

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 11.09.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.03.03 Bulletin 03/11.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : SOCIETE VOULTAINE DE TRANSFORMES INDUSTRIELS Société à responsabilité limitée — FR.

72) Inventeur(s) : TONON CORINNE, CARITEY ISABELLE et HUTTER PIERRE ALAIN.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

54) PROCÉDE DE FABRICATION D'UN ÉLÉMENT DE RENFORT LONGITUDINAL A BASE DE FIBRE DE VERRE, FIBRE AINSI OBTENUE, ET ARTICLE INCORPORANT UNE TELLE FIBRE.

57) L'invention vise un procédé de fabrication d'un élément de renfort longitudinal à base de fibres de verre, qui est destiné à être incorporé dans un article profilé à base d'élastomère thermoplastique.

Conformément à l'invention, ce procédé se caractérise en ce qu'il comporte au moins deux étapes successives, à savoir:

- une étape de pré-activation des fibres de verre, par trempage dans une solution contenant un mélange d'époxydes et de diisocyanates.

- une étape d'extrusion des fibres pré-activées par un matériau thermoplastique, fonctionnalisé par un groupe réactif ayant une réactivité chimique avec les époxydes et/ou les diisocyanates.

FR 2 829 486 - A1



**PROCEDE DE FABRICATION D'UN ELEMENT DE RENFORT
LONGIDUTINAL A BASE DE FIBRE DE VERRE, FIBRE AINSI
OBTENUE, ET ARTICLE INCORPORANT UNE TELLE FIBRE**

5 Domaine technique

L'invention se rattache au domaine de l'industrie textile. Elle concerne plus précisément le secteur de la fabrication des éléments de renforcement destinés à être incorporés dans des articles profilés à base d'élastomère thermoplastique.
10 Certains de ces articles sont utilisés dans l'industrie automobile, notamment pour former des joints d'étanchéité compressibles, par exemple au niveau des portières.

L'invention vise plus spécifiquement un procédé de traitement d'une fibre de verre qui permet l'utilisation de cette fibre en tant que renfort lors des opérations
15 d'extrusion durant la fabrication de ces articles profilés.

Techniques antérieures

Les articles profilés réalisés à base d'élastomères sont généralement extrudés
20 dans une filière, à partir de l'élastomère chauffé. On emploie généralement les élastomères pour leurs qualités d'élasticité, qui sont appréciées dans le cas où l'article ainsi réalisé est soumis à de fréquentes compressions. C'est notamment le cas des joints de portières utilisés dans les véhicules automobiles.

25 Un problème se pose avec les articles profilés en élastomère qui sont extrudés. En effet, lorsque la matière se refroidit après extrusion, on observe des phénomènes de retrait de l'élastomère. Ce retrait peut s'effectuer sur plusieurs heures, voire sur plusieurs jours. Pendant cette durée, il est nécessaire de laisser les profilés sans contrainte, ce qui interdit donc leur utilisation. Autrement dit, la
30 réalisation de ces profilés par extrusion oblige à une période de stockage minimum qui vient augmenter le prix de revient de tels articles.

Pour résoudre ce problème, on a déjà proposé de renforcer les profilés élastomériques avec des éléments de renforts longitudinaux. Ces renforts,
35 typiquement réalisés en polyester ou en fibres de verre, ont subi un traitement d'adhésivage grâce auquel le matériau élastomérique adhère fermement aux

renforts. Les phénomènes de retrait sont ainsi bloqués par la présence de ces renforts sur lesquels vient s'immobiliser le matériau élastomérique en cours de refroidissement. L'utilisation de ces renforts permet également de faciliter les opérations d'extrusion, puisque la traction est exercée sur ces renforts, et non pas
5 sur le matériau élastomérique proprement dit.

On a également proposé de réaliser des articles profilés qui présentent de meilleures aptitudes à la réalisation de formes complexes. En effet, lorsque les articles à réaliser ont une géométrie spécifique, il peut s'avérer intéressant de
10 pouvoir les modeler en conséquence. C'est pourquoi on a proposé de réaliser ces articles en matériau élastomérique incorporant des composés thermoplastiques. De tels composés présentent l'avantage d'être facilement fusibles, ce qui facilite les opérations d'extrusion puis de conformation. Ils sont également plus résistants aux agressions et au temps.

