



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2788049 C 2017/08/22

(11)(21) **2 788 049**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/02/25

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/09/01

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/08/22

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/07/25

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2011/052849

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/104362

(30) Priorité/Priority: 2010/02/25 (BE BE2010/0127)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B29C 44/24* (2006.01),
B29C 47/06 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
NAVEZ, VINCENT, BE;
BRULL, DAVID, BE;
FRERE, ROBERT, BE;
NOEEL, EMMANUEL, BE;
JOB, DENIS, BE;
MAYERES, JEAN-PIERRE, BE

(73) Propriétaire/Owner:
NMC S.A., BE

(74) Agent: GOWLING WLG (CANADA) LLP

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION DE PLANCHES SYNTHETIQUES MOUSSEES

(54) Title: METHOD FOR MAKING FOAMED SYNTHETIC BOARDS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention propose un procédé de fabrication d'articles présentant un aspect veiné comprenant les étapes de (a) extrusion d'une couche de PMMA essentiellement transparent comprenant des granules pigmentés dans une première extrudeuse, (b) extrusion d'une couche de polystyrène comprenant un agent moussant dans une deuxième extrudeuse, dans lequel les extrusions des étapes (a) et (b) se font simultanément sous forme de co-extrusion.



(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
1 septembre 2011 (01.09.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/104362 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29C 44/24 (2006.01) *B29C 47/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/052849

(22) Date de dépôt international :
25 février 2011 (25.02.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
BE2010/0127 25 février 2010 (25.02.2010) BE

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **NMC S.A.** [BE/BE]; Gert-Noël-Strasse, B-4731 Eynatten (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **NAVEZ, Vincent** [BE/BE]; Chemin du Grand Sart, B-1325 Bonlez (BE). **BRULL, David** [BE/BE]; Rue Oscar Thimu 7, B-7830 Limbourg (BE). **FRERE, Robert** [BE/BE]; Rue Haute 105, B-4850 Plombières (BE). **NOËL, Emmanuel** [BE/BE]; Rue de Wez 10, B-1315 Opprebais (BE). **JOB, Denis** [BE/BE]; Rue Vaudrée 12, B-4031 Angleur (BE). **MAYERES, Jean-Pierre** [BE/BE]; Lindenweg 11, B-4700 Eupen (BE).

(74) Mandataires : **KIHN, Henri** et al.; B.P. 48, Office Ernest T. Freylinger S.A., 234, route d'Arlon, L-8001 Strassen (LU).

(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, RO, RS, RU, 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, 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))

(54) Title : METHOD FOR MAKING FOAMED SYNTHETIC BOARDS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉALISATION DE PLANCHES SYNTHÉTIQUES MOUSSÉES

(57) Abstract : The invention relates to a method for making articles having a veined aspect that includes the steps of (a) extruding a layer of substantially transparent PPMA including pigmented granules in a first extruder, (b) extruding a polystyrene layer including a foaming agent in a second extruder, wherein the extrusions of steps (a) and (b) are carried out simultaneously as a co-extrusion.

(57) Abrégé : L'invention propose un procédé de fabrication d'articles présentant un aspect veiné comprenant les étapes de (a) extrusion d'une couche de PMMA essentiellement transparent comprenant des granules pigmentés dans une première extrudeuse, (b) extrusion d'une couche de polystyrène comprenant un agent moussant dans une deuxième extrudeuse, dans lequel les extrusions des étapes (a) et (b) se font simultanément sous forme de co-extrusion.



WO 2011/104362 A1

PROCÉDÉ DE RÉALISATION DE PLANCHES SYNTHÉTIQUES MOUSSÉES

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de réalisation d'articles moussés résistants aux UV et présentant un aspect bois ou veiné.

Etat de la technique

[0002] D'après US 2005/0003221 A1, il est connu de produire des articles polymères notamment pour l'habillage mural, comprenant une couche substrat teintée sur laquelle est co-extrudée une couche superficielle polymère à base d'acide méthacrylique, essentiellement transparente et résistante aux UV qui comporte des stries ou veines simulant l'aspect du bois. Ces stries sont obtenues lors de l'extrusion en incorporant à la couche superficielle des granules pigmentés compatibles avec le polymère de la couche superficielle et qui à la température de fusion du polymère à base d'acide méthacrylique ne se ramollissent et ne se dispersent que lentement.

[0003] Suivant ce document, la couche substrat peut être pratiquement n'importe quelle matière polymère, notamment de l'ABS. Ce document suggère également que le substrat puisse se trouver sous forme moussée.

