

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 786 191**

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

②1 N° d'enregistrement national : **98 14700**

⑤1 Int Cl⁷ : C 08 J 5/08, C 08 L 27/06, 27/00 // (C 08 L 27/00,
33:06)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.11.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.05.00 Bulletin 00/21.

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) : *ELF ATOCHEM SA Société anonyme*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : *RENOUARD PHILIPPE, DUPUY
CAROLE et JACQUEMET REGIS.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 **MATERIAU A BASE DE RESINE THERMOPLASTIQUE HALOGENEE, COMPRENANT DES FIBRES LONGUES
SES PROCEDES DE FABRICATION ET SES APPLICATIONS.**

⑤7 La présente invention concerne un matériau, à base
de résine thermoplastique halogénée, comprenant des fi-
bres longues caractérisé en ce qu'au moins une fibre longue
est en contact intime avec un polymère à base de (méth)
acrylate d'alkyle. Elle a également pour objet les procédés
de fabrication et les applications dudit matériau.

FR 2 786 191 - A1



**MATERIAU A BASE DE RESINE THERMOPLASTIQUE HALOGENEE,
COMPRENANT DES FIBRES LONGUES, SES PROCEDES DE
FABRICATION ET SES APPLICATIONS.**

5

La présente invention concerne un matériau, à base de résine thermoplastique halogénée, comprenant des fibres longues, ses procédés de fabrication et ses applications.

L'incorporation des fibres minérales pour renforcer et améliorer les propriétés mécaniques des objets moulés, à base d'un polymère thermoplastique, est connue.

Ainsi, pour produire des structures thermoformables ayant un module de flexion qui approche les niveaux théoriquement possibles, le document EP 56703 enseigne de mouiller les filaments de renforcement, alignés parallèlement, avec un polymère thermoplastique fondu.

Le document FR 2579133 divulgue un matériau composite polymère thermoplastique renforcé de fibres dans lequel, la liaison intime entre le polymère et les fibres est assurée par un second polymère thermoplastique, compatible avec le premier, favorisant le mouillage des fibres. Il nous enseigne que ce matériau composite conduit à des objets possédant des propriétés mécaniques améliorées du fait de l'interposition, entre le polymère thermoplastique standard et les fibres, d'un second polymère thermoplastique favorisant le mouillage.

Par ailleurs, un procédé de fabrication de matériaux thermoplastiques renforcés de fibres longues, consistant à imprégner chaque fibre d'un polymère thermoplastique de mouillage avant de gainer les fibres par un polymère thermoplastique compatible avec le thermoplastique de mouillage, a été décrit dans le brevet français FR 2630967.

Lorsqu'on incorpore des fibres de verre pour renforcer et améliorer les propriétés des objets, à base de résine de chlorure de vinyle, on constate que l'accroissement de la rigidité de ces objets est souvent accompagné d'une dégradation de leur résistance au choc.

Etant donné la viscosité élevée d'une résine de chlorure de vinyle, on rencontre, lors de la mise en oeuvre du procédé de renforcement, des problèmes qui lui sont spécifiques, que l'enseignement de l'état de la technique précité sur les matériaux thermoplastiques renforcés ne permet pas de résoudre.

Ainsi, d'une part le mouillage des fibres de verre avec une résine de chlorure de vinyle est insatisfaisant et d'autre part, lors du malaxage les fibres de verre sont soumises à des contraintes importantes et donc sont souvent brisées et se retrouvent finalement avec une longueur réduite.

5 Par conséquent, il est pratiquement impossible d'obtenir une dispersion uniforme des fibres longues dans un matériau à base de résine de chlorure de vinyle.

De surcroît, une mauvaise dispersion des fibres de verre dans un matériau à base de résine de chlorure de vinyle se traduit en général par
10 des défauts d'aspect de surface des objets, dérivant d'un tel matériau.

