 500 et 10000 g/mole.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire.

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone et d'une diamine aliphatique ou aromatique, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine, les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), et l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).

Avantageusement, on a des blocs PA4.12, PA4.14, PA4.18, PA6.10, PA6.12, PA6.14, PA6.18, PA9.12, PA10.10, PA10.12, PA10.14 et PA10.18, le premier chiffre indiquant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et le second chiffre, le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique.

Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou d'une diamine. A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples d'acide alpha omega amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont en polyamide 11, en polyamide 12 ou en polyamide 6.

Selon un troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.

Dans ce cas, on prépare, les blocs polyamide PA par polycondensation :

- de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;
- du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et

- du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),

- ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;

- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques;

Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

Selon une variante de ce troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemple de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%; de préférence ils sont hydrogénés; ils sont commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "UNICHEMA", ou sous la marque EMPOL par la société HENKEL) et les Polyoxyalkylènes - alpha, omega diacides. A titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivantes :

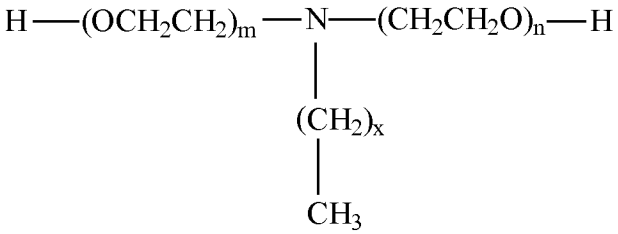
- 6.6/6 dans laquelle 6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame.
- 6.6/6.10/11/12 dans laquelle 6.6 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6.10 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique. 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

Les blocs polyéthers peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. La masse Mn des blocs polyéther est comprise entre 100 et 6 000 g/mole et de préférence entre 200 et 3 000 g/mole.

Les blocs polyéthers sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent être par exemple des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise ainsi des blocs PEG (polyethylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG (propylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène, des blocs PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire ceux constitués de motifs polytriméthylène ether de glycol (de tels copolymères avec des blocs polytriméthylene ether sont décrits dans le document US6590065), et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA® peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.

On peut également utiliser des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphenols, tels que par exemple le bisphenol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP613919.

Les blocs polyéthers peuvent aussi être constitués d'amines primaires éthoxylées. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :



dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

Les blocs souples polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH_2, de tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de

blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement, on pourra utiliser les Jeffamines (Par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman, également décrites dans les documents de brevets JP2004346274, JP2004352794 et EP1482011).

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA® ayant des liaisons ester entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR2846332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA® de l'invention ayant des liaisons amide entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le brevet européen EP1482011. Les blocs polyéther peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).

Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux PEBAX® commercialisés par Arkema, aux Vestamid® commercialisés par Evonik®, aux Grilamid® commercialisés par EMS, qu'aux Kellaflex® commercialisés par DSM ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.

Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en PA 6, en PA 11, en PA 12, PA 6.12, en PA 6.6/6, en PA 10.10 et/ou en PA 6.14, de préférence des blocs PA 11 et/ou PA 12 ; et des blocs PE en PTMG, en PPG et/ou en PO3G. Les PEBAs à base de blocs PE constitués majoritairement de PEG sont à ranger dans la gamme des PEBAs hydrophiles. Les PEBAs à base de blocs PE constitués majoritairement de PTMG sont à ranger dans la gamme des PEBAs hydrophobes.

Avantageusement, ledit PEBA utilisé dans la composition selon l'invention est obtenu au moins partiellement à partir de matières premières bio-ressourcées.
Par matières premières d'origine renouvelable ou matières premières bio-ressourcées, on entend des matériaux qui comprennent du carbone bio-ressourcé ou carbone d'origine renouvelable. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C. La « teneur en carbone d'origine renouvelable » ou « teneur en carbone bio-ressourcé » est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). A titre d'exemple, les PEBA à base de polyamide 11 proviennent au moins en partie de matières premières

bio-ressourcées et présentent une teneur en carbone bio-ressourcé d'au moins 1%, ce qui correspond à un ratio isotopique de $^{12}C/^{14}C$ d'au moins 1,2 x 10^{-14}. De préférence, les PEBA selon l'invention comprennent au moins 50% en masse de carbone bio-ressourcé sur la masse totale de carbone, ce qui correspond à un ratio isotopique $^{12}C/^{14}C$ d'au moins 0,6 x 10^{-12}. Cette teneur est avantageusement plus élevée, notamment jusqu'à 100%, qui correspond à un ratio isotopique $^{12}C/^{14}C$ de 1,2 x 10^{-12}, dans le cas de PEBAs à blocs PA 11 et blocs PE comprenant du PO3G, PTMG et/ou PPG issus de matières premières d'origine renouvelable.

Le copolyéther bloc amide peut comprendre de 5 à 85% en poids de bloc polyéther et de 95 à 15% en poids de bloc polyamide, de préférence de 40 à 80 % en poids de bloc polyéther et 60 à 20% en poids de bloc polyamide, de préférence encore de 45 à 75 % en poids de bloc polyéther et de 55 à 25% en poids de bloc polyamide.

On peut également utiliser comme polymère élastomère thermoplastique un copolyéther bloc uréthane comprenant un bloc souple de poly(oxyalkylène) et un bloc polyuréthane.

Le bloc polyuréthane peut être obtenu par réaction entre un diisocyanate et un diol.

Le bloc polyéther peut être tel que décrit ci-dessus en relation avec les PEBA.

On peut également utiliser comme polymère élastomère thermoplastique un copolyéther bloc ester comprenant un bloc souple de poly(oxyalkylène) et un bloc polyester.

Le bloc polyester peut être obtenu par polycondensation par estérification d'un acide carboxylique, tel que l'acide isophtalique ou l'acide téréphtalique ou un acide carboxylique bio-sourcé (tel que l'acide furane dicarboxylique), avec un glycol, tel que l'éthylène glycol, le triméthylène glycol, le propylène glycol ou le tétraméthylène glycol.

Le bloc polyéther peut être tel que décrit ci-dessus en relation avec les PEBA.

Selon l'invention, le composite bois-polymère comprend moins de 1% d'agent de couplage, de préférence aucun agent de couplage. Sans vouloir être lié par la théorie, la Demanderesse pense que ce sont les groupements fonctionnels du polymère élastomère thermoplastique qui interagissent avec ceux des fibres de bois et qui permettent ainsi de ne pas avoir recours à un agent de couplage lors de la préparation du composite bois-polymère. On peut citer comme agent de couplage tout composé pouvant interagir à la fois avec la matrice polymère et la farine végétale. On peut citer les polyoléfines fonctionnalisées telles que le polyéthylène ou le polypropylène fonctionnalisés avec de l'anhydride maléique ou de l'acide acrylique.

Le composite peut être fabriqué par un procédé comprenant les étapes suivantes. De préférence, on fait subir à la farine végétale et au polymère élastomère thermoplastique une étape de séchage. La farine végétale est par exemple séchée à une température comprise entre 80 et 130°C pendant de 2 à 10 h. Cette durée dépend de la nature de la farine et de son degré d'humidité. Le polymère est séché sous vide à une température comprise entre 50 et 100°C pendant environ 5 heures.

De préférence, on procède au mélange à sec ou directement dans l'outil de mélangeage de la farine végétale et du polymère. Le pourcentage de farine végétale dans le mélange est en général inférieur ou égal à 80% du poids du composite, de préférence de 5 à 70 %, de préférence de 10 à 60%, de préférence encore de 10 à 55% du poids du composite.

Le malaxage (ou compoundage) est réalisé à l'aide d'une extrudeuse double vis pour former des granulés de composite. La température de la buse de l'extrudeuse peut être comprise entre 80 et 200°C.

Les granulés de composite sont en général séchés pendant plusieurs heures à une température comprise entre 50 et 120°C avant d'être moulés par injection ou extrudés au travers d'une filière ayant la forme de l'article souhaité. La température et la durée du séchage dépendent du type de farine, du taux de farine dans le composite, de la nature du polymère, de la durée et de la nature du stockage des granulés. Le procédé selon l'invention permet de préparer des granulés ou un profilé, c'est-à-dire un objet de forme précise prédéterminée.

L'invention n'est pas limitée au mélange d'un seul polymère élastomère thermoplastique avec une seule farine végétale. On peut également envisager de mélanger plusieurs élastomères thermoplastiques avec plusieurs types de farine végétale. Il en est de même pour les outils de compoundage et de mise en forme : ce sont ceux connus par l'homme de l'art dans le domaine de la plasturgie.