[0004] De même, EP 1 174 465 A1 décrit un parement composite comprenant un polystyrène et une fine couche protectrice en polymère d'ester acrylique, ainsi qu'un procédé pour produire ce parement. Bien que ce document mentionne que le polystyrène puisse se trouver sous forme de mousse, resp. contenir des agents gonflants, aucun exemple ne concerne un parement dont le substrat serait une mousse. De plus, il n'est fait pas mention de la production d'un aspect veiné ou similaire.

[0005] Il est généralement admis dans le domaine que pour co-extruder deux couches de composition différente, il est primordial que les deux flux aient environ la même température et la même viscosité, resp. fluidité, cf. Kunststoff Taschenbuch, Hanser Fachbuchverlag; 26. Auflage, (Juin 1998), voir page 245, dernière phrase ; Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook (Plastics Design Library), 2005, voir pages 191-193, en particulier p.192, Fig.

20.11 et 20.12. En effet selon cette dernière référence, il est non seulement nécessaire que les viscosités lors de la co-extrusion soient identiques, mais également que la température de mise en œuvre doive convenir à chacune des résines extrudées. Si tel n'est pas le cas pour au moins l'une des résines, on observe des instabilités interfaciales et le seul remède est de remplacer au moins l'un des polymères par un polymère plus approprié.

[0006] On peut noter que d'ailleurs les deux documents mentionnés initialement préconisent de choisir des résines permettant l'extrusion à une même température d'extrusion pour les deux couches, voir notamment [0040] de US 2005/0003221 A1, resp. effectuent l'extrusion à la même température ou à une température proche, voir Exemples de EP 1 174 465 A1.

[0007] Il semble clair que dans le cas de la production de composites comprenant un cœur moussé, ce problème s'accroît encore à cause de la fragilité de la mousse en formation et de sa capacité nettement plus réduite à dissiper la chaleur excessive apportée par une couche co-extrudée (beaucoup) plus chaude. En effet, d'une part on conçoit facilement que le réchauffement d'une couche de mousse par une couche dense trop chaude détruit la structure cellulaire permettant ainsi au gaz de s'échapper et d'autre part il est généralement reconnu dans le cas d'une co-extrusion comprenant (au moins) une couche moussée qu'il est primordial d'adapter au mieux les comportements d'écoulement et les caractéristiques de ramollissement de la résine de recouvrement à celles de la couche moussée, c'est-à-dire d'extruder les deux composants à des températures et fluidités respectivement environ égales (et en pratique donc celles de la mousse) afin d'éviter le collapse de la mousse par surchauffe (voir par exemple Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von Schaumstoffen aus extrusionsgeschäumtem Polystyrol, Dr. Trausch, Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, 1978, page 02.2.6/24 chapitre 6.

[0008] Par conséquent, en tentant d'appliquer un tel procédé à un substrat moussé, comme par exemple en substrat en polystyrène (PS) moussé, force est de constater que pour éviter que la mousse ne s'effondre pendant la coextrusion lors du contact avec la couche de recouvrement, le choix de résines utilisables devient très limité. En effet, la température nécessaire pour l'extrusion d'une

couche méthacrylique par exemple est généralement nettement plus élevée que celle d'une mousse en PS.

[0009] En conséquence, si les procédés décrits dans les documents mentionnés ci-dessus semblent convenir à des substrats pleins, ils ne conviennent pas a priori dans le cas de mousses sans limitation sévère sur la nature (au moins) de la résine de recouvrement. En effet, l'incorporation obligatoire d'agents moussants diminue la viscosité de la résine. La température de masse nécessaire pour atteindre une viscosité donnée du mélange résine et agent moussant devra donc être (nettement) plus basse qu'en l'absence d'agent moussant. Par conséquent, si l'on voulait conserver une température de masse donnée, il faudrait dès lors choisir une résine de MFI (nettement) plus bas pour compenser la perte de viscosité suite à l'ajout de l'agent moussant.

[0010] Or, comme il n'est pas possible d'adapter librement le MFI sans incidence négative sur la qualité de la mousse, l'homme de métier (s'il ne désire pas adapter la nature de la (ou des) résine(s)) se retrouve ainsi devant le choix de diminuer malgré tout la température de mise en œuvre de la résine de recouvrement ou d'opérer malgré tout la résine à mousser à une température de masse nettement trop élevée.

[0011] La diminution de la température de mise en œuvre de la résine de recouvrement est non seulement contraire aux principes généralement admis dans le domaine, mais entraîne des problèmes importants d'interface, notamment au niveau de l'adhérence entre les couches.

[0012] De même, en opérant à une température de mise en œuvre (trop) élevée du substrat à mousser, comme par exemple un substrat en polystyrène (PS) moussé, c'est-à-dire une température proche de celle du PMMA de recouvrement, on constate que la mousse s'effondre pendant la co-extrusion lors du contact avec la couche méthacrylique. En effet, rappelons-le, la température nécessaire pour l'extrusion d'une couche méthacrylique par exemple est généralement nettement plus élevée que celle d'une mousse en PS, généralement d'au moins 40 °C ou même davantage.