Les problèmes spécifiques aux matériaux à base de résine de chlorure de vinyle ont été divulgués dans le document EP 773 259. Ce document propose de résoudre ces problèmes, et enseigne, par son exemple 10, de préparer dans un premier temps des fibres de verre
15 revêtues d'un copolymère greffé (G1), constitué de 27 % en poids de motifs acrylonitrile, 68 % en poids de motifs styrène et 5 % en poids de motifs de méthacrylate de glycidyle, en imprégnant des fibres de verre de 3 mm de longueur et 13 μm de diamètre, dans une solution homogène comprenant de l'acrylonitrile, du styrène, du méthacrylate de glycidyle et
20 du peroxyde de benzoyle, ensuite en ajoutant de l'eau dans la solution et enfin, en portant l'ensemble à une température de polymérisation de 80°C pendant 5 heures. Après la polymérisation, les fibres de verre revêtues sont lavées à l'eau, puis séchées à 60°C pour donner un matériau (G1) contenant 80 % en poids de fibres de verre.

25 Dans un deuxième temps, un copolymère (e3) est préparé en portant, sous azote à 170°C pendant 2 heures, un milieu réactionnel constitué de polypropylène, d'un antioxydant, du peroxyde de dicumyle et du méthacrylate de méthyle. Après la polymérisation, le copolymère est lavé à l'acétone, puis séché pour donner un copolymère bloc (e3)
30 constitué de 70 % en poids d'un bloc de polypropylène et 30 % en poids d'un bloc de polyméthacrylate de méthyle.

Enfin, dans un troisième temps, 35 parties en poids du matériau (G1), 5 parties en poids de copolymère bloc (e3), 100 parties en poids d'une résine de chlorure de vinyle (A), 3 parties en poids d'un mercaptide
35 de dibutyle étain et 0,5 partie en poids d'acide stéarique sont mélangés, puis le mélange est extrudé pour donner une plaque de 3 mm d'épaisseur et 30 mm de largeur.

Si la solution proposée dans le document EP 773 259 permet d'obtenir des objets à base de résine de chlorure de vinyle, possédant de bonnes mécaniques et présentant un état de surface correct, elle a néanmoins l'inconvénient d'être complexe et onéreuse.

5 La présente invention vise un matériau original à base de résine thermoplastique halogénée, comprenant des fibres longues, apte à donner des objets présentant à la fois une bonne résistance au choc, une rigidité suffisante et un état de surface correct.

10 Ce matériau est caractérisé en ce qu'au moins une fibre longue est en contact intime avec un polymère ou un mélange de polymère(s) à base de (méth)acrylate d'alkyle.

L'invention a plus particulièrement pour objet un matériau à base de résine thermoplastique halogénée, comprenant des fibres longues, caractérisé en ce que chaque fibre longue est en contact intime avec un
15 polymère ou un mélange de polymère(s) à base de (méth)acrylate d'alkyle.

De préférence, le matériau à base de résine thermoplastique halogénée comprend des fibres longues en contact intime avec un polymère ou un mélange de polymère(s) à base de (méth)acrylate d'alkyle et alignées quasi-parallèlement.

20 Le matériau, selon l'invention, est avantageusement sous forme de granulés.

La section transversale de ces granulés est, de préférence, constituée d'un coeur formé de fibres longues en contact intime avec le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle et d'une couche externe à
25 base de polymère thermoplastique halogéné. De plus, la longueur de ces granulés correspond à celle des fibres, et est, de préférence, supérieure à 3 mm.

Comme polymère thermoplastique halogéné, on peut citer notamment les polymères à base de chlorure ou de fluorure de vinyle, les
30 polymères à base de fluorure de vinylidène, le polytetrafluoroéthylène, le polyfluoroalkyl vinyl éther, le polyhexafluoropropylène et le polychlorotrifluoroéthylène. Les polymères à base de chlorure de vinyle et ceux à base de fluorure de vinylidène sont préférés.

Dans ce qui précède et ce qui suit :

35 - On entend par fibres longues, des fibres dont la longueur est généralement supérieure à 1 mm, avantageusement supérieure à 3 mm, et de préférence comprise entre 4 et 100 mm.

- On entend par polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle, les homos et copolymères, ces derniers contenant au moins 70 % et de préférence au moins 90 %, en poids de méthacrylate et/ou acrylate d'alkyle et au moins un autre monomère choisi notamment parmi les oléfines, les acides insaturés polycarboxyliques tels que maléique, fumarique, itaconique, ainsi que leurs esters aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, leurs amides, leurs nitriles, les amides et nitriles d'acide insaturé carboxylique tel que acide acrylique ou méthacrylique, les esters vinyliques des acides mono- et poly- carboxylique, tels que acétate, propionate, benzoate de vinyle.