15

Le problème se pose de l'incorporation d'éléments de renforts longitudinaux dans ces articles à base d'élastomères thermoplastiques. En effet, les renforts utilisés pour les articles profilés à base uniquement d'élastomères ne sont pas compatibles avec les élastomères thermoplastiques. On observe en effet une
20 mauvaise adhérence du matériau élastomère thermoplastique sur les renforts existants.

Un objectif de l'invention est de permettre de réaliser des renforts longitudinaux qui présentent de bonnes caractéristiques d'adhérence vis-à-vis des
25 élastomères thermoplastiques.

Exposé de l'invention

L'invention concerne donc un procédé de fabrication d'un élément de renfort
30 longitudinal à base de fibres de verre, destiné à être incorporé dans un article profilé à base d'élastomère thermoplastique.

Conformément à l'invention, ce procédé comporte au moins deux étapes successives, à savoir :

- 5 - une étape de pré-activation des fibres de verre, par trempage dans une solution contenant un mélange d'époxyde et de diisocyanate ;
- une étape d'extrusion d'un matériau thermoplastique, fonctionnalisé par un groupe réactif ayant une réactivité chimique avec les époxydes ou les diisocyanates sur les fibres pré-activées.

10 Autrement dit, les fibres sont tout d'abord traitées par une solution d'époxyde et de diisocyanate. Ces molécules présentent une bonne affinité avec le verre, et recouvre la fibre d'une couche qui est ensuite recouverte, par extrusion, d'un matériau thermoplastique. Ce matériau peut être un élastomère thermoplastique, ou un matériau uniquement thermoplastique. Lorsque ce renfort est ensuite mis en
15 présence de l'élastomère thermoplastique de l'article renforcé, on observe une bonne adhésion de la fibre ainsi traitée par rapport à la masse du matériau thermoplastique élastomérique.

En pratique, le procédé peut comporter, postérieurement à l'étape de
20 pré-activation, une étape de séchage des fibres pré-activées. Autrement dit, on réalise la première opération de trempage de la fibre dans une solution aqueuse d'époxyde et de diisocyanate, ou bien encore en milieu solvant. L'étape de séchage permet d'éliminer l'eau ou le solvant pour procéder à l'étape ultérieure d'extrusion.

25

Dans le cas où l'on procède à un trempage des fibres en milieu aqueux, on préférera que les diisocyanates utilisés soient des diisocyanates bloqués. Plus précisément, une des deux fonctions isocyanate des diisocyanates est débloquée lors de l'opération de pré-activation, ce qui lui permet de venir se greffer sur les
30 fibres de verre, en association avec les groupements époxyde. L'autre fonction isocyanate, située du côté opposé à la fibre de verre sur le composant diisocyanate demeure bloquée, ce qui permet son utilisation en milieu aqueux.

Ainsi, dans ce cas, le procédé peut comporter, préalablement à l'étape
35 d'extrusion, une étape de déblocage des diisocyanates présents sur les fibres pré-activées.

Ce déblocage peut avoir lieu soit à la fin de l'étape de séchage, soit juste avant l'étape d'extrusion. Dans le second cas, cela permet de réaliser l'opération d'extrusion de façon séparée, dans le temps et/ou dans l'espace, vis-à-vis de l'opération de pré-activation.

5

En pratique, on a constaté qu'on obtient de bons résultats, en utilisant comme matériau pour l'étape d'extrusion, un matériau thermoplastique fonctionnalisé par des groupes anhydrides maléiques.

10 Le procédé décrit ci-avant permet d'obtenir des renforts en fibres de verre qui peuvent être incorporés dans de très nombreux articles profilés à base d'élastomères thermoplastiques, et notamment des joints d'étanchéité utilisés dans les portières de véhicules automobiles.

15 Manières de réaliser l'invention

Pour évaluer les qualités des différents renforts élaborés conformément au procédé, des essais ont été menés avec différentes solutions de pré-traitement, et avec plusieurs matériaux élastomères thermoplastiques d'extrusion du renfort.

20 Certains renforts, employant la même solution de pré-activation et le même matériau d'extrusion ont été réalisés dans différentes conditions opératoires.