Objet de l'invention

[0013] Un objet de la présente invention est par conséquent d'indiquer un procédé de préparation d'articles moussés résistants aux UV applicable à des substrats moussés même de faible densité, notamment en polystyrène, et qui ne présente pas les désavantages mentionnés ci-dessus. De plus, les articles devraient présenter un aspect bois ou veiné.

[0014] Conformément à l'invention, cet objectif est atteint par un procédé selon la revendication 1.

Description générale de l'invention

[0015] Afin de résoudre le problème mentionné ci-dessus, la présente invention propose un procédé de fabrication d'articles, par exemple des profilés ou des planches, présentant un aspect veiné comprenant les étapes de

- (a) extrusion d'une couche de PMMA essentiellement transparent comprenant des granules pigmentés dans une première extrudeuse comprenant une première tête d'extrusion,
- (b) extrusion d'une couche de polystyrène, de préférence du XPS, comprenant un agent moussant dans une deuxième extrudeuse comprenant une deuxième tête d'extrusion,

dans lequel les extrusions des étapes (a) et (b) se font simultanément sous forme de co-extrusion, la température de masse de la couche de PMMA dans la première extrudeuse est supérieure de 40 °C ou plus, de préférence d'au moins 50 °C, à celle de la température de masse de la couche de polystyrène dans la deuxième extrudeuse et les températures à la tête d'extrusion des première et deuxième extrudeuses sont sensiblement égales, c'est-à-dire elles ne diffèrent pas de plus de 10 °C, de préférence de pas de plus de 5 °C.

[0016] Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) tel qu'il peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peut être un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'autres comonomères, ou encore un mélange de tels polymères. Par conséquent, dans le cadre de la présente invention, le terme PMMA peut désigner une composition de

PMMA comprenant un ou plusieurs homo- et/ou co-polymère(s). De préférence, le PMMA est un copolymère de méthacrylate de méthyle et de (méth)acrylate d'éthyle, de manière encore plus préféré un copolymère de méthacrylate de méthyle et de acrylate d'éthyle, p.ex. CAS 9010-88-2. Avantageusement, un tel PMMA est utilisé en mélange avec un ou plusieurs autres polymères compatibles, de préférence un ou plusieurs copolymère(s) (greffé(s)) comprenant des groupements acryliques et styréniques. Un PMMA particulièrement bien adapté pour la présente application est le PMMA commercialisé sous la dénomination Solarkote® H.

[0017] Le PMMA est coextrudé avec la couche de mousse de polystyrène de manière à former un article comprenant un substrat moussé muni d'une couche extérieure en PMMA résistant aux rayons UV et plus généralement aux intempéries. Le PMMA utilisé est de préférence essentiellement transparent, mais il peut être teinté ou coloré et peut contenir, si nécessaire ou utile, d'autres adjuvants et additifs. Le terme « essentiellement transparent » ou plus simplement « transparent » dans ce contexte indique que le matériau laisse passer au moins certaines longueurs d'ondes de la lumière visible.

[0018] Dans le procédé ci-dessus, le PMMA, respectivement la composition de PMMA, présente généralement un indice de fluidité (Melt Flow Index, MFI) d'au moins 1, de préférence d'au moins 2.0, de manière davantage préférée d'au moins 3.0, en particulier d'au moins 4.0, avantageusement d'au moins 5.0 g/10 min, 230°C, 3.8 kg. En outre, l'indice de fluidité est généralement d'au plus 15, de préférence d'au plus 14.0, de manière davantage préférée d'au plus 13.0, en particulier d'au plus 12.0, avantageusement d'au plus 10.0 g/10 min, 230°C, 3.8 kg. Avantageusement, le MFI du PMMA est d'environ 5.0 à 10.0 g/10 min, 230°C, 3.8 kg. Le Melt Flow Index (MFI) ou Indice de Fluidité (IF), également connu sous les noms Melt Flow Rate (MFR) ou Melt Index (MI), est une méthode communément utilisée dans l'industrie des plastiques pour la caractérisation des matériaux thermoplastiques. Elle permet d'estimer leur extrudabilité. Cette méthode traditionnelle et relativement simple, décrite dans la norme ASTM D1238, est facilement utilisable pour le contrôle qualité de lots en production et en réception.

[0019] L'épaisseur de la couche de PMMA se situe avantageusement entre 50 μm et 500 μm , avantageusement entre 100 μm et 400 μm , avec une préférence pour environ 200 μm à 300 μm , de manière particulièrement préférée avec une épaisseur constante sur toute la section. En pratique, l'épaisseur minimale sera généralement d'au moins 100 μm si le rôle de stabilisateur aux UV du PMMA est un critère important.