EXEMPLES :

a) Matériaux

Le premier type de farine WF1 est une farine de bois d'épicéa disponible chez Rettenmaier sous la référence C120. Le second type de farine WF2 est une farine de pin maritime obtenue par broyage et tamisage. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Caractéristiques	Lignocel C120	Maritime pine wood
Espèce de bois	bois d'épicéa	pin maritime
Taille de particules (µm)	70-150	60-450
Cellulose (%)	~ 50	~ 42
Lignine (%)	~ 25	~ 28
Hemicellulose (%)	~ 25	~ 27

Tableau 1

Deux copolyéther bloc amides PEBA 1 et PEBA 2 ont été fabriqués sous forme de poudre par ARKEMA, au Centre de Recherche, Développement, Applications et Technique de l'Ouest, Serquigny (27), France. Ils contiennent un bloc polyamide constitué de polyamide 11 (PA 11). La quantité de blocs PA 11 est plus élevée pour PEBA 2 que pour PEBA 1. PEBA 1 est représentatif d'un copolyéther bloc amide « souple ». PEBA 2 est représentatif d'un copolyéther bloc amide de type « rigide ».

b) Fabrication

b-1) Compoundage

Les farines de bois ont été séchées à 105°C pendant 6 h. Les polymères PEBA ont été séchés à 60°C sous vide pendant 5 heures. Les polymères et les farines de bois ont été ensuite mélangés à sec avant compoundage. Cinq niveaux de charge (10, 20, 30, 40 et 50 wt %) ont été utilisés dans la préparation des échantillons. Le compoundage a été réalisé en utilisant une extrudeuse double vis de laboratoire (Thermo Scientific, Eurolab 16) afin de produire des granulés de composite. La température d'extrusion s'étend de 90°C à 170°C.

b-2) Moulage

Les granulés ont été séchés pendant 16 h à 80°C avant moulage par injection des échantillons destinés au test de traction (ISO 527-2). Les composites ont été moulés par injection en utilisant un dispositif de moulage par injection DK fonctionnant sous une pression de 65 tonnes. La température du moulage est de 15°C et le profil de température de la vis de la machine d'injection s'étend sur une plage allant de 160°C à 200°C en fonction du pourcentage de fibres de bois dans le composite.

c) Résultats :

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec un analyseur Perkin Elmer (TGA 4000). Les polymères PEBA 1 et 2, les farines de bois et les composites ont

été analysés pour déterminer leurs températures de dégradation et la durée conduisant à leur dégradation. L'analyse dynamique a été conduite sous azote et air à une vitesse de chauffage de 10°C/min sur une plage de température allant de 30°C à 600°C. Les courbes isothermes de test ont été tracées sous air à une température de 220°C pendant 720 minutes et 300°C pendant 240 min, après chauffage à une vitesse de 10°C/min en partant de 30°C jusqu'à la température de test.

c-1) Analyse thermogravimétrique non isotherme:

Stabilité thermique sous azote

Le comportement thermique des polymères PEBA 1 et 2 , de la farine de bois WF1 et des composites PEBA/WF1 a été étudié par analyse thermogravimétrique sous azote à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans la gamme de température allant de 30°C à 600°C. La figure 1 représente la diminution du poids en fonction de la température. La dégradation de l'échantillon se produit en une seule étape pour les polymères et pour les fibres de bois. On note que les courbes de dégradation du composite se situent entre la courbe de dégradation du polymère seul et celle de la farine seule. La température de décomposition du composite dépend de son pourcentage de farine de bois. Elle diminue lorsque le pourcentage de farine de bois augmente. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'une farine de bois présente une température de dégradation thermique plus faible qu'un polymère PEBA.

Stabilité thermique sous air

Le comportement thermique des polymères PEBA seuls, de la farine de bois WF1 et des composites PEBA/WF1 a été étudié par analyse thermogravimétrique sous air à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans la gamme de température allant de 30°C à 600°C. La figure 2 représente la diminution de poids en fonction de la température. La dégradation des échantillons se produit en plusieurs étapes et ceci pour tous les échantillons. On note un résultat surprenant : quel que soit le pourcentage de farine de bois dans le composite, les composites PEBA/WF1 présentent une température de dégradation supérieure à celle du polymère PEBA seul ainsi qu'à celle de la farine de bois WF1 seule. Ce résultat surprenant se produit lorsque l'échantillon est soumis à l'air alors qu'il ne se produit pas lorsque l'échantillon est sous atmosphère azote. Ce résultat démontre l'effet de synergie se produisant entre le polymère et le bois. La farine de bois et le PEBA se protègent mutuellement contre la dégradation thermique.

On a relevé la température correspondant à une diminution de 10% ($T_{0,1}$) et 50% ($T_{0,5}$) du poids de l'échantillon pour différents pourcentages de farine de bois. La figure 3 représente ces températures $T_{0,1}$ et $T_{0,5}$ en fonction du pourcentage de

farine de bois dans le composite. On note que $T_{0,1}$ augmente de 50°C pour un pourcentage de farine de bois de 30% par rapport au PEBA et à la farine de bois seuls. On note même que $T_{0,1}$ augmente de 20°C pour un pourcentage de farine de bois de 5% par rapport au PEBA et à la farine de bois seuls, ce qui est significatif. $T_{0,5}$ augmente de 50 à 70°C lorsque le taux de farine de bois augmente de 5 à 50 % par rapport au PEBA et à la farine de bois seuls. L'augmentation de la température de dégradation thermique est optimale pour un pourcentage de farine de bois compris entre 10 et 50%.

La Demanderesse pense que l'amélioration de la stabilité thermique est due à la formation d'une couche d'un produit de carbonisation au début de la phase de dégradation qui agit comme une barrière et réduit le procédé de thermo-oxydation. Cet effet de barrière peut expliquer la réduction de la perte de masse, qui est due au ralentissement de la diffusion de produits volatils issus de la thermo-oxydation et de l'oxygène.

On a relevé pour des températures de dégradation de 400 et 500°C, le pourcentage de composite non dégradé (résidu) $W_{400°C}$ et $W_{500°C}$ pour différents pourcentages de farine de bois. On observe à la Figure 3 que $W_{400°C}$ augmente proportionnellement avec le pourcentage de farine de bois pour un pourcentage de farine de bois inférieur à 10%. Entre 10% et 40% de farine de bois, $W_{400°C}$ varie peu. Au-delà de 50% de farine de bois, il décroît. Le paramètre $W_{500°C}$ augmente proportionnellement avec le pourcentage de farine de bois pour un pourcentage de farine de bois allant jusqu'à 50%. Il est supérieur à celui du PEBA et de la farine de bois seuls.

Le comportement thermique du polymère PEBA 1 seul, de la farine de bois WF2 seule et des composites PEBA 1 /WF2 a été étudié par analyse thermogravimétrique sous air à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans la gamme de température allant de 30°C à 600°C. La figure 5 représente la diminution de poids en fonction de la température. La dégradation des échantillons se produit en plusieurs étapes et ceci pour tous les échantillons. Comme dans le cas du composite PEBA/WF1, on note que les composites PEBA/WF2 présentent une température de dégradation supérieure à celle du polymère PEBA seul ainsi qu'à celle de la farine de bois WF2 seule.

Le comportement thermique du polymère PEBA 2 seul, de la farine de bois WF1 seule et des composites PEBA 2/WF1 a été étudié par analyse thermogravimétrique sous air à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans la gamme de température allant de 30°C à 600°C. La figure 6 représente la diminution de poids en fonction de la température. On note que les composites PEBA 2/WF1 présentent une température de dégradation supérieure à celle du polymère PEBA 2 seul ainsi

qu'à celle de la farine de bois WF1 seule. En comparant les résultats de la figure 6 avec ceux de la figure 1, on constate que la dégradation du PEBA 2 débute pour une température plus élevée que pour le PEBA 1. Ceci s'explique par un ratio polyamide/PTMG plus élevé dans le cas du PEBA 2.

PEBA 1 et 2 sont des copolymères comprenant un bloc rigide de polyamide et un bloc souple de polyamide. Afin de comprendre les interactions entre la farine de bois et chaque bloc du copolymère, des tests de dégradation thermique des composites ont été réalisés avec une matrice polymérique correspondant à chacun des blocs et des farines de bois.

Un composite comprenant un homopolymère de polyamide 11 de masse moléculaire Mn de 600 g/mole et de la farine de bois WF1 a été préparé. Une analyse thermogravimétrique de ce composé a été réalisée. Elle est représentée à la Figure 7. Les courbes de dégradation du composite se situent entre la courbe de dégradation du polyamide 11 et celle de la farine de bois seule. La meilleure stabilité thermique est obtenue pour le polyamide 11 seul. A une température de dégradation supérieure à 500°C, la quantité de résidu de composite est supérieure à celle du polyamide 11 seul et de la farine de bois seule.

Un composite comprenant un homopolymère de poly(tétraméthylène éther) glycol (PTMG) de masse moléculaire Mn de 2000 g/mole et de la farine de bois WF1 a été préparé. Une analyse thermogravimétrique de ce composé a été réalisée. Elle est représentée à la Figure 8. Les courbes de dégradation du composite au-delà de 300°C se situent entre la courbe de dégradation du PTMG et celle de la farine de bois seule. La meilleure stabilité thermique est obtenue pour la farine de bois seule. La présence de la farine de bois permet d'augmenter la température de dégradation de PTMG. On observe donc un effet de stabilisation de la phase PTMG par la farine de bois en raison du fait que la farine de bois présente une température de dégradation supérieure à celle du PTMG.

c-2) Analyse thermogravimétrique non isotherme:

Le but de l'analyse thermogravimétrique est:

(i) de caractériser le comportement en dégradation des composites sous air à température constante et

(ii) de confirmer les interactions entre les fibres de bois et le polymère déjà mises en évidence par l'analyse thermogravimétrique dynamique.