- Par polymères à base de chlorure de vinyle, on entend les homo- et copolymères, ces derniers contenant au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle et au moins un monomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle. Les monomères copolymérisables sont ceux généralement employés dans les techniques classiques de copolymérisation du chlorure de vinyle. On peut citer les esters vinyliques des acides mono- et poly-carboxyliques, tel que acétate, propionate, benzoate de vinyle ; les acides insaturés mono- et poly-carboxylique, tels que acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, ainsi que leurs esters aliphatiques, cyclo-aliphatiques, aromatiques, leurs amides, leurs nitriles ; les halogénures de vinyle, de vinylidène ; les alkylvinyl-éthers ; les oléfines.

Parmi les polymères à base de chlorure de vinyle, les homopolymères de chlorure de vinyle sont préférés.

Les polymères à base de chlorure de vinyle peuvent être préparés par des méthodes connues telles que la polymérisation en émulsion, en suspension ou microsuspension et en masse.

Comme polymères à base de fluorure de vinylidène on peut notamment citer les homo- et copolymères de fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3), le tetrafluoroéthylène (TFE) ; les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3), les copolymères, et en particulier les terpolymères, associant les restes des motifs CTFE, TFE, HFP et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3. La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères à base de fluorure de vinylidène est comprise entre 10 000 et 1 000 000, et de préférence entre 100 000 et 600 000.

Les homo et copolymères de (méth)acrylate d'alkyle préférés sont ceux portant au plus quatre atomes de carbone dans le groupement alkyle. A titre d'exemple, on peut citer le polyacrylate de méthyle, le polyacrylate d'éthyle, le polyméthacrylate de méthyle, le polyméthacrylate d'éthyle, le copolymère de méthacrylate de méthyle et de n-butyle, le copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle. On utilise avantagement le polyméthacrylate d'éthyle, le copolymère de méthacrylate de méthyle et de n-butyle, le copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle.

10 Les masses moléculaires moyennes en poids du polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle sont généralement comprises entre 1 000 et 100 000 et de préférence comprises entre 10 000 et 80 000. Des masses moléculaires moyennes voisines de 40 000 conviennent tout particulièrement.

15 Le matériau, selon la présente invention, est en général constitué de 10 à 60 % en poids de fibres longues, 3 à 20 % en poids de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle et 87 à 20 % de polymère thermoplastique halogéné.

Les fibres longues représentent environ 55 à 75 % en poids de l'ensemble constitué de fibres longues en contact intime avec le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle.

Les fibres longues servant à renforcer le matériau à base de résine thermoplastique halogénée sont connues. Elles sont organiques ou minérales et peuvent être continues. Les fibres continues sont préférées et à titre d'exemple, on peut citer les rovings de fibres de verre, de silice, de carbone ou encore d'aramide. Les fibres longues peuvent également être ensimées.

Les procédés de fabrication du matériau, selon l'invention présentent l'avantage d'être simples et peu onéreux. Ainsi, une première 30 voie consiste à mouiller les fibres longues, avec le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle à l'état fondu, puis à mélanger le polymère thermoplastique halogénée avec les fibres imprégnées et éventuellement avec des additifs tels que les stabilisants thermiques, les antioxydants et les charges minérales. Le mouillage de fibres longues peut également être 35 effectué avec une émulsion de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle.

Lorsqu'on utilise des rovings de fibres, on préfère les mouiller en les faisant passer en continu dans un récipient contenant le polymère à base

de (méth)acrylate d'alkyle à l'état fondu. Après le mouillage, on coupe, les rovings et les mélange avec le polymère thermoplastique halogénée, et éventuellement avec des additifs tels que les stabilisants thermiques, les antioxydants et les charges minérales.

5 Une deuxième voie d'obtention du matériau de l'invention consiste à imprégner intimement les rovings d'un polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle, avant de les gainer par un polymère thermoplastique halogéné. De préférence, préalablement à leur imprégnation par le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle, les
10 rovings sont épanouis. Ce procédé peut être mis en oeuvre dans l'installation schématisée par la Figure 1 du document FR 2 630967.

Ainsi, dans cette configuration, l'imprégnation intime de chaque fibre consiste à imprégner des rovings par un ou plusieurs polymère(s) à base de (méth)acrylate d'alkyle dans une filière à alimentation en tête
15 d'équerre. Les rovings imprégnés sont ensuite repris en sortie de filière d'imprégnation dans une seconde filière également à alimentation en tête d'équerre où ils sont gainés par un polymère thermoplastique halogéné.

