

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 620 968

②1 N° d'enregistrement national : **87 13464**

⑤1 Int Cl⁴ : B 29 C 67/14, 43/02; B 29 D 7/01; D 21 F
13/00; D 21 H 5/20 // (B 29 K 23:00, 105:08).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29 septembre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 31 mars 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : ARJOMARI-PRIOUX, Société Anonyme.
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Hubert De Rancourt.

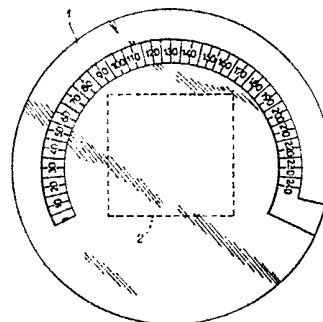
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Semi-produits sous forme de feuilles thermoplastiques renforcées à fluidité à chaud améliorée.

⑤7 Ces semi-produits sont des compositions en feuilles, den-
sifiées ou non à chaud, constituées du mélange intime de
fibres de renforcement dispersées à l'état unitaire et d'une
résine thermoplastique dont au moins une partie est très fluide
à l'état fondu.

Ces semi-produits permettent d'obtenir plus facilement par
compression à chaud des objets finis.



FR 2 620 968 - A1

Semi-produits sous forme de feuilles thermoplastiques renforcées à fluidité à chaud améliorée

La présente invention concerne des semi-produits en feuille, à base essentiellement d'une matrice polymère thermoplastique et de fibres de renforcement, destinés à être transformés à chaud en des objets finis.

On sait que, dans les techniques de transformation des thermoplastiques par compression à chaud, la fluidité du mélange de la résine fondue et du renfort est un paramètre très important car plus la moulabilité dudit mélange est élevée :

- plus la pièce à mouler peut être de formes complexes,
- et/ou plus la pièce peut être mince,
- et/ou plus la température de transformation peut être basse, c'est-à-dire proche du point de fusion de la résine,
- et/ou plus la pression à mettre en oeuvre peut être réduite,
- et/ou plus la disposition dans le moule dudit mélange chaud peut être simple,
- et/ou meilleur est l'aspect de surface de la pièce obtenue,
- et/ou plus l'adhésion de la résine à un support lors de la compression est aisée.

On comprend facilement que la fluidité du mélange de la résine fondue et du renfort dépend étroitement de la capacité du réseau fibreux à se désorganiser mécaniquement sous l'effet de la pression, c'est-à-dire, pour des fibres de renforcement d'une nature donnée :

- du taux
- du rapport longueur/diamètre
- de la qualité de la dispersion desdites fibres.

Mais dans un objet thermoplastique renforcé, les caractéristiques mécaniques sont fonction des mêmes critères, si bien que dans la pratique, il est difficile de déterminer, en agissant sur le renfort, un compromis satisfaisant entre la moulabilité et les caractéristiques.

Or on connaît actuellement des semi-produits en feuille, principalement préparés par voie humide, qui sont essentiellement

constitués du mélange intime non densifié de fibres de renforcement dispersées à l'état unitaire, par exemple des fibres de verre, et de parcelles polymères, par exemple une poudre de polyoléfines. Pour la présentation, ou afin de faciliter un stade ou un autre de la transformation, une ou plusieurs couches de ces feuilles sont souvent plus ou moins densifiées à chaud en un semi-produit de deuxième génération plus ou moins rigide, dont la structure fibreuse est identique à celle de la feuille. Les résines thermoplastiques de ces semi-produits sont couramment choisies parmi les grades utilisés dans les procédés d'extrusion ou d'injection desdites résines : ainsi, dans le cas du polypropylène homopolymère, les grades utilisés présentent un indice de fluidité (norme ISO 1133 ou ASTM D 1238 - sous 2,16 kg à 230°C) inférieur à 15 et plus généralement 10g/10 min.