Un premier test de dégradation isotherme a été effectué avec PEBA 1 et WF1 sous air à une température de 220°C pendant 720 minutes, après chauffage depuis 30°C à une vitesse de 10°C/min. Les résultats sont représentés à la Figure 9. Ils montrent un effet de synergie entre PEBA 1 et les fibres de bois WF1. En effet, la

perte de poids du composite PEBA/WF1 est inférieure à celle observée pour le PEBA et la farine de bois seuls. Ceci confirme la stabilité thermique supérieure du composite par rapport à celle des constituants pris isolément.

La Figure 10 représente la perte de poids pour une exposition de 600 minutes à 220°C de composites comprenant différents pourcentages de farine de bois. On note que la perte de poids minimum du composite correspond à environ 20% en poids de farine de bois. On observe un effet protecteur significatif entre les fibres de bois et le PEBA, même pour un faible pourcentage de fibres de bois de 5%.

Un second test de dégradation isotherme a été effectué avec PEBA 1 et WF1 sous air à une température de 300°C pendant 240 minutes, après chauffage depuis 30°C à une vitesse de 10°C/min. Les résultats sont représentés à la Figure 11. Ils montrent un effet de synergie entre PEBA 1 et les fibres de bois WF1. En effet, la perte de poids du composite PEBA/WF1 est inférieure à celle observée pour le PEBA et la farine de bois seuls. Ceci confirme la stabilité thermique supérieure du composite par rapport à celle des constituants pris isolément.

L'effet de synergie provient de la dégradation du bois en présence du polymère. Donc il dépend du pourcentage de bois. L'effet le plus significatif est obtenu pour un pourcentage de fibres de bois de 5 à 50%. Le pourcentage de résidu pour 10% de fibres est proche de celui obtenu avec 40% de fibres. Il atteint un minimum pour une valeur d'environ 20% en poids de fibres de bois.

REVENDICATIONS

1. Composite comprenant :
- un élastomère thermoplastique,
- une farine végétale.

2. Composite selon la revendication 1, dans lequel la farine végétale provient d'un végétal choisi dans le groupe comprenant le pin maritime, le bois d'épicéa, le bois de hêtre et la rafle de maïs.

3. Composite selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant les copolyéther bloc amides, les copolyéther bloc uréthanes et les copolyéther bloc esters, de préférence les copolyéther bloc amides.

4. Composite selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère thermoplastique est un copolyéther bloc amide comprenant de 20 à 60% en poids de polyamide et 40 à 80 % en poids de polyéther, de préférence de 25 à 55% en poids de polyamide et 45 à 75 % en poids de polyéther.

5. Composite selon l'une des revendications 3 et 4, dans lequel le copolyéther bloc amide comprend un bloc souple de poly(tétraméthylène éther) glycol.

6. Composite selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel le polyamide est le polyamide 11.

7. Composite selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la farine végétale représente moins de 10% du poids du composite.

8. Composite selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la farine végétale représente de 10 à 80 %, de préférence 20 à 50%, de préférence encore de 20 à 40% du poids du composite.

9. Composite selon l'une des revendications précédentes, contenant moins de 5%, de préférence moins de 1% d'agent de couplage.

10. Granulé comprenant un composite selon l'une des revendications précédentes.

11. Matériau de construction comprenant un composite selon l'une des revendications 1 à 9.

12. Chaussure comprenant un composite selon l'une des revendications 1 à 9.

13. Meuble comprenant un composite selon l'une des revendications 1 à 9.

14. Habitacle comprenant un composite selon l'une des revendications 1 à 9.

15. Procédé de fabrication d'un composite selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant les étapes de :

a) introduction de l'élastomère thermoplastique et de la farine végétale dans une extrudeuse,

b) extrusion du mélange sous forme de granulés ou de profilé.

16. Procédé selon la revendication 15, comprenant avant l'étape a), une étape de préparation d'un mélange de l'élastomère thermoplastique avec la farine végétale.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16 comprenant avant l'étape a), une étape de séchage de l'élastomère thermoplastique et de la farine végétale.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, comprenant après l'étape b), une étape de séchage du composite suivie d'une étape de compression pour former un granulé ou un profilé.

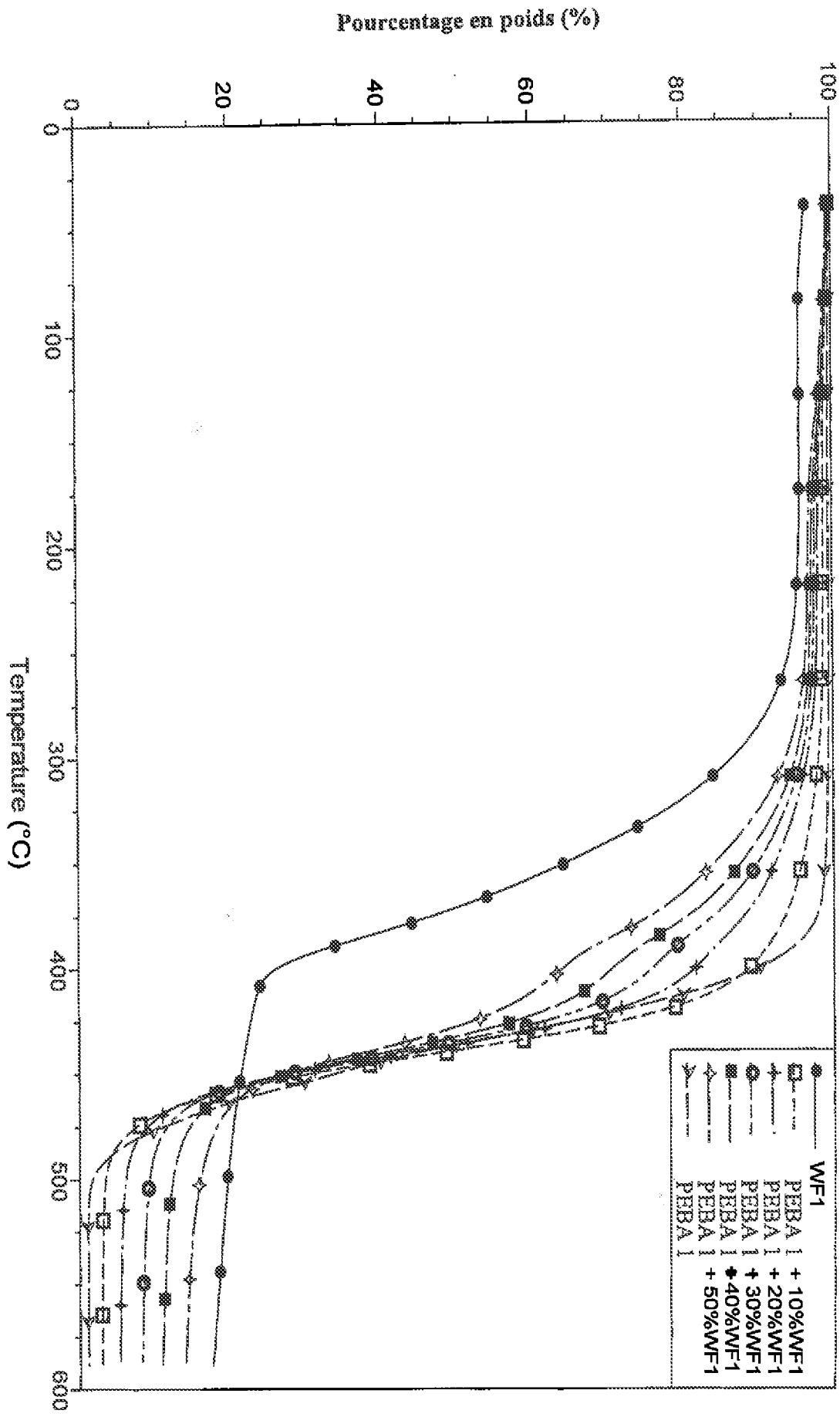

Pourcentage en poids (%)
0
20
40
60
80
100
Temperature (°C)
0
100
200
300
400
500
600
WF1
PEBA 1 + 10%WF1
PEBA 1 + 20%WF1
PEBA 1 + 30%WF1
PEBA 1 + 40%WF1
PEBA 1 + 50%WF1
PEBA 1

FIG 1.