Les rovings, préalablement à leur passage dans la filière d'imprégnation, sont épanouis de façon à étaler sensiblement côte à côte
20 chacune des fibres de roving. Les rovings se trouvent dans ce cas sous forme de nappe ou de ruban constitué d'une succession de fibres individuelles continues parallèles. Pour réaliser cet alignement des fibres en épanouissant le roving, on introduit les rovings dans la filière d'imprégnation alimentée en polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle
25 fondu après les avoir fait passer dans au moins une chicane d'une zone d'embarrage qui, forçant le roving, provoque l'étalement des fibres le constituant. La nappe ou le ruban ainsi formé est ensuite imprégné de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle, et tiré dans un nouveau système d'embarrage formé de chicanes sensiblement parallèles à la ou
30 les premières. Dans ce système, la nappe ou le ruban imprégné de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle passe dans au moins deux chicanes opposées et parallèles l'une par rapport à l'autre. Dans ces conditions, l'ensemble des fibres imprégnées de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle est, dans la première chicane, écrasé sur une de
35 ses faces forçant la résine à s'infiltrer à l'état fondu entre les fibres pour passer vers la face opposée. L'effet inverse se produit quand l'ensemble des fibres imprégnées entre en contact avec la chicane opposée. Ce système d'embarrage avant et après le contact avec le polymère à base

de (méth)acrylate d'alkyle permet l'imprégnation individuelle des fibres avec le minimum de polymère. Les fibres imprégnées passent enfin dans une zone de conformation permettant de réaliser des rubans ou des joncs. Ainsi, la première étape du second procédé de l'invention comprend
5 l'épanouissement, l'imprégnation et la conformation des rovings.

En sortie de filière, les fibres imprégnées de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle sont dans la deuxième étape gainées par la résine thermoplastique halogénée à renforcer. Pour ce faire, les fibres continues imprégnées de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle à une
10 température de préférence supérieure d'environ 40°C à celle de fusion dudit polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle passent dans une filière en tête d'équerre classique, telle qu'utilisée pour le revêtement de fil ou de câble. Cette filière est alimentée en résine thermoplastique halogénée destinée à être renforcée de fibres, et éventuellement en additifs tels que
15 les stabilisants thermiques, les antioxydants et les charges minérales, et se situe sensiblement dans l'alignement de la zone de conformation de la première filière. En sortie de filière, les rubans ou joncs sont granulés à une longueur déterminée, qui d'après le procédé peut être choisie arbitrairement. Ces granulés à fibres longues, c'est-à-dire dont la longueur
20 des fibres correspond à celle du granulé, sont particulièrement adaptés à l'injection, la compression et l'extrusion-transfert.

Lorsque les fibres continues imprégnées de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle sortent de la filière d'imprégnation, le polymère d'imprégnation se trouve encore à l'état fondu. Elles se refroidissent de
25 préférence au contact de l'air ambiant avant de pénétrer dans la seconde filière alimentée en résine de gainage. Avant de pénétrer dans cette filière, les fibres continues imprégnées de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle sont en général à une température comprise entre 40 et 80°C.

La distance entre la filière d'imprégnation des fibres imprégnées de
30 polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle et la filière de gainage dépend des caractéristiques thermiques du polymère d'imprégnation. Cette distance dépend également de la vitesse de tirage des joncs. Cette distance doit de préférence être la plus réduite possible et de façon pratique se trouve habituellement comprise entre 0,1 et 4 mètres.

35 La présente invention concerne également, des objets moulés obtenus notamment par compression, injection, injection-compression, extrusion ou extrusion-transfert du matériau, à base d'un polymère thermoplastique halogéné, comprenant des fibres longues. Comme objets

moulés, on peut citer les coffrets électriques, les raccords de tube, les gouttières, les profilés de fenêtre, les profilés pour structures de bâtiment et les panneaux pour revêtement mural.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la
5 limiter.

Sauf indication contraire, la viscosité inhérente est définie comme celle d'une solution de 0,25 g de polymère dans 50 cm³ de dichlorométhane, à 20°C, mesuré à l'aide d'un viscosimètre Cannon-Fenke n° 50.