Les fibres de verre utilisées pour ces essais sont des fibres commercialisées par la société VETROTEX sous la référence EC13 T6. Ces fibres possèdent un
25 titre de 136 tex, et une torsion dans le sens Z de 20 tours. Le renfort est obtenu par câblage de deux bouts d'un tel fil, traités en parallèle.

1/ Etape de pré-activation

30 Trois solutions de pré-activation ont été utilisées, comme définies ci-après.

Pré-traitement A : Les fibres ont été trempées dans une solution d'une composition de CILBOND 65W, diluée à 2,85 %, commercialisée à 15% d'extrait sec par la société CIL (Compounding Ingredients Limited). Le trempage des fibres
35 a lieu dans une machine classique, présentant une filière et une racle. La vitesse de défilement du fil est de 17,6 m/min. La tension des fibres à l'entrée de l'extrudeuse

est de 180 grammes. Après trempage, les fibres sont séchées par exposition à une température de 160 °C pendant 30 secondes. On a observé un emport sec de l'ordre de 0,3 %.

5 Pré-traitement B : Les fibres ont été trempées dans une solution de composition :

97.10 litres d'eau permutée ;

0.11 kg de carbonate de soude commercialisé par la société Verre Labo Mula

0.56 litres de tensio-actif Aerosol OT à 50% commercialisé par la société

10 Cyttec ;

2.20 litres de glycidyl éther (époxy) de référence GE 100 commercialisé par la société Raschig GmbH ;

4 kg de méthylènediphénylbis(hexahydroazepincarboxamide (diisocyanate bloqué) de référence Grilbond IL6 à 50% commercialisé par la société EMS-

15 PRIMID.

L'extrait sec de cette solution est d'environ 4.5%.

Le trempage des fibres a lieu dans la même machine que pour le pré-traitement A avec la même vitesse de défilement. Après trempage, les fibres sont séchées par exposition à une température de 180 °C pendant 30 secondes. On a
20 observé un emport sec de l'ordre de 1,5 %.

Pré-traitement C : Les fibres ont été trempées dans une solution de triéthoxy γ -aminosilane de référence AMEO 1100 commercialisé par la société Hüls, à 0,04 % environ. Le trempage des fibres a lieu dans la même machine que pour le pré-
25 traitement A avec la même vitesse de défilement. Après trempage, les fibres sont séchées par exposition à une température de 160 °C pendant 30 secondes. On a observé un emport sec de l'ordre de 0,03 %.

2/ Etape d'extrusion

30

Quatre matériaux élastomères thermoplastiques différents ont été employés pour réaliser l'étape d'enduction.

Extrusion A : Le matériau utilisé est un mélange polypropylène/terpolymère
35 d'éthylène; de propylène et d'un diène (EPDM), commercialisé sous la référence SANTOPRENE X8291 – 80TB, par la société Advanced Elastomer Systems

(AES). La température de la tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 225°C. La température de la filière, par laquelle passe le fil après extrusion est comprise entre 225 et 230°. Différents essais ont été réalisés en faisant varier la pression du matériau élastomère thermoplastique extrudé, et la tension appliquée sur le fil, ainsi que la vitesse de défilement.

Extrusion B : Le matériau utilisé est un polypropylène greffé avec un anhydride maléique à un taux supérieur à 1 %, et commercialisé sous la référence FUSABOND 353 D, par la société DUPONT. La température de la tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 200°C. La température de la filière, par laquelle passe le fil après extrusion est de 205°C. Différents essais ont été réalisés en faisant varier la pression du matériau élastomère thermoplastique extrudé, et la tension appliquée sur le fil, ainsi que la vitesse de défilement.

Extrusion C : Le matériau utilisé est un polypropylène greffé avec un anhydride maléique à un taux compris entre 0.5 et 1%, et commercialisé sous la référence EXXELOR PO 1020, par la société EXXON MOBIL CHEMICAL. La température de la tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 200°C. La température de la filière, par laquelle passe le fil après enduction est de 203°C. Différents essais ont été réalisés en faisant varier la pression du matériau élastomère thermoplastique extrudé, et la tension appliquée sur le fil, ainsi que la vitesse de défilement.