[0020] Les granules pigmentés sont de préférence formulés sous forme d'un masterbatch contenant un ou plusieurs pigments et ou colorants dans une ou plusieurs résines polymères de base compatibles avec le PMMA. Ces granules pigmentés sont dosés dans le PMMA dans la première extrudeuse, de préférence en très petite quantité, par exemple de 0.5% à 15% en poids de la composition de PMMA.

[0021] De manière à obtenir un effet de stries, ressemblant par exemple aux stries du bois, il est souhaitable que le mélange des granules pigmentés dans le PMMA se fasse de manière imparfaite. En effet, on peut ainsi obtenir des « nuages » de couleurs/pigments non parfaitement mélangés dans le PMMA lors de l'extrusion, reproduisant ainsi les stries présentes dans les vraies planches de bois coupé.

[0022] L'effet de stries peut être contrôlé ou réglé par la variation de plusieurs paramètres différents, respectivement en combinant la variation de plusieurs de ces paramètres.

[0023] Un groupe de paramètres influençant la formation des stries et leur aspect est le choix de l'extrudeuse et de la manière de l'opérer. Ainsi, la première extrudeuse servant à extruder la couche de PMMA est de préférence une extrudeuse mono-vis. De plus, la vitesse de rotation de cette extrudeuse est de préférence très basse, par exemple inférieure à 20 tours par minute, avantageusement même inférieure à 10 tr/min. Dans un mode de réalisation avantageux du procédé, la première extrudeuse est une extrudeuse monovis tournant à une vitesse de rotation inférieure à 8 tr/min.

[0024] Un autre groupe de paramètres utiles pour varier l'effet de stries concerne les granules pigmentés, à savoir leur quantité, leur granulométrie et leur composition tant au niveau de la résine de base, qu'au niveau de la nature et de la

teneur en pigment(s) et/ou colorant(s). Ainsi, le MFI (melt flow index selon ASTM D1238) des granules pigmentés, dans un mode réalisation préféré, est inférieur à 0.7, de préférence inférieur à 0.5, de manière particulièrement préférée le MFI est situé entre 0.05 et 0.4 g/10 min, 230°C, 3.8 kg. Le MFI peut être contrôlé notamment par le choix de la composition de la résine de base des granules pigmentés.

[0025] En ce qui concerne la composition des granules au niveau de leur teneur en pigment(s) et/ou colorant(s), il est généralement avantageux d'utiliser des granules relativement concentrés en pigment(s) et/ou colorant(s), présentant notamment une concentration en pigments > 10% en poids, de préférence > 15% en poids et de manière préférée > 20% en poids, ou même davantage. Les granules pigmentés peuvent comprendre tout pigment ou colorant approprié, ou des mélanges de ceux-ci, par exemple du noir de carbone, du dioxyde de titane, etc. De préférence les granules comprennent du noir de carbone.

[0026] Il est aussi possible d'utiliser différents types de granules ayant une composition différente en résine de base et/ou en pigment/colorant.

[0027] Les granules pigmentés présentent de préférence une granulométrie entre 1 et 6 mm, de préférence entre 2.5 et 5 mm, par exemple entre 3 et 4 mm.

[0028] En outre, le mélange de granules de couleur/pigmentation différente et/ou avec un MFI différent et/ou une granulométrie différente peut créer des effets encore plus variés et réalistes.

[0029] Le polystyrène utilisable pour l'extrusion de la couche de polystyrène moussé peut être un homopolymère ou copolymère de styrène. De préférence, il s'agit d'un copolymère de styrène et d'un ou plusieurs comonomères, par exemple butadiène, styrène-butadiène-styrène, acrylonitrile-butadiène, éthylène-propylène-diène (EPDM),

[0030] Selon un premier mode de réalisation avantageux, le polymère styrénique ou polystyrène mis en œuvre est choisi dans le groupe constitué du polystyrène (cristal), du polystyrène choc basé sur du butadiène (HIPS), de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), du styrène-butadiène-styrène (SBS), du

styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS), du polystyrène choc basé sur de l'éthylène-propylène-diène ou de leurs mélanges.

[0031] On peut également utiliser plusieurs sortes de polystyrènes, différant en viscosité et donc en masse moléculaire, seuls ou en mélange avec d'autres copolymères de styrène et d'un monomère diène. Des copolymères adéquats sont par exemple du polystyrène choc basé sur du butadiène (HIPS), du polystyrène choc basé sur de l'éthylène-propylène-diène (EPDM), l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le styrène-butadiène-styrène (SBS), le styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS) ou leurs mélanges.