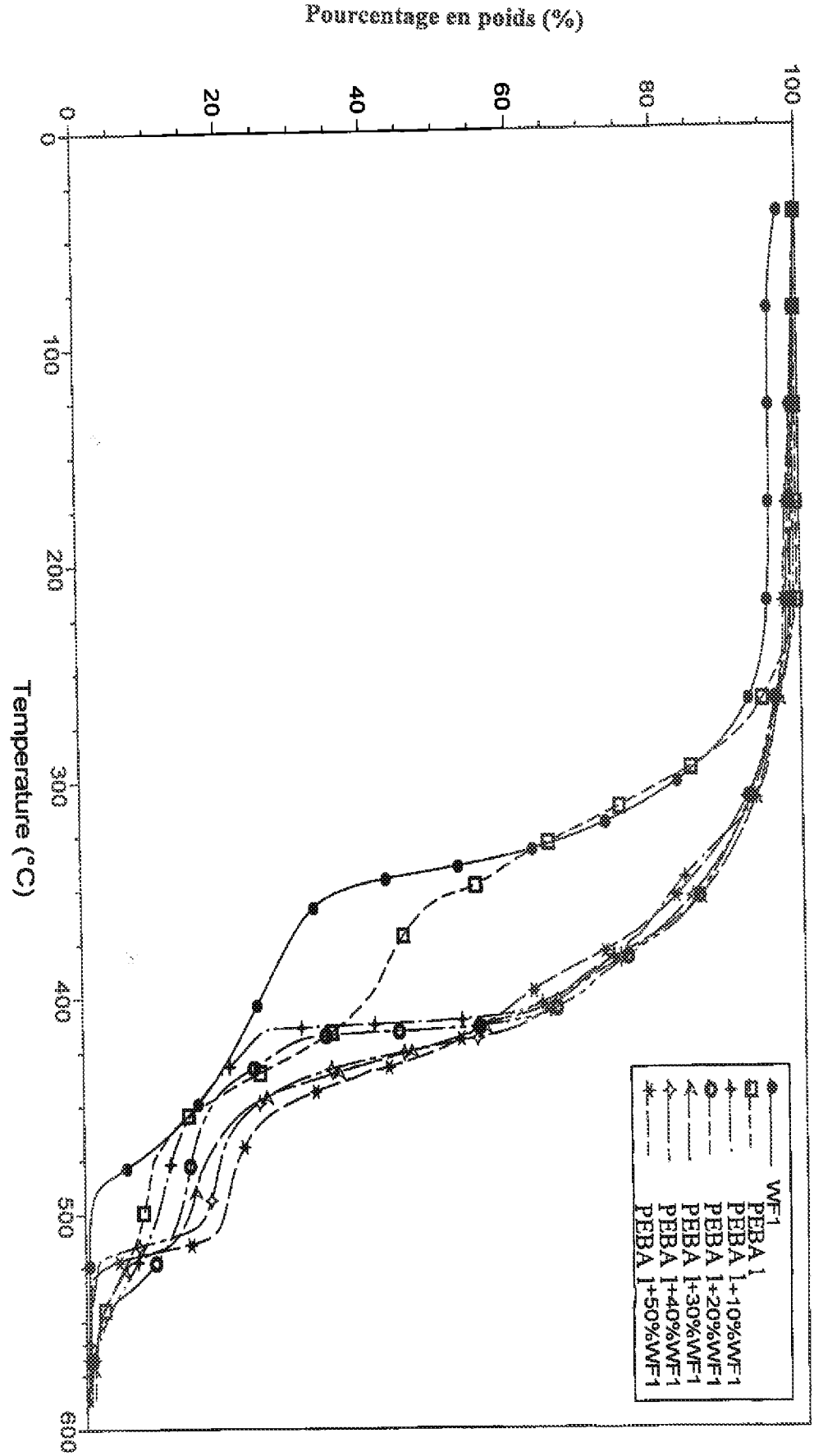

Pourcentage en poids (%)
0
20
40
60
80
100
Temperature (°C)
100
200
300
400
500
600
WF1
PEBA 1
PEBA 1+10%WF1
PEBA 1+20%WF1
PEBA 1+30%WF1
PEBA 1+40%WF1
PEBA 1+50%WF1

FIG 2.

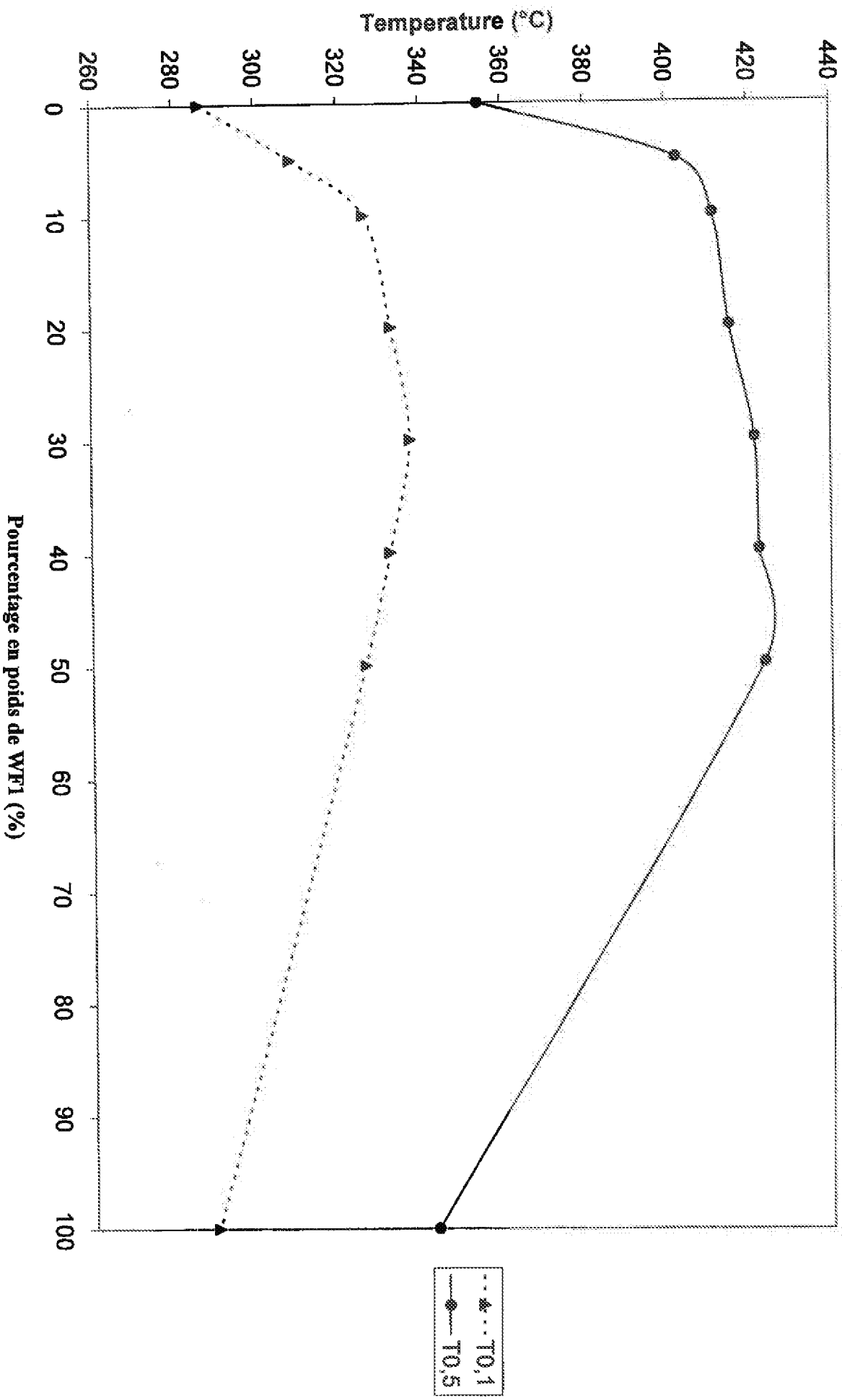

Temperature (°C)
260
280
300
320
340
360
380
400
420
440
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Pourcentage en poids de WF1 (%)
T0,1
T0,5

FIG 3.