Extrusion D : Le matériau utilisé est un polypropylène greffé avec un anhydride maléique à un taux compris entre 0.25 et 0.5%, et commercialisé sous la référence EXXELOR PO 1015, par la société EXXON MOBIL CHEMICAL. La température de la tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 190°C. La température de la filière, par laquelle passe le fil après extrusion est de 191°C. Différents essais ont été réalisés en faisant varier la pression du matériau élastomère thermoplastique extrudé, et la tension appliquée sur le fil, ainsi que la vitesse de défilement.

Pour tous ces essais, la filière utilisée pour l'extrusion présente un diamètre de 0,5 mm.

Le tableau ci-après donne pour différents essais réalisés :

- le type de pré-activation réalisé,
- le type d'extrusion réalisé,

- la pression à laquelle est soumis le matériau élastomère thermoplastique dans la machine d'extrusion,
 - la tension mesurée sur le fil, en centiNewtons, en amont de la zone d'extrusion, et en aval,
- 5
- la vitesse du fil au niveau de la tête d'extrusion, en mètre par minute,
 - l'emport, en pourcentage, correspondant à l'étape d'extrusion,
 - une appréciation qualitative de la tenue de la gaine obtenue après extrusion,
 - une appréciation qualitative de l'aspect du fil ainsi obtenu.

10

N° d'essai	Pré-activation	Extrusion	Pression matière (bar)	Tension fil (cN)		Vitesse (m/min)	Emport (%)	Tenue de la gaine	Aspect
				amont	aval				
1	A	A	40	35	480	15	14.5	satisfaisante	Fil souple, rond
2	A	A	55	40	420	10	20.9	satisfaisante	Fil souple, rond
3	A	A	65	40	480	30	21.9	satisfaisante	Fil souple, rond
4	A	A	65	40-50	390	7	28.2	satisfaisante	Fil souple, rond
5	B	A	65	75	405	7	26.7	importante	Fil souple, rond
6	C	A	65	50	370	7	29.5	importante	Fil souple, rond
7	A	B	6	100	190	7	13.4	satisfaisante	Fil rond, bien gainé
8	B	B	6			7	14.9	importante	Fil rond, bien gainé
9	B	B	25	110	270	15	19.8	satisfaisante	Fil plat, filaments visibles
10	C	B	6	45	120	7	14.2	importante	Fil rond, bien gainé
11	C	B	25		200	15	21.2	satisfaisante	Fil plat, filaments visibles
12	A	C	10	150		7	14.5	satisfaisante	Fil rond, bien gainé
13	B	C	10		290	7	16.4	importante	Fil rond, bien gainé
14	C	C	10	117	250	7	15.8	importante	Fil rond, bien gainé
15	A	D	10	75	300	7	14.3	satisfaisante	Fil rond, bien gainé
16	B	D	10		300	7	15.7	importante	Fil rond, bien gainé
17	C	D	10		300	7	15.6	importante	Fil rond, bien gainé
18	C	D	65		550	30	24.5	satisfaisante	Fil plat, filaments visibles
19	B	B	10	140	620	30	16.9	satisfaisante	Fil rond bien formé
20	B	D	10	150	600	30	15.6	importante	Fil rond bien formé

Des mesures complémentaires ont été effectuées pour les deux essais portant les numéros 19 et 20.

Ainsi, le fil obtenu à l'essai numéro 19 présente un allongement à la rupture de 2,48 %, et un allongement, sous charge de 30 %, de 0,75 %. Sa charge de rupture est de 20,08 kg. Son diamètre est de 0,4 mm. L'emport sec est de 16,9 %, et son titre est de 331 tex.

Ainsi, le fil obtenu à l'essai numéro 20 présente un allongement à la rupture de 2,95 %, et un allongement, sous charge de 30 %, de 0,87 %. Sa charge de rupture est de 23,25 kg. Son diamètre est de 0,4 mm. Sa perte au feu de 17 %, et son titre est de 323 tex.

La qualité de l'adhérence du fil de renfort obtenu conformément à l'invention vis à vis du matériau élastomère thermoplastique de l'article à renforcer peut s'évaluer en mesurant l'effort nécessaire pour extraire le fil du matériau élastomère thermoplastique par traction à 23°C.