10 Le Melt Flow Index (MFI) est mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg.

EXEMPLE 1

On alimente la filière d'imprégnation maintenue à 270°C en
15 polyméthacrylate d'éthyle de viscosité inhérente 0,21 (Elvacite 2043) provenant d'une extrudeuse monovis en équerre. La filière d'imprégnation utilisée est du même type que celle de la Figure 1 de FR 2630967 et comporte les zones suivantes :

- * Zone 1 d'embarrage :
20 - longueur : 70 mm,
- largeur : 145 mm,
- entrefer : 5 mm,
- entrée évasée et une chicane au dôme de 10 mm de hauteur ;
- * Zone 2 de filière d'imprégnation :
25 - longueur : 125 mm,
- largeur : 100 mm,
- 6 canaux d'alimentation de section rectangulaire 20 x 5 mm ;
- entrefer en sortie de zone : 5 mm ;
- * Zone 3 d'embarrage :
30 - longueur : 200 mm,
- largeur : 100 mm,
- embarrage sinusoïdal à 7 crêtes,
- amplitude inter-crêtes : 25 mm
- entrefer : 3 mm ;
- 35 * Zone 3 bis de trempage (identique à la zone 4) :
- longueur : 500 mm,
- largeur : 145 mm ;
- * Zone 4 de conformation :

* Zone 4 de conformation :

- filière à 6 trous de 1,8 à 2 mm de diamètre
- longueur : 175 mm,
- largeur : 100 mm.

5 On fait passer dans la filière d'imprégnation 6 rovings de verre E, 2400 tex.

Le débit de polyméthacrylate d'éthyle est d'environ 13 kg/h. On tire à la vitesse de 15 m/min, des joncs possédant un taux massique de verre d'environ 55 %, par des orifices de 2 mm de diamètre.

10 Ces joncs passent ensuite dans une filière de gainage placée à 20 cm de la filière d'imprégnation.

Cette seconde filière, sensiblement dans l'alignement de la première, est maintenue à la température de 210°C. Elle est montée en équerre sur une extrudeuse monovis maintenue à la température moyenne de 180°C et alimentée par un homopolymère de chlorure de vinyle de Kwert 50 préparé par la polymérisation en suspension. Des orifices de 5,4 mm de diamètre de cette filière sont tirés des joncs, ayant un taux massique en fibres de verre d'environ 24 %, qui sont ensuite refroidis et granulés à la longueur de 12 mm.

20 Des essais de flexion trois points (norme ISO 178) et de choc Charpy (norme ISO 179) sont réalisés sur des éprouvettes 80 mm x 10 mm x 4 mm, moulées par injection des granulés.

Des essais de choc multiaxial (norme ISO 6603-2 : 89) sont réalisés à une vitesse de 4,3 m/s sur des plaques 100 mm x 100 mm x 4 mm, moulées par injection des granulés.

L'imprégnation des fibres est évaluée qualitativement par l'aspect des granulés. Une mauvaise imprégnation donne lieu à une mauvaise découpe des granulés avec des fibres non solidaires au polymère d'imprégnation, et certaines dépassent des granulés (phénomène appelé "moustache"). On observe également des défauts d'aspect de surface des matériaux obtenus par injection de ces granulés.

Les résultats des essais et la qualité d'imprégnation sont reportés dans le Tableau 1.

35 **EXEMPLE 2** (non conforme à l'invention)

On opère comme à l'exemple 1 sauf que la filière d'imprégnation n'est pas alimentée.

EXEMPLE 3

On reprend l'exemple 1 à ceci près que l'extrudeuse en équerre de la filière d'imprégnation est maintenue à 290°C et alimentée en copolymère de méthacrylate de méthyle (40 % en poids) et méthacrylate de n-butyle (60 % en poids), de viscosité inhérente 0,21 (ELVACITE 2614).

EXEMPLE 4

On reprend l'exemple 1 à ceci près que l'extrudeuse en équerre de la filière d'imprégnation est alimentée en copolymère de méthacrylate de méthyle (50 % en poids) et d'acrylate d'éthyle (50 % en poids) (NEOCRIL B 722).

La masse moléculaire moyenne en poids du copolymère est voisine de 55 000.

EXEMPLE 5 (non conforme à l'invention)

On opère comme à l'exemple 1 sauf que l'extrudeuse en équerre de la filière d'imprégnation est alimentée en un copolymère d'éthylène (28 % en poids) et d'acétate de vinyle (72 % en poids), ayant un Melt Flow Index (MFI) de 800.