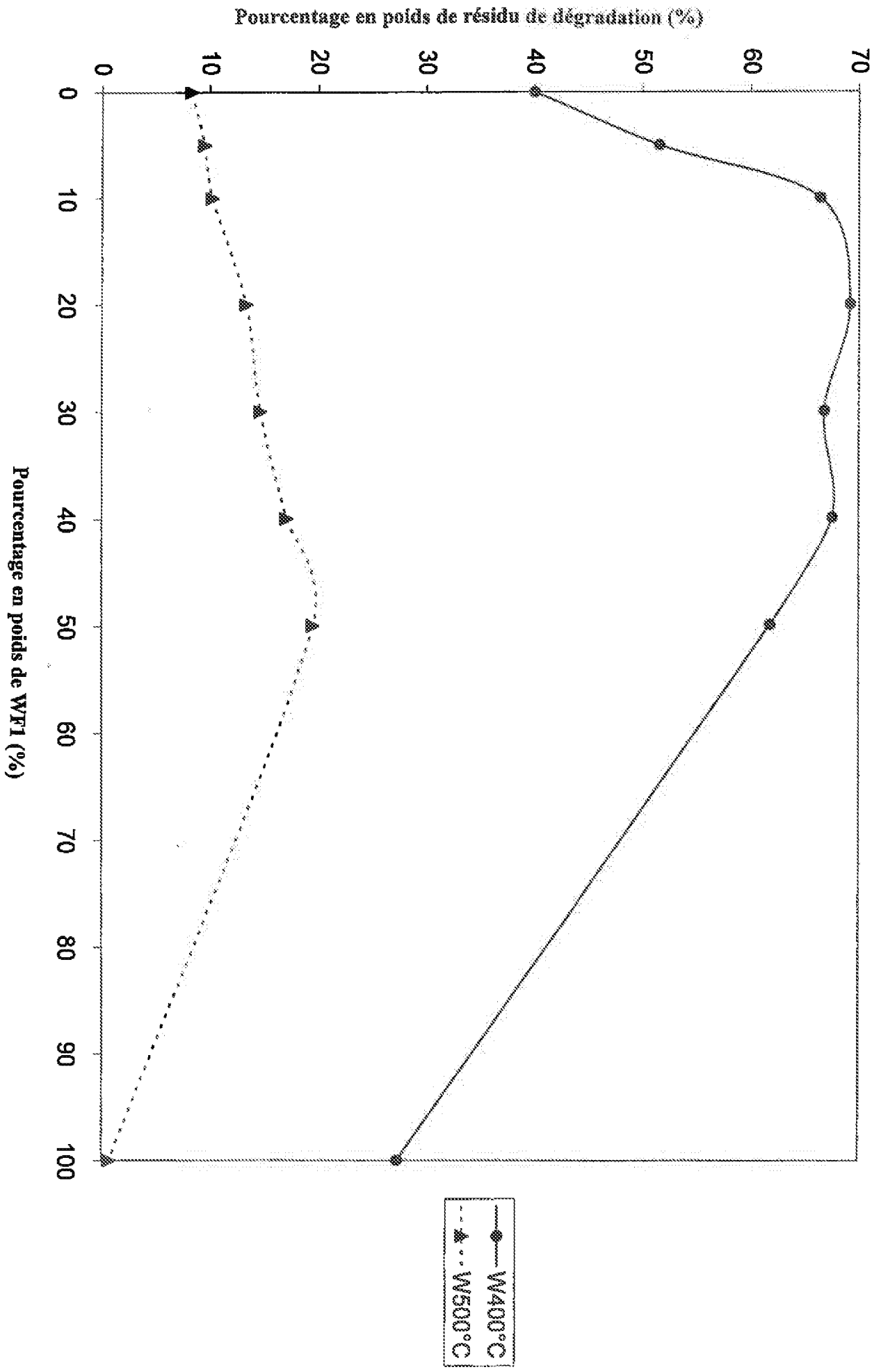

Pourcentage en poids de résidu de dégradation (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
Pourcentage en poids de WF1 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
W400°C
W500°C

FIG 4.

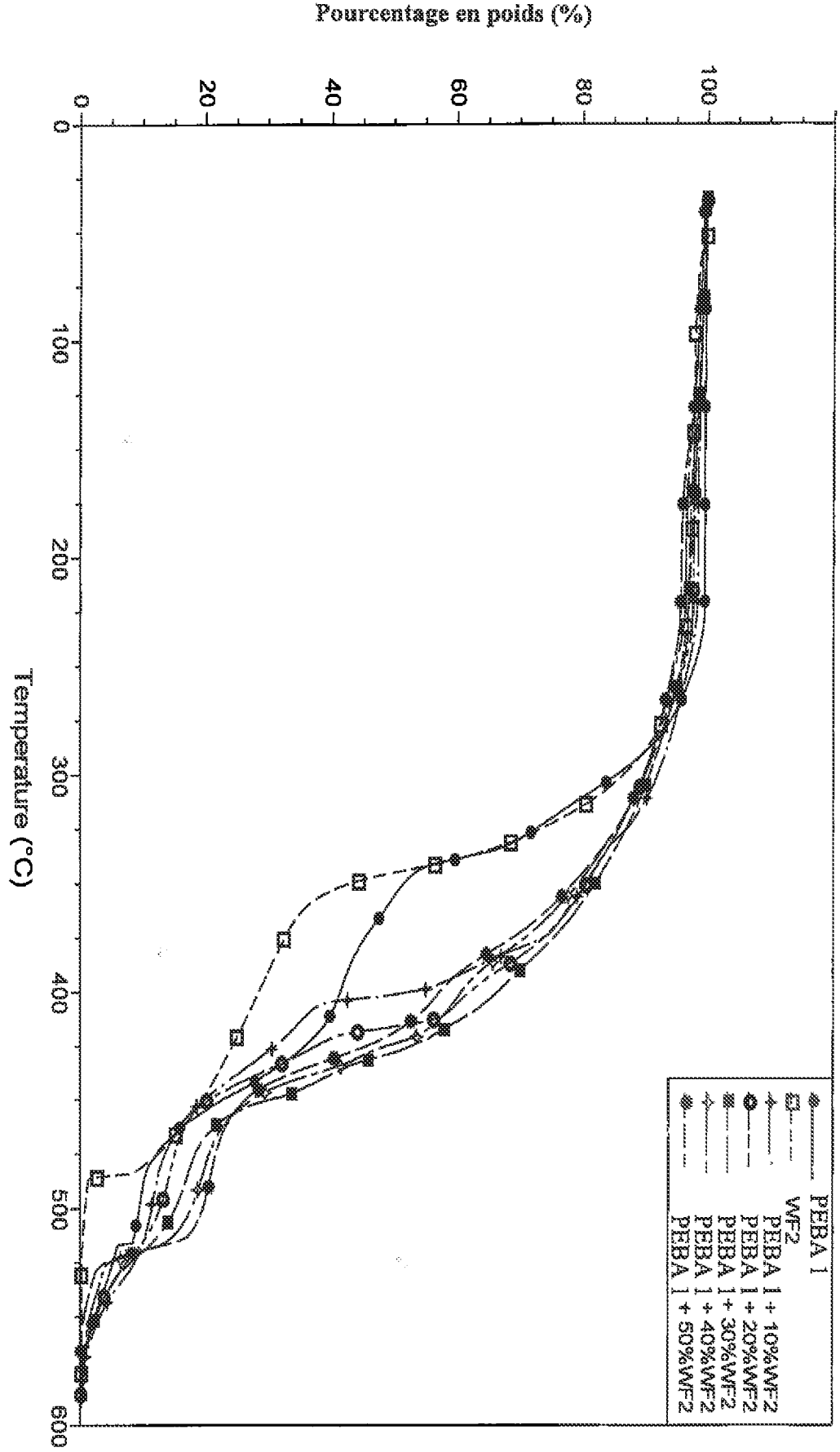

Pourcentage en poids (%)
0
20
40
60
80
100
Temperature (°C)
0
100
200
300
400
500
600
PEBA 1
WF2
PEBA 1 + 10%WF2
PEBA 1 + 20%WF2
PEBA 1 + 30%WF2
PEBA 1 + 40%WF2
PEBA 1 + 50%WF2

FIG 5.