[0032] De manière à améliorer encore (le réalisme de) l'aspect de l'article résultant, le polystyrène peut être teinté dans la masse en employant des pigments et/ou colorants appropriés bien connus de l'homme de métier.

[0033] L'agent moussant peut être un agent moussant physique, chimique ou une combinaison de deux ou plusieurs agents moussants physiques et/ou chimiques. Il s'agit d'une manière générale de ceux couramment utilisés dans la fabrication de mousses de polystyrène. Parmi les agents moussants physiques appropriés, on peut citer les agents gazeux à température et pression ambiantes, tels que le CO₂, l'azote, les alcanes inférieures, par exemple le butane ou l'isobutane, etc. et les agents liquides à température et pression ambiantes, comme le pentane, l'hexane, etc. Parmi les agents moussants chimiques, on peut citer l'azodicarbonamide, une combinaison d'acide citrique et de bicarbonate de sodium, l'OBSH, etc. Les agents chimiques peuvent aussi être utilisés comme agents dits nucléants actifs en combinaison avec un ou plusieurs agents physiques.

[0034] La teneur en agent moussant à prévoir dépend évidemment de la nature de l'agent moussant lui-même, mais aussi de la densité de mousse souhaitée. A titre d'exemple, le pourcentage en poids de CO₂ dans le cas du gazage direct se situe entre 0.01% et 5%, de préférence entre 0.015 et 3%.

[0035] L'épaisseur de la couche polystyrénique dépend en première ligne de l'utilisation prévue de l'article confectionné. Cette épaisseur est nettement plus importante que celle de la couche de PMMA et se situera en général entre 5 mm

et 20 cm (ou plus), de préférence entre 8 mm et 10 cm, en particulier entre 10 mm et 5 cm.

[0036] Le procédé de la présente invention est particulièrement adapté à des substrats moussés ayant une densité comprise entre 40 kg/m^3 et 550 kg/m^3 , de préférence entre 60 et 450 kg/m^3 ayant des cellules fines, de 5 à 200 μm , et de taille homogène.

[0037] Comme indiquée précédemment, l'extrusion du PMMA et du polystyrène se fait de manière conjointe par co-extrusion. Dans le procédé selon l'invention, comme indiqué précédemment, la température de la masse dans la première extrudeuse (température PMMA) se situe en général entre 200 et 250 °C, de préférence entre 210 et 240 °C et la température de la masse dans la deuxième extrudeuse (température PS) se situe généralement entre 135 et 160 °C, de préférence entre 140 et 155 °C, alors que la température de la tête d'extrusion pour les deux extrudeuses correspond à celle utilisée conventionnellement pour le PMMA. Ceci peut se faire de manière surprenante pour l'homme de métier malgré l'effet de la présence d'agent moussant (dont la quantité varie d'ailleurs inversement avec la densité de la mousse) et le procédé développé dans le cadre de la présente invention permet d'obtenir des produits avec un aspect de surface régulier et une bonne adhérence interfaciale, et ce même avec des températures de la tête d'extrusion nettement supérieures à la température usuelle pour les polystyrènes d'environ 135°C. Ceci est d'autant plus surprenant que même à ces températures exceptionnellement élevées et pour des densités de mousse réduites, la mousse ne collapse pas au contact de la couche de PMMA. De plus, l'adhésion entre les deux couches est étonnamment élevée.

[0038] La couche de PMMA est co-extrudée sur au moins une surface de la mousse de polystyrène. Dans un mode de réalisation avantageux, la couche de PMMA est appliquée sur au moins deux faces de la mousse. De manière préférée, la couche de PMMA couvre toutes les faces (longitudinales dans le sens de l'extrusion) de la mousse de polystyrène. Il est à noter dans ce contexte que la couche de PMMA sur les différentes faces peut être produite au moyen de plus d'une première extrudeuse et qu'il n'est pas nécessaire d'introduire les granules

pigmentés dans chacune. De cette manière, il est possible d'obtenir un effet de stries sur une ou plusieurs faces uniquement.

[0039] Finalement, le rendu de l'effet de stries obtenu avec le procédé ci-dessus peut encore être amélioré ou rendu plus réaliste en prévoyant une étape de pressage, d'emboutissage, de structuration ou d'embossage, par exemple au moyen d'un rouleau en métal ou en matière élastique présentant dans sa gorge des stries et canaux.

[0040] L'invention concerne donc également un article (notamment planche ou profilé) préparé avec le procédé tel que décrit dans ce document. Dans un aspect préféré, l'invention permet d'obtenir un article comprenant une couche de PMMA présentant des stries pigmentées formant un aspect bois ou veiné, la couche de PMMA étant coextrudée sur au moins une surface d'une couche de polystyrène moussé.