L'imprégnation est très mauvaise, le copolymère formant une "gangue caoutchoutique" autour des fibres sans les imprégner à cœur.

EXEMPLE 6 (non conforme à l'invention)

On opère comme à l'exemple 1 sauf que l'extrudeuse en équerre de la filière d'imprégnation est maintenue à 300°C et alimentée en un terpolymère d'éthylène (90,6 % en poids), d'acrylate d'éthyle (6,5 % en poids) et d'anhydride maléique (2,9 % en poids). Ce terpolymère présente un MFI de 200.

L'imprégnation est très mauvaise, et on observe le même phénomène que l'exemple précédent.

EXEMPLE		1	2*	3	4
Taux verre	%	24	24	24	23
Module flexion	MPa	6 900	6 700	7 000	6 700
σ rupture	MPa	147	138	141	107
Charpy entaillé	kJ/m ²	9	4	8	5
Choc multiaxial	E à F max (J)	10	6	7	6
	E tot (J)	23	20	23	23
Aspect	Granulés	Bon	Mauvais, nombreuses fibres libres	Bon	Bon
	Plaques injectées	Bon	Mauvais, nombreux paquets de fibres en surface	Bon	Bon

* Exemple comparatif

TABEAU 1

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Matériau à base de résine thermoplastique halogénée, comprenant des fibres longues caractérisé en ce qu'au moins une fibre longue est en contact intime avec un polymère ou un mélange de polymère(s) à base de (méth)acrylate d'alkyle.
- 10 **2.** Matériau suivant la revendication 1 caractérisé en ce que chaque fibre longue est en contact intime avec un polymère ou un mélange de polymère(s) à base de (méth)acrylate d'alkyle.
- 15 **3.** Matériau suivant la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les fibres longues sont alignées quasi-parallèlement.
- 4.** Matériau suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le matériau est sous forme granulé.
- 20 **5.** Granulé suivant la revendication 4 caractérisé par une section transversale, constituée d'un coeur formé de fibres longues en contact intime avec le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle et d'une couche externe à base de polymère thermoplastique halogéné.
- 25 **6.** Matériau ou granulé suivant l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle porte au plus quatre atomes de carbone dans le groupement alkyle.
- 30 **7.** Matériau ou granulé suivant l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le polymère thermoplastique halogéné est le polychlorure de vinyle.
- 35 **8.** Procédé d'obtention d'un matériau suivant l'une des revendications 1 à 3, 6 et 7 caractérisé en ce qu'il consiste à mouiller les fibres longues avec une émulsion de polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle ou le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle à l'état fondu, puis à mélanger le polymère thermoplastique halogéné avec les fibres imprégnées et avec
40 éventuellement des additifs.

- 5 **9.** Procédé d'obtention d'un matériau suivant l'une des revendications 1 à 3, 6 et 7 caractérisé en ce qu'il consiste à mouiller les rovings de fibres en les faisant passer en continu dans le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle à l'état fondu, puis à couper les rovings ainsi imprégnés et à mélanger les rovings coupés avec le polymère thermoplastique halogéné et éventuellement des additifs.
- 10 **10.** Procédé d'obtention d'un matériau ou granulé suivant l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il consiste à imprégner des rovings par un polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle avant de gainer les fibres par un polymère thermoplastique halogéné, contenant éventuellement des additifs.
- 15 **11.** Procédé suivant la revendication 10 caractérisé en ce que, préalablement à l'imprégnation des rovings par le polymère à base de (méth)acrylate d'alkyle, les rovings sont épanouis.
- 20 **12.** Objets susceptibles d'être obtenus par moulage du matériau ou des granulés suivant l'une des revendications 1 à 7.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 565781
FR 9814700

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP 0 773 259 A (ASAHI FIBREGLASS CO ;ASAHI GLASS CO LTD (JP)) 14 mai 1997 (1997-05-14) * page 4, ligne 29 - ligne 31 * * revendications 1,3 *	1,2
A	US 4 581 392 A (ARMSTRONG GORDON P ET AL) 8 avril 1986 (1986-04-08) * colonne 1, ligne 42 - ligne 46 * * revendications 1,10 *	1-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 juillet 1999		Siemens, T
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)