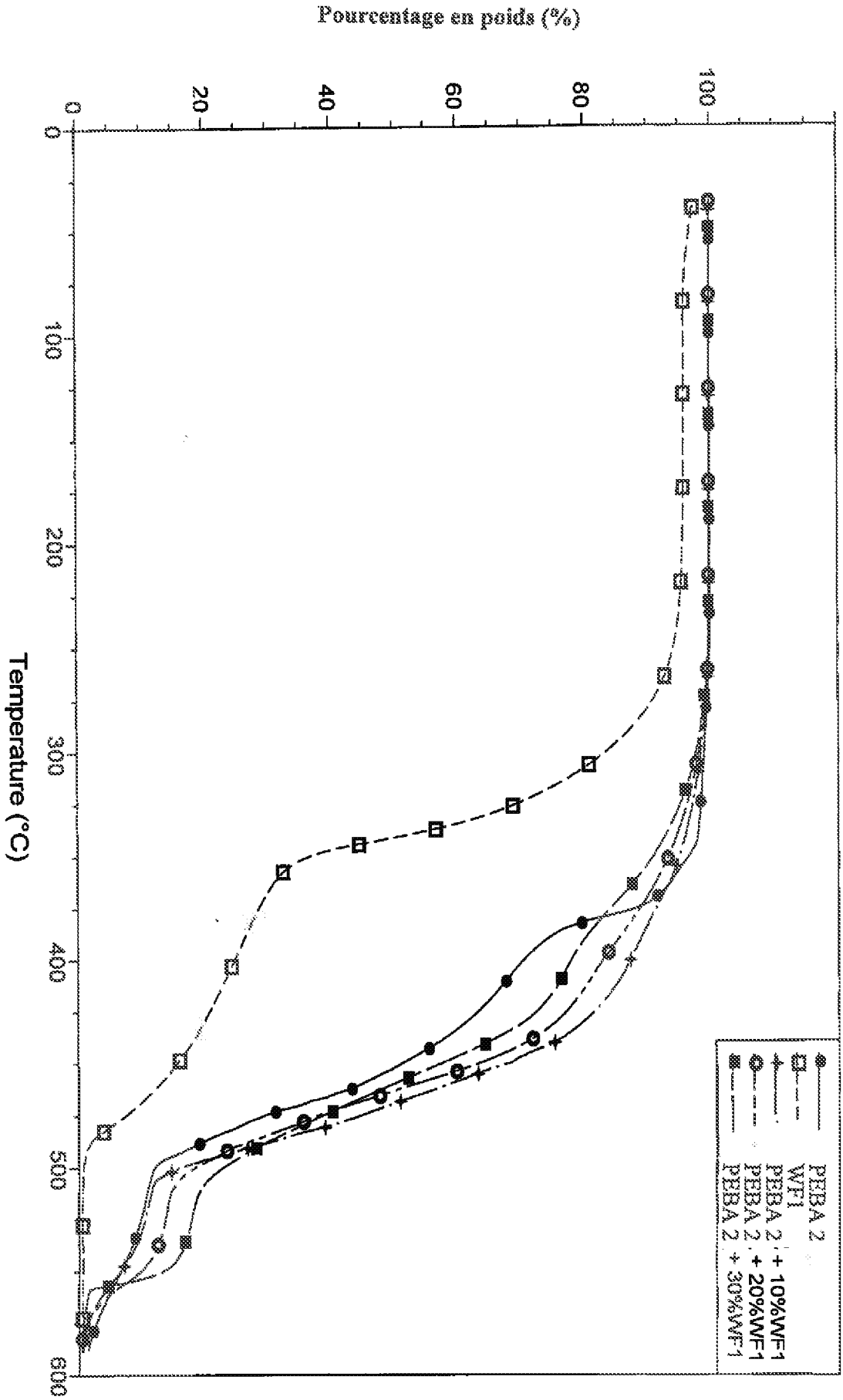

Pourcentage en poids (%)
0
20
40
60
80
100
Temperature (°C)
0
100
200
300
400
500
600
PEBA 2
WF1
PEBA 2 + 10%WF1
PEBA 2 + 20%WF1
PEBA 2 + 30%WF1

FIG 6.

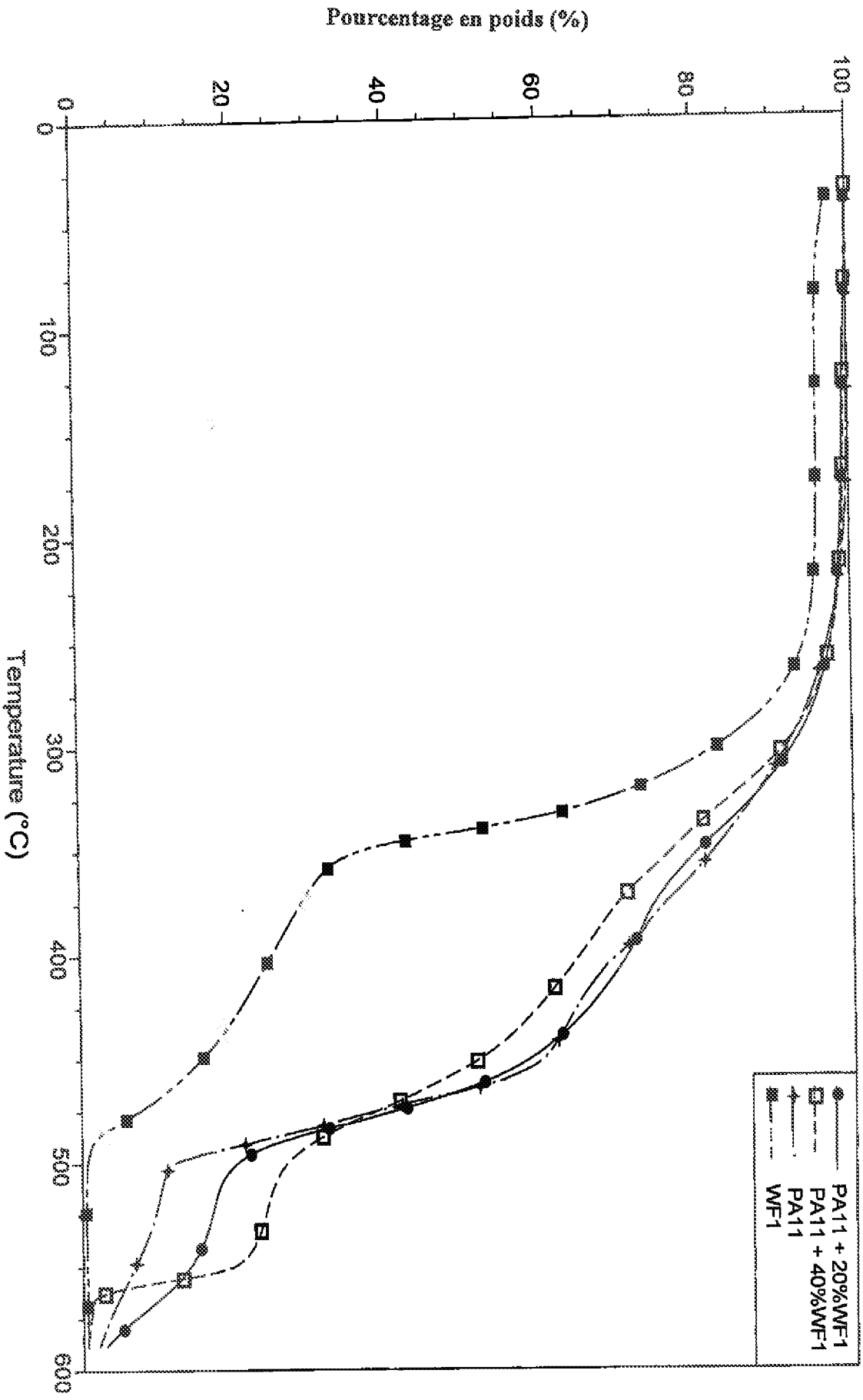

Pourcentage en poids (%)
0
20
40
60
80
100
Température (°C)
0
100
200
300
400
500
600
PA11 + 20%WF1
PA11 + 40%WF1
PA11
WF1

FIG 7.

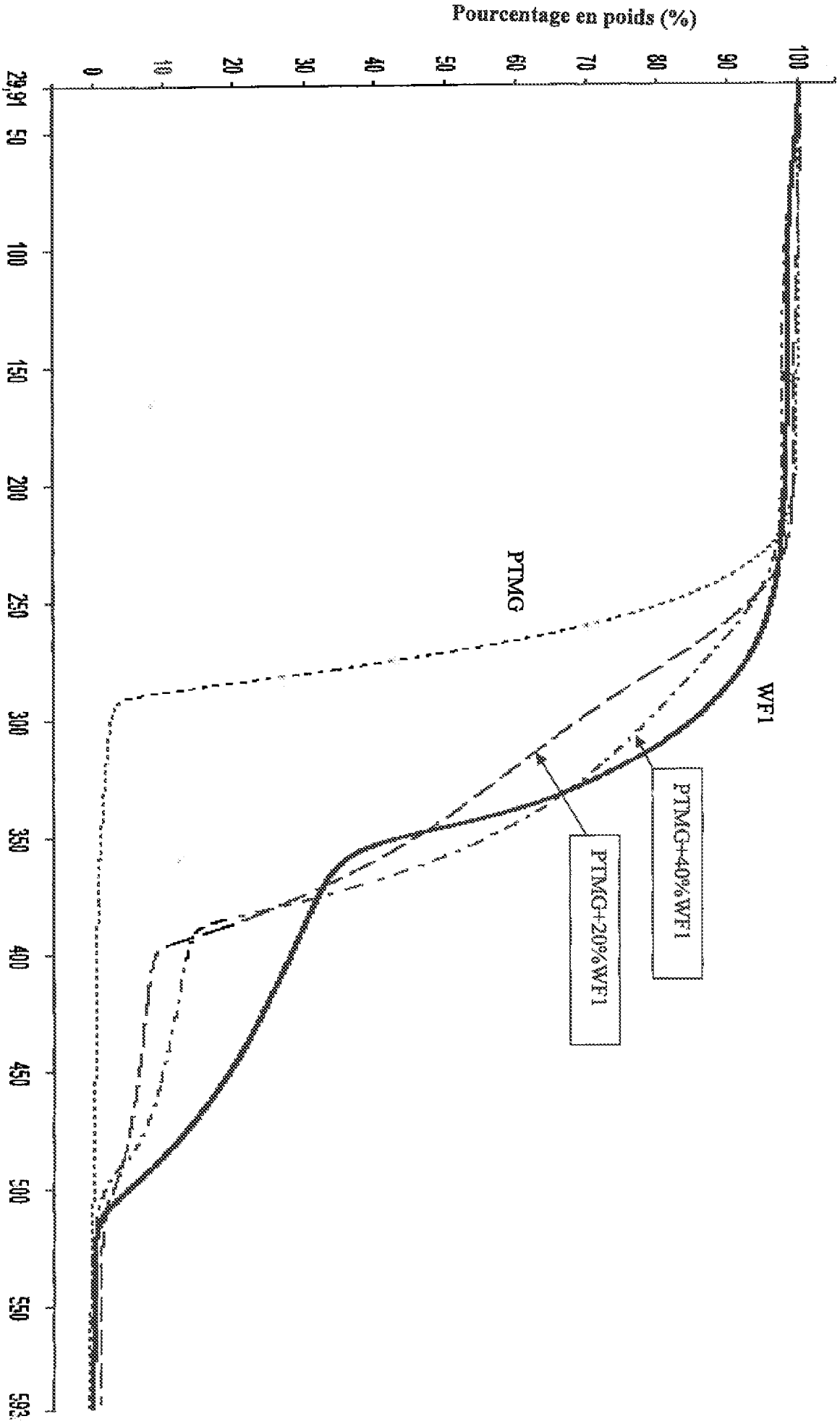

Pourcentage en poids (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
29,91
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
593
Température (°C)
PTMG
WF1
PTMG+20%WF1
PTMG+40%WF1

FIG 8.