[0041] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation d'un article tel que décrit dans ce document pour des applications extérieures, notamment les volets, les brises-vues, les clôtures, le revêtement de façade (siding, cladding) et la menuiserie extérieure, comme par exemple : pots de fleur, bancs, sièges et tables de jardin, niches pour animaux, cabanes de jardins, etc.

[0042] D'autres particularités et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description détaillée ci-dessous, à titre d'illustration.

Description d'une exécution préférée

1. Procédé de fabrication:

1.1. Dosage des composants:

[0043] Les composants des formulations sont dosés individuellement par une station de dosage de type volumétrique ou gravimétrique, pour réaliser précisément la composition voulue.

1.2. Première extrudeuse:

[0044] Les composants ainsi dosés de la première couche, à savoir le PMMA et les granules pigmentés, sont acheminés vers l'alimentation d'une première extrudeuse. Cette extrudeuse comporte de préférence une seule vis et il s'agit par

exemple d'une "side-extrudeuse" mono-vis de $\varnothing$ 40mm et de $L/D = 23.5$. Afin de d'obtenir l'effet stries, il convient de limiter le mélange des granules de couleurs à l'intérieur du PMMA, par exemple en faisant tourner l'extrudeuse à basse vitesse de rotation (inférieure 8 tr/min).

1.3. Deuxième extrudeuse:

[0045] Les composants de la couche polystyrène sont acheminés vers l'alimentation d'une deuxième extrudeuse. Cette extrudeuse comporte de préférence deux vis, qui peuvent être co- ou contre-rotatives, auto-nettoyante ou pas. Le cylindre comporte plusieurs zones de chauffage. La première partie du cylindre est chauffée à haute température, afin de plastifier les composants solides dosés à l'alimentation, tout en les malaxant pour homogénéiser le tout. A l'endroit le plus favorable du point de vue de la viscosité et de la pression dans le cylindre, on injecte un gaz sous pression via un port d'injection foré dans le cylindre. Le gaz sera maintenu dans sa phase condensée, en particulier un état supercritique dans le cas du CO_2 (voir point 2.4.). Le mélange des composants et du gaz sont malaxés et pressurisés afin d'obtenir une bonne homogénéité et une dissolution optimale du gaz dans le mélange fondu pour obtenir une seule phase. Les zones du cylindre sont ensuite progressivement plus froides afin de maintenir la pression nécessaire à la solubilisation du gaz.

[0046] Le mélange de polystyrène homogène en composition et en température, monophasique des composants plastifiés et du gaz passe ensuite dans l'outil de mise en forme, constitué d'une filière guidant le flux vers la forme de moussage voulue. La perte de charge que subit le mélange depuis la sortie du cylindre diminue sans cesse la pression du mélange; à un moment cette pression chute en dessous du seuil critique où le gaz, auparavant solubilisé, va sursaturer le mélange et des bulles de gaz vont alors prendre naissance, formant une deuxième phase discrète. Idéalement, la zone de formation de ces bulles primaires ne doit pas se passer trop tôt, sous peine d'occasionner un prémoussage donnant une mousse déformée et instable, avec une surface peu attractive. Les moyens d'actions sur l'endroit où se produit cette étape critique de démixtion sont multiples: viscosité des composants, température de l'outil,

proportion de gaz, forme de l'outil, débit de l'extrudeuse... tous ces paramètres doivent être optimisés pour chaque profil de mousse à réaliser.

1.4. Co-extrusion:

[0047] Le démarrage est similaire au démarrage de l'extrusion de mousse sans PMMA si c'est n'est la température de la tête d'extrusion qui passe à 210°C pour toutes les densités au lieu de $135^{\circ}\text{C} < T_{\text{tête}} < 160^{\circ}\text{C}$. Les températures de masses sont, elles, les suivantes : $210^{\circ}\text{C} < T_{\text{PMMA}} < 240^{\circ}\text{C}$, $135^{\circ}\text{C} < T_{\text{PS}} < 160^{\circ}\text{C}$, et sont en fait ajustées en fonction de la densité du produit final.

[0048] Le moussage du PS est réalisé indifféremment soit par gazage direct soit grâce à un agent chimique d'expansion et sur tout type d'extrudeuse mono ou twin qui permet le meilleur contrôle de la T_{masse} du PS (ou XPS, polystyrène extrudé) suivant sa densité.

[0049] La pression du PMMA avant le canal de répartition où il est également distribué sur le (X)PS (encore dans la tête d'extrusion) se situe entre 30 et 100 bar. La pression du (X)PS mesuré avant la tête se situe entre 20 et 100 bar dépendant de la densité et de la section du profilé.