Lorsque ces semi-produits, densifiés ou non, sont réchauffés au-dessus du point de fusion de la résine, puis moulés par compression, on constate souvent que la mise en oeuvre est plus ou moins critique parce que le matériel de transformation manque de puissance ou en raison de la complexité de la pièce ou encore de la spécificité de l'application. Dans ce cas, on remarque également que la mise en oeuvre est au moins partiellement améliorée si la température de réchauffage peut être augmentée sans risque de dégradation et/ou si la durée entre la fin du réchauffage et la fermeture totale du moule peut être abaissée. Ces solutions ne peuvent être retenues industriellement ; cependant, elles orientent vers la recherche d'un moyen ayant le même effet positif que la température.

On peut ainsi envisager de modifier la résine, par exemple pour le polypropylène, de dégrader le poids moléculaire, et ce lors de la fusion conduisant de la poudre telle qu'obtenue en fin de synthèse, aux granulés pour injection ou extrusion. Pour réaliser les semi-produits, cette solution implique de broyer ensuite lesdits granulés pour retrouver de la poudre, c'est-à-dire une étape supplémentaire et pour laquelle on ne dispose pas forcément des moyens techniques nécessaires.

On peut également envisager d'introduire, lors de la préparation du semi-produit non densifié, un peroxyde organique à l'état actif tel que, à la fusion de la résine polymère au moment de la densification du semi-produit ou du moulage, on ait décomposition dudit peroxyde et, sous l'action des radicaux formés, abaissement du poids moléculaire de la résine. Cette solution permet d'utiliser les poudres en sortie de synthèse mais la moulabilité finale est fonction de l'intensité du ou des traitements thermiques effectués entre la fin de la préparation du semi-produit non densifié et la compression de l'objet final, ce qui introduit un paramètre supplémentaire à maîtriser.

Le but de l'invention est de proposer une fluidité à chaud améliorée, sans modifier la nature du réseau fibreux et sans la nécessité d'avoir recours à des opérations de broyage et/ou de dégradation peroxydique.

Ce but est atteint conformément à l'invention, grâce à des semi-produits en feuille non densifiés ou densifiés dont au moins une partie de la matrice polymère est sous forme de parcelles d'une résine très fluide à l'état fondu.

Par très fluide, on entend que la viscosité à chaud de cette résine est nettement supérieure à celle des grades utilisés dans les procédés d'extrusion ou d'injection, c'est-à-dire dans le cas du polypropylène homopolymère, au moins 20g/10min et préférentiellement plus de 40g/10min (2,16kg à 230°C). La nature chimique de cette résine très fluide est évidemment fonction de la résine de base choisie pour ces semi-produits dont la moulabilité est ainsi améliorée. On a en effet trouvé qu'il suffisait qu'une partie au moins de la résine soit très fluide à l'état fondu pour que l'accroissement de moulabilité du semi-produit soit au moins égal à l'effet d'une augmentation de 30°C de la température de réchauffage, ce qui permet de réaliser des mises en oeuvre jusqu'à présent difficiles, voire impossibles.

La proportion de résine très fluide présente dans les semi-produits est fonction de l'indice de fluidité de ladite résine et du niveau de moulabilité recherché : préférentiellement, elle

est au moins égale à 10% du poids total de la partie non renforçante des semi-produits.

05 Un autre intérêt de l'invention est qu'elle est compatible avec les procédés de synthèse de résine très fluide en poudre, ou de modification de résine sans fusion de poudre, procédés pour lesquels les capacités industrielles sont souvent encore limitées.

10 Cette résine très fluide est intimement mélangée avec les autres éléments de la composition lors de la fabrication du semi-produit non densifié qui peut être obtenu par toutes les techniques connues, notamment par voie sèche, mais préférentiellement par voie humide sous forme d'une feuille papetière.