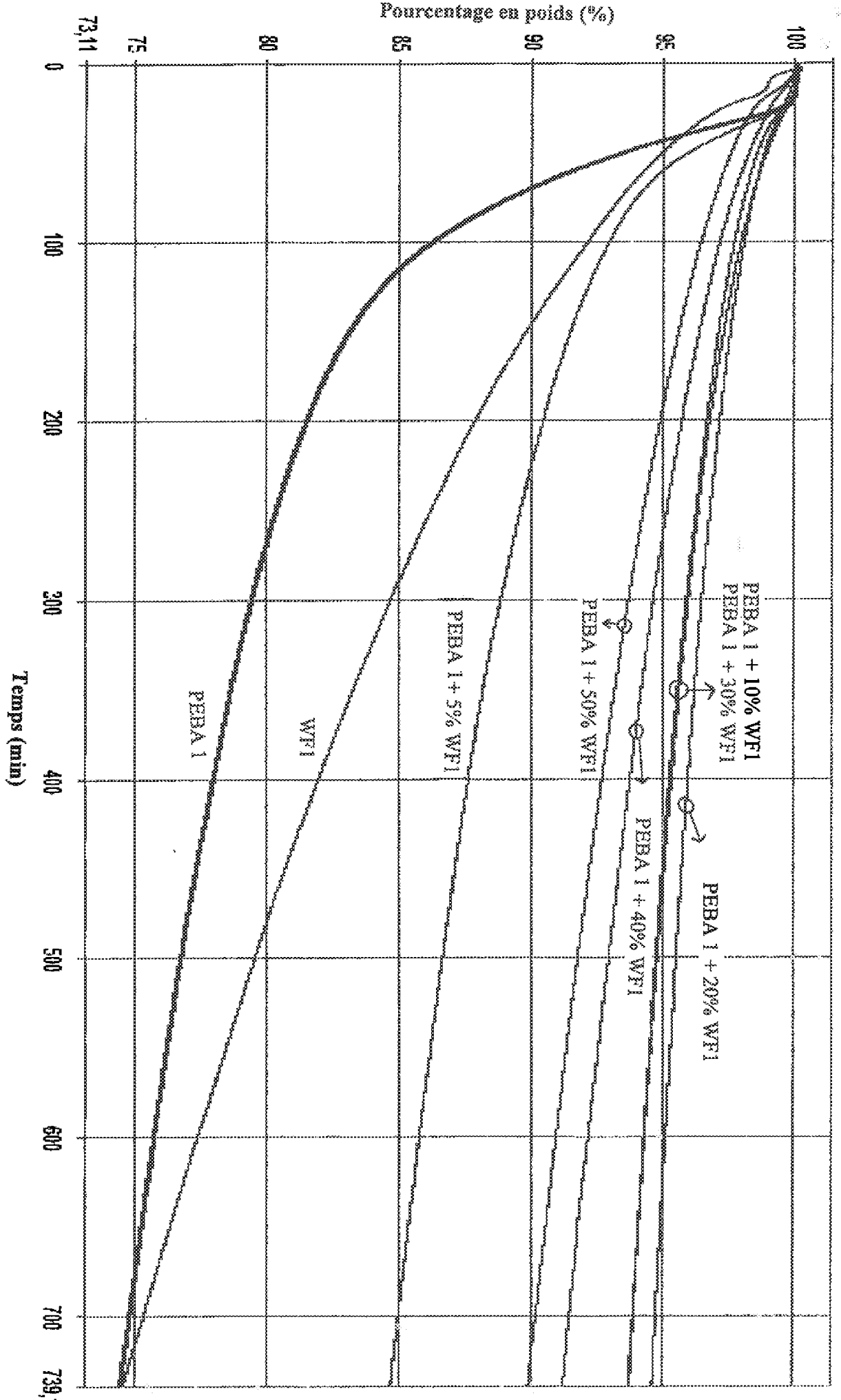

Pourcentage en poids (%)
73,11
75
80
85
90
95
100
0
100
200
300
400
500
600
700
739,
Temps (min)
PEBA 1
WF1
PEBA 1 + 5% WF1
PEBA 1 + 50% WF1
PEBA 1 + 10% WF1
PEBA 1 + 30% WF1
PEBA 1 + 40% WF1
PEBA 1 + 20% WF1

FIG.9

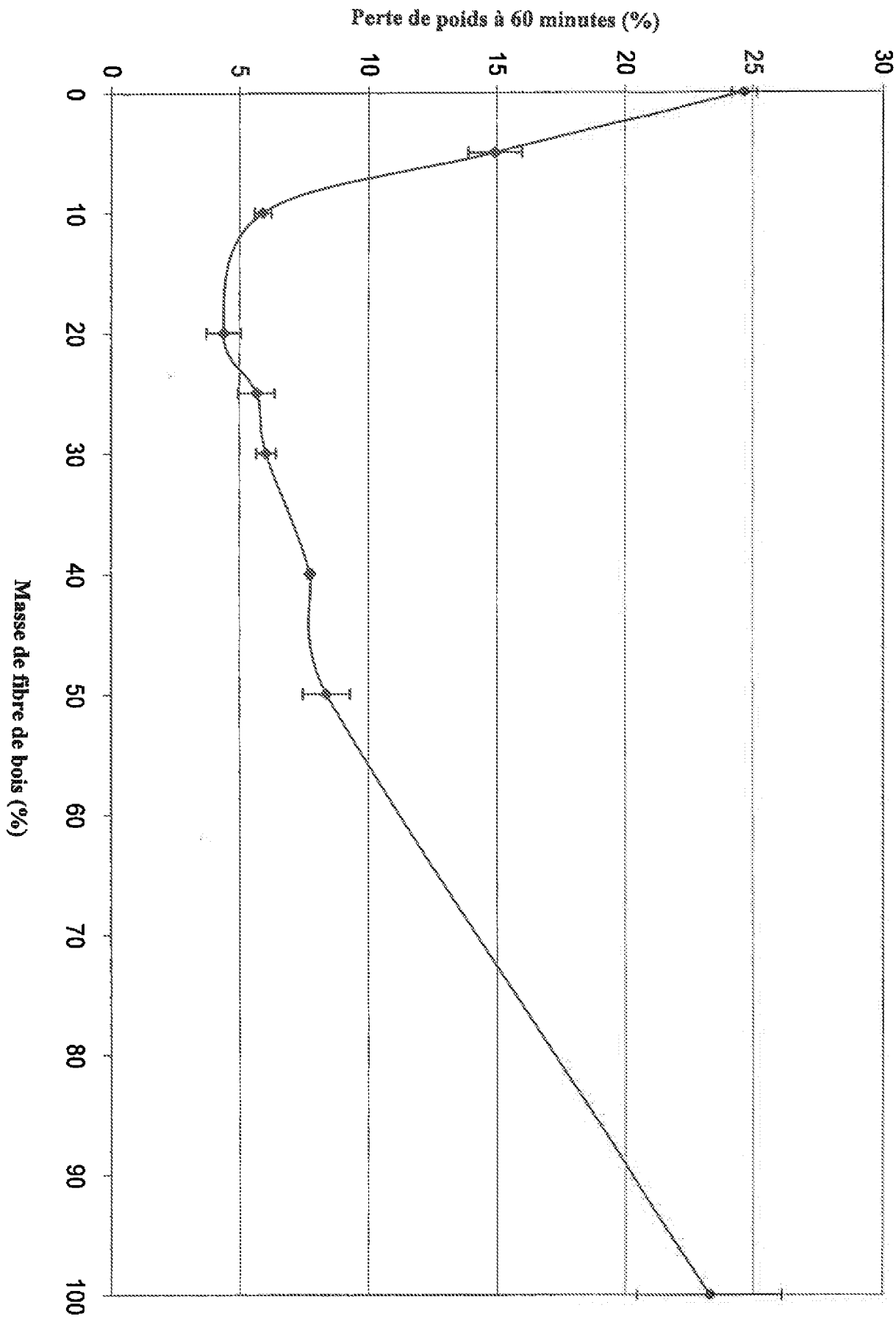

Perte de poids à 60 minutes (%)
0
5
10
15
20
25
30
Masse de fibre de bois (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

FIG 10.