Les mesures dynamométriques obtenues pour extraire le fil de renfort de l'article en matériau élastomère thermoplastique donnent 60 Newtons pour l'essai n°19, et 75 Newtons pour l'essai n°20. Le même test a été effectué sur un échantillon témoin comprenant un fil standard de même longueur noyé dans une enveloppe en caoutchouc. L'effort nécessaire pour extraire le fil est alors de 45 à 50 Newtons.

25

Il ressort de ce qui précède que le procédé conformément à l'invention permet d'obtenir des éléments de renforts longitudinaux qui sont compatibles avec leur emploi dans des articles profilés à base d'élastomère thermoplastique. Il est ainsi possible de réaliser de tels articles profilés en alliant à la fois les qualités d'élasticité conférées par les propriétés du matériau élastomère, avec la résistance aux agressions, et la durabilité conférée par le caractère thermoplastique de ce matériau. L'emploi de ces renforts facilite les opérations d'extrusion, et bloque les effets de retrait lors de la baisse de température de ces articles.

30

REVENDICATIONS

- 5 1/ Procédé de fabrication d'un élément de renfort longitudinal à base de fibres de verre, destiné à être incorporé dans un article profilé à base d'élastomère thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux étapes successives, à savoir:
- 10 - une étape de pré-activation des fibres de verre, par trempage dans une solution contenant un mélange d'époxydes et de diisocyanates.
 - une étape d'extrusion des fibres pré-activées par un matériau thermoplastique, fonctionnalisé par un groupe réactif ayant une réactivité chimique avec les époxydes et/ou les diisocyanates.
- 15 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau thermoplastique utilisé pour l'étape d'extrusion est un élastomère thermoplastique.
- 3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que postérieurement à l'étape de pré-activation, il comporte une étape de séchage des fibres pré-activées.
- 20 4/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les diisocyanates utilisés lors de l'étape de pré-activation sont des diisocyanates bloqués.
- 5/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte, préalablement
25 à l'étape d'extrusion, une étape de déblocage des diisocyanates présents sur les fibres pré-activées.
- 6/ Procédé selon les revendications 3 et 5, caractérisé en ce que l'étape de déblocage a lieu simultanément avec l'étape de séchage
- 30 7/ Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau thermoplastique utilisé pour l'étape d'extrusion est fonctionnalisé par des groupes anhydrides maléiques.
- 35 8/ Renfort de fibre de verre susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

9/ Article profilé à base d'élastomère thermoplastique incorporant un renfort selon la revendication 8.

5 Déposant : **SOVOUTRI SOCIETE VOULTAINE DE TRANSFORMES
INDUSTRIELS**

Mandataire : **Cabinet LAURENT ET CHARRAS**

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 606806
FR 0111735

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 722 914 A (VETROTEX FRANCE SA) 24 juillet 1996 (1996-07-24) * page 4, ligne 43 - ligne 54; revendications * ---	1-9	C03C25/36 C03B37/02 B29B15/14 B60J10/00 B60J10/08
A	US 5 236 982 A (PIRET WILLY ET AL) 17 août 1993 (1993-08-17) * colonne 1, ligne 11 - ligne 22 * * colonne 5, ligne 50 - colonne 6, ligne 3; revendications * ---	1-9	
A	US 6 211 280 B1 (SCHELL PHILIP L) 3 avril 2001 (2001-04-03) * revendications * -----	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C03C C08J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		28 mai 2002	Van Bomme1, L
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111735 FA 606806**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28-05-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0722914	A	24-07-1996	FR	2729654 A1	26-07-1996
			BR	9600128 A	27-01-1998
			CA	2167452 A1	20-07-1996
			CN	1138014 A	18-12-1996
			CZ	9600187 A3	11-09-1996
			DE	69612516 D1	23-05-2001
			DE	69612516 T2	29-11-2001
			EP	0722914 A1	24-07-1996
			ES	2158253 T3	01-09-2001
			JP	8319373 A	03-12-1996
			SK	6496 A3	06-11-1996
			US	5759687 A	02-06-1998
			US 5236982	A	17-08-1993
DE	69306746 T2	12-06-1997			
EP	0603376 A1	29-06-1994			
ES	2098047 T3	16-04-1997			
HK	1008013 A1	30-04-1999			
JP	6511227 T	15-12-1994			
KR	254847 B1	01-05-2000			
WO	9401375 A1	20-01-1994			
US 6211280	B1	03-04-2001	US	5824413 A	20-10-1998