[0050] La couche de PMMA et la couche de polystyrène sortent à l'atmosphère, à haute température, et la couche de polystyrène s'expand. La viscosité des parois cellulaires dans la couche de polystyrène augmente avec le refroidissement et la migration du gaz dans les cellules, jusqu'à figer la structure cellulaire.

[0051] Pour contrôler les dimensions de l'ensemble PMMA-mousse de polystyrène, on les fait passer à travers un système de calibrage, par un tirage motorisé en fin de la ligne d'extrusion. Les calibreurs, éventuellement contrôlés en température pour un contrôle plus efficace de la forme surtout au début lorsque la mousse est la plus chaude, imposent progressivement à l'ensemble sa forme définitive. La conformation du profilé à chaud améliore encore l'adhérence.

1.5. Ornementation en ligne (optionnel):

[0052] Il est possible de structurer une portion choisie de l'article co-extrudé, par exemple via un rouleau chauffant pressé contre la couche de PMMA ou par un système de presse avançant avec le profilé ou tout autre procédé connu de l'homme de métier.

1.6. Tirage et coupe:

[0053] L'article co-extrudé est tiré par une étireuse motorisée, simple ou double suivant le nombre de profilés extrudés en parallèle. Le profilé est alors coupé à longueur par une scie, assurant une coupe bien perpendiculaire.

1.7. Ornementation hors ligne (optionnel):

[0054] Il est possible d'imprimer des motifs décoratifs ou des structures en relief sur une portion choisie du profilé découpé, par exemple via un rouleau chauffant pressé contre l'article préalablement réchauffé localement ou par un système de presse ou tout autre procédé connu de l'homme de métier.

2. Matières premières:

2.1. PMMA:

[0055] Le PMMA utilisé pour la couche superficielle de protection contre les UV et intempéries est un homo- ou copolymère de méthacrylate de méthyle avec un MFI d'environ 1 à 8 g/10 min, 230°C, 3.8 kg.

2.2. Granules pigmentés:

[0056] Les granules pigmentés comprennent comme résine de base du PMMA et des pigments comme le noir de carbone. Le masterbatch couleur PMMA produisant les « effets bois » a de préférence un MFI << 0.7 g/10 min (230°C, 3.6kg). La concentration en noir de carbone de ce dernier est supérieure à 15% en poids.

2.3. Polystyrène:

[0057] Le polystyrène est utilisé comme résine de base pour la couche de mousse. La viscosité du polystyrène sera adaptée en fonction du profil de mousse, la pression nécessaire à l'obtention d'une bonne qualité, le débit d'extrusion souhaitable. Plusieurs sortes de polystyrènes, différant en viscosité et donc en masse moléculaire, ayant des indices d'écoulement ("Melt Flow Index" MFI), selon ASTM D1238, mesuré à 200°C et charge de 5.0kg de 1 à 25 g/10minutes, peuvent être utilisés seuls ou en mélange. On peut aussi ajouter des copolymères de styrène et d'un monomère diène, possédant une meilleure résistance à l'impact et une meilleure élasticité. Par exemple: polystyrène choc

basé sur du butadiène (HIPS), Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS), Styrène-Butadiène-Styrène (SBS), Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène (SEBS), du polystyrène choc basé sur de l'éthylène-propylène-diène, ayant également des indices d'écoulement (MFI) variables, adaptés selon la mousse à obtenir.

[0058] On peut également ajouter de la matière recyclée, compatible avec l'ensemble des composants, par exemple des déchets de profils moussés préalablement broyés, dégazés et densifiés.

2.4. Gaz:

[0059] L'agent de moussage utilisé est de préférence du CO₂. Stocké dans un réservoir sous pression et température telles qu'il se trouve à l'état liquide. Il ne faut en aucun cas dépasser 31.1°C, au-delà le CO₂ devient supercritique et a donc une densité nettement plus faible que le liquide, ce qui rend son pompage délicat. Le CO₂ est pompé dans des conduites refroidies bien en dessous de la température critique, afin de maintenir l'état liquide, jusqu'au dispositif de régulation du débit d'injection. Il s'agit d'un débitmètre fonctionnant selon l'effet Coriolis, qui permet de relier la masse du gaz dosée par unité de temps à une différence de vitesse de vibration induite par le passage du fluide dans une conduite en vibration. Ce débitmètre ne fonctionnant que pour des liquides, il est donc primordial que le CO₂ reste dans cet état. Le CO₂ liquide est alors amené dans le cylindre de l'extrudeuse via un pore d'injection, muni d'une vanne antiretour.