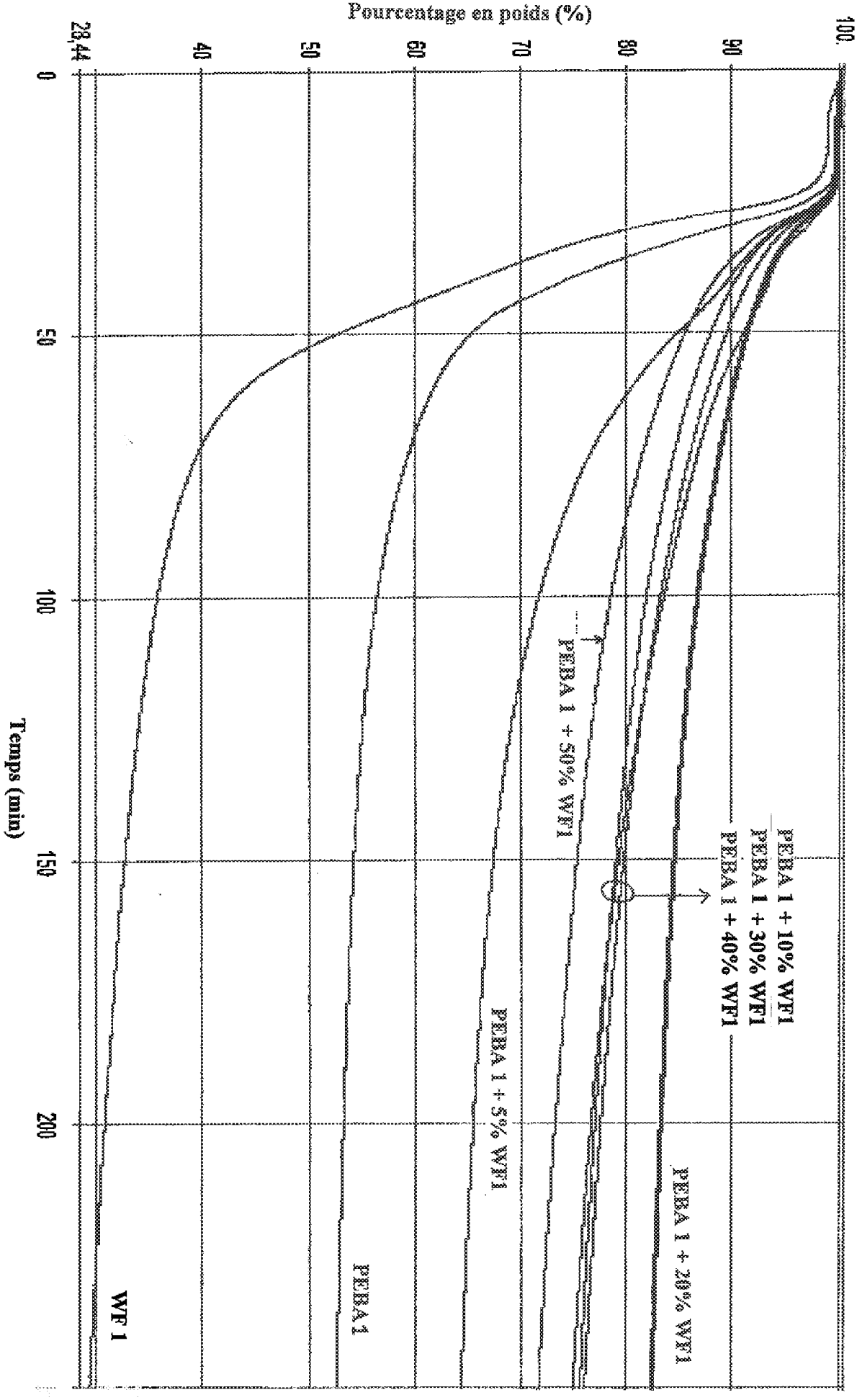

Pourcentage en poids (%)
100.
90
80
70
60
50
40
28,44
0
50
100
150
200
Temps (min)
PEBA 1 + 10% WF1
PEBA 1 + 30% WF1
PEBA 1 + 40% WF1
PEBA 1 + 50% WF1
PEBA 1 + 5% WF1
PEBA 1
PEBA 1 + 20% WF1
WF 1

FIG 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/053185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L97/02 C08L71/02 C08L77/00 C08L77/02 C08L101/00
ADD.

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)
C08L

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)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/143083 A1 (KORNEY ARTHUR F [US] KORNEY JR ARTHUR F [US]) 3 October 2002 (2002-10-03) paragraphs [0001], [0004], [0007], [0011], [0014], [0018] - [0022]	1-18
X	US 2004/245665 A1 (YAMAGUCHI TAKAYUKI [JP] ET AL) 9 December 2004 (2004-12-09) paragraphs [0054] - [0056], [0075]	1-18
X	FR 2 883 791 A1 (SOLVAY [BE]) 6 October 2006 (2006-10-06) page 1, lines 1-12 page 2, line 25 - page 3, line 9 page 3, lines 29-34 page 4, lines 13-17	1-18

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2012	30/03/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lartigue, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/053185

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 02 718 A1 (HUBERT LOICK VNR GMBH [DE]) 29 July 1999 (1999-07-29) column 2, lines 25-48 column 5; example 3	1-18
A	EP 2 077 300 A1 (SONY CORP [JP]) 8 July 2009 (2009-07-08) paragraphs [0077] - [0081]; examples 31-32; table 4	1-18
A	US 2007/066722 A1 (O'NEILL SHANE R [US] ET AL) 22 March 2007 (2007-03-22) paragraph [0040]; table 1	1-18
A	MCHENRY E ET AL: "Composite materials based on wood and nylon fibre", COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, NL, vol. 34, no. 2, 1 February 2003 (2003-02-01), pages 171-181, XP004412440, ISSN: 1359-835X, DOI: DOI:10.1016/S1359-835X(02)00211-7 abstract	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2011/053185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002143083 A1	03-10-2002	US 2002143083 A1	03-10-2002
		WO 02079317 A1	10-10-2002
US 2004245665 A1	09-12-2004	NONE	
FR 2883791 A1	06-10-2006	AT 457869 T	15-03-2010
		CN 101155680 A	02-04-2008
		EP 1868800 A1	26-12-2007
		ES 2340950 T3	11-06-2010
		FR 2883791 A1	06-10-2006
		JP 2008536712 A	11-09-2008
		RU 2380230 C2	27-01-2010
		US 2008193711 A1	14-08-2008
		WO 2006106101 A1	12-10-2006
DE 19802718 A1	29-07-1999	NONE	
EP 2077300 A1	08-07-2009	EP 2077300 A1	08-07-2009
		US 2010059715 A1	11-03-2010
		WO 2008050568 A1	02-05-2008
US 2007066722 A1	22-03-2007	CA 2621336 A1	29-03-2007
		EP 1924647 A2	28-05-2008
		US 2007066722 A1	22-03-2007
		WO 2007035415 A2	29-03-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/053185

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L97/02 C08L71/02 C08L77/00 C08L77/02 C08L101/00
ADD.

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)
C08L

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)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/143083 A1 (KORNEY ARTHUR F [US] KORNEY JR ARTHUR F [US]) 3 octobre 2002 (2002-10-03) alinéas [0001], [0004], [0007], [0011], [0014], [0018] - [0022]	1-18
X	US 2004/245665 A1 (YAMAGUCHI TAKAYUKI [JP] ET AL) 9 décembre 2004 (2004-12-09) alinéas [0054] - [0056], [0075]	1-18
X	FR 2 883 791 A1 (SOLVAY [BE]) 6 octobre 2006 (2006-10-06) page 1, ligne 1-12 page 2, ligne 25 - page 3, ligne 9 page 3, ligne 29-34 page 4, ligne 13-17	1-18

-/--

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

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 mars 2012	30/03/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lartigue, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2011/053185

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 198 02 718 A1 (HUBERT LOICK VNR GMBH [DE]) 29 juillet 1999 (1999-07-29) colonne 2, ligne 25-48 colonne 5; exemple 3	1-18
A	EP 2 077 300 A1 (SONY CORP [JP]) 8 juillet 2009 (2009-07-08) alinéas [0077] - [0081]; exemples 31-32; tableau 4	1-18
A	US 2007/066722 A1 (O'NEILL SHANE R [US] ET AL) 22 mars 2007 (2007-03-22) alinéa [0040]; tableau 1	1-18
A	MCHENRY E ET AL: "Composite materials based on wood and nylon fibre", COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, NL, vol. 34, no. 2, 1 février 2003 (2003-02-01), pages 171-181, XP004412440, ISSN: 1359-835X, DOI: DOI:10.1016/S1359-835X(02)00211-7 abrégé	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2011/053185

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002143083 A1	03-10-2002	US 2002143083 A1	03-10-2002
		WO 02079317 A1	10-10-2002
US 2004245665 A1	09-12-2004	AUCUN	
FR 2883791 A1	06-10-2006	AT 457869 T	15-03-2010
		CN 101155680 A	02-04-2008
		EP 1868800 A1	26-12-2007
		ES 2340950 T3	11-06-2010
		FR 2883791 A1	06-10-2006
		JP 2008536712 A	11-09-2008
		RU 2380230 C2	27-01-2010
		US 2008193711 A1	14-08-2008
		WO 2006106101 A1	12-10-2006
DE 19802718 A1	29-07-1999	AUCUN	
EP 2077300 A1	08-07-2009	EP 2077300 A1	08-07-2009
		US 2010059715 A1	11-03-2010
		WO 2008050568 A1	02-05-2008
US 2007066722 A1	22-03-2007	CA 2621336 A1	29-03-2007
		EP 1924647 A2	28-05-2008
		US 2007066722 A1	22-03-2007
		WO 2007035415 A2	29-03-2007