Les autres constituants de ces semi-produits sont :

- 15 1. Les fibres de renforcement à raison de 15 à 60%, préférentiellement 20 à 40% en poids de la feuille. Ce sont, seules ou en mélange et dispersées à l'état unitaire, les fibres de verre, de carbone, les fibres organiques à haut point de fusion (aramides, polyester et autres), la laine de verre, la
- 20 laine de roche et les fibres cellulosiques.
- 25 2. Le complément en résine thermoplastique, également sous forme parcellaire jusqu'à ce que les semi-produits soient densifiés à chaud. Ce sont, seules ou en mélange, des fibres, des fibrilles ou des poudres d'au moins un polymère parmi les thermoplastiques dits de commodité ou techniques, mais préférentiellement les polyoléfines et plus particulièrement le polypropylène.

30 Ces semi-produits peuvent en outre comporter des liants, des charges minérales, des microsphères ou des microbilles de verre, des fibres de verre broyées, des fibres céramiques, des fibres conductrices, des pigments ou des colorants, des stabilisants thermiques et tous les adjuvants connus de l'Homme de métier pour conférer à l'objet plastique final les propriétés nécessaires.

L'exemple suivant illustre l'invention.

35 On applique à divers semi-produits polypropylène renforcé de fibres de verre et préparés sous forme de feuilles papetières

non densifiées, un test de laboratoire consistant à :

1. préchauffer entre des plateaux chauffants 130g de chaque matériau jusqu'à différentes températures selon les essais,
2. transférer la matière chaude dans un "moule à oreille",
3. mouler la pièce par compression rapide.

Les températures de moule, cycle de pressage et pression sont les mêmes pour tous les semi-produits et pour tous les essais.

La pièce complète est figurée vue de dessus dans le dessin annexé : elle présente un appendice 1 en arc de cercle, de largeur 16mm et d'épaisseur 3mm. La matière chaude est placée dans le moule au niveau du quadrilatère 2 ; sous l'effet de la pression, elle s'écoule et selon sa viscosité elle remplit l'appendice 1 :

- totalement, si elle est excessivement moulable,
- plus ou moins partiellement, selon qu'elle est très ou peu moulable,
- et éventuellement pas du tout, si le semi-produit est difficile à transformer.

La moulabilité peut donc être appréciée par la longueur de l'appendice mesurée en grades (échelle de 0 à 245 grades).

Tous les semi-produits ci-après contiennent 30% en poids des mêmes fibres de verre de longueur 6mm, dispersées à l'état unitaire. Les indices de fluidité sont donnés sous 2,16kg à 230°C.

Semi-produit 1 : représentatif de l'art antérieur : Feuille avec une poudre d'un polypropylène d'indice de fluidité 9g/10min.

Semi-produit 2 : Feuille avec une poudre d'un polypropylène d'indice de fluidité 160g/10min.

Semi-produit 3 : Feuille avec une poudre de polypropylène d'indice de fluidité 9g/10min et 22% en poids de la feuille d'une poudre de polypropylène d'indice de fluidité 160g/10 min.

Semi-produit 4 : Feuille avec une poudre de polypropylène d'indice de fluidité 400g/10 min.

	Semi-Produit	1	2	3	4
	Moulabilité en grade à				
05	210°C	80	135	124	152
	240°C	120			

10

Les semi-produits 2,3 et 4 selon l'invention présentent une moulabilité à 210°C au moins égale à celle du semi-produit 1 pour une température de transformation de 30°C supérieure (240°C).

REVENDEICATIONS

1. Semi-produit en feuille, à base essentiellement d'une matrice polymère thermoplastique et de fibres de renforcement, destiné à être transformé à chaud en objet fini,
05 caractérisé en ce qu'au moins une partie de la matrice polymère est sous forme de parcelles d'une résine très fluide à l'état fondu.
2. Semi-produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine très fluide est un polypropylène homopolymère d'une viscosité d'au moins 20g/10min, et préférentiellement 40g/10min
10 (2,16kg à 230°C).
3. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que ladite résine très fluide forme au moins 10% du poids total de la partie non renforçante du semi-produit.
- 15 4. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les fibres de renforcement constituent 15 à 60%, préférentiellement 20 à 40%, en poids de la feuille.
5. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une feuille papetière.