2.5. Additifs:

a. Agent nucléant:

[0060] Les cellules de la mousse sont régularisées grâce à l'emploi d'un composé qui va favoriser une répartition homogène des cellules dans la mousse. Il peut s'agir de produits passifs, ne réagissant pas chimiquement, tels le talc, le carbonate de calcium, la silice, ... On peut employer également des produits dits "actifs" qui vont se décomposer sous l'action de la chaleur, en dégageant une phase gazeuse. La réaction favorise la nucléation homogène, la présence de domaines de gaz finement divisé également. Les combinaisons d'acide citrique et de bicarbonate de sodium, l'azodicarbonamide, l'OBSH, ... sont bien connus.

b. Additifs d'aide au process:

[0061] Il s'agit de composés facilitant l'extrusion du mélange de polystyrène, par un effet de lubrification interne ou externe. Il s'agit généralement d'une molécule ayant un bas poids moléculaire. Parmi les produits connus, citons les esters de C4-C20 monoalcools, les amides d'acide gras, les cires de polyéthylène, les cires de polyéthylène oxydé, les cires styréniques, les alcools C1-C4, les composés siliconés etc. Ces composés peuvent être soit ajoutés au mélange dès l'entrée de l'extrudeuse, sous forme de mélange maître à base de polystyrène, soit injectés sous forme liquide dans l'extrudeuse, soit encore injecté avec régularité et précision à l'endroit adéquat de l'outil d'extrusion via un anneau répartiteur, afin de tapisser exclusivement et régulièrement le canal d'écoulement de la filière pour constituer un film ayant un coefficient de friction très bas.

c. Pigments:

[0062] On peut colorer uniformément la masse de mousse de polystyrène par l'utilisation de pigments ajoutés à l'alimentation de la deuxième extrudeuse.

d. Autres additifs:

[0063] Citons encore, de manière non exhaustive:

- Antifeu (halogénés [chlorés, bromés, fluorés,...] ou non [hydroxydes, phosphates, graphite expansible, ...]);
- Antioxydants;
- Charges minérales diverses;
- Fibres de renfort (verre, cellulose,...)
- Additifs agissant sur la viscosité à l'état fondu (copolymères acryliques haut poids moléculaire)

Revendications

1. Procédé de fabrication d'articles présentant des stries pigmentées formant un aspect veiné, le procédé comprenant les étapes de
 - (a) extrusion d'une couche de PMMA transparent comprenant des granules pigmentés dans une première extrudeuse,
 - (b) extrusion d'une couche de polystyrène comprenant un agent moussant dans une deuxième extrudeuse,caractérisé en ce que les extrusions des étapes (a) et (b) se font simultanément sous forme de co-extrusion, en ce que la température de masse du PMMA dans la première extrudeuse est supérieure d'au moins 40 °C à celle de la température de masse de polystyrène dans la deuxième extrudeuse et en ce que la différence de températures à la tête d'extrusion de chacune des première et deuxième extrudeuses est inférieure à 10 °C.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température de la masse dans la première extrudeuse se situe entre 200 et 250 °C et la température de la masse dans la deuxième extrudeuse se situe entre 135 et 160 °C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le PMMA a un indice de fluidité (melt flow index selon la norme ASTM D1238, MFI) compris entre 1 et 15 g/10 min, 230°C, 3.8 kg.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel les granules pigmentés ont un indice de fluidité (melt flow index selon la norme ASTM D1238, MFI) inférieur à 0.7 g/10 min, 230°C, 3.8 kg.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'épaisseur de la couche de PMMA se situe entre 50 µm et 500 µm et l'épaisseur de la couche de polystyrène moussée se situe entre 5 mm et 20 cm.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les granules pigmentés présentent une concentration en pigments > 10% en poids.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel les granules pigmentés présentent une granulométrie entre 2.5 mm et 5 mm.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les granules pigmentés représentent 0.5% à 15% en poids du PMMA et comprennent du noir de carbone.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'agent moussant est un agent moussant physique, chimique ou une combinaison de deux ou plusieurs agents moussants physiques et/ou chimiques.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la première extrudeuse est une extrudeuse monovis tournant à une vitesse de rotation inférieure à 8 tr/min.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le polystyrène est teinté dans la masse.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la couche de polystyrène avec l'agent moussant présente une densité comprise entre 40 kg/m³ et 550 kg/m³.
13. Article préparé avec le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Article comprenant une couche de PMMA présentant des stries pigmentées formant un aspect veiné, la couche de PMMA étant coextrudée sur une couche de polystyrène moussé.
15. Article selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le polystyrène moussé présente une densité entre 40 et 550 kg/m³.

16. Utilisation d'un article selon l'une des revendications 13 à 15 pour des applications extérieures comprenant les volets, les brises-vues, les clôtures, les revêtements de façade et la menuiserie extérieure.

#1597965