



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005057A3

NUMERO DE DEPOT : 09200208

Classif. Internat. : C08J

Date de délivrance le : 06 Avril 1993

## Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Mars 1992 à 14H40 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : RUTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT  
Mainzer Landstrasse 217, D-6000 FRANKFURT/MAIN 1 (REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS S.A., Rue de Livourne 7 -  
B 1050 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE RECYCLAGE POUR DES MATIERES PLASTIQUES  
THERMODURCISSEABLES NON RENFORCEES PAR DES FIBRES.

INVENTEUR(S) : Braun Ulrich, Pillingser Höhe 24, D-5860 Iserlohn-Letmathe  
(DE); Mühlhauser Sigrid, Hagener Str. 17, D-5860 Iserlohn-Letmathe (DE)

PRIORITE(S) 21.03.91 DE DEA 4109272 20.12.91 DE DEA 4142251

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 06 Avril 1993  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur

PROCEDE DE RECYCLAGE POUR DES MATIERES PLASTIQUES  
THERMODURCISSABLES NON RENFORCEES PAR DES FIBRES

L'invention concerne un nouveau procédé par lequel des matières plastiques thermodurcissables non  
5 renforcées par des fibres peuvent à nouveau être transformées en des matières à mouler thermodurcissables ou être à nouveau moulées en de nouveaux articles en matière plastique par le procédé d'injection ou par le procédé de moulage par compression.

10 Lors de la transformation des matières plastiques, il se forme environ 10 à 15% de déchets dont le rejet devient de plus en plus difficile et coûteux du fait que les capacités des décharges diminuent et que la combustion des matières plastiques en vue de la récupération d'énergie calorifique se heurte à une résistance  
15 toujours croissante. De plus, les fabricants de ces matières plastiques sont tombés sous le coup du projet de loi d'août 1990 selon lequel l'industrie automobile devra s'engager à reprendre les vieilles voitures et les pièces  
20 non récupérables devront à l'avenir être traitées sous forme de déchets à part.

- 2 -

Alors que les matériaux tels que le verre, le métal, le papier et les matières plastiques thermoplastiques sont considérés comme réutilisables, les thermodurcissables ont en principe la réputation de ne pas être recyclables.

Des études scientifiques et essais de l'industrie des matières plastiques ont montré entre temps qu'une revalorisation technique des matières plastiques thermodurcissables renforcées par des fibres était possible en ce sens que des articles moulés usagés appropriés ou des déchets sont broyés en des particules d'une grosseur d'environ 0,5 à 3 mm et mélangés à raison de 30 à 40% en poids avec une résine de polyester insaturée et du styrène en tant que diluant réactif, ainsi qu'avec du carbonate de calcium ou de la craie en formant une matière à mouler à partir de laquelle on peut à nouveau élaborer des produits moulés en matière plastique. Vu la grosseur des particules, l'effet renforcateur des fibres de verre contenues dans les particules se maintient à un degré limité, mais en raison de leurs propriétés rhéologiques, les matières à mouler obtenues de cette manière ne peuvent être moulées en de nouveaux articles que par compression.

De plus, les caractéristiques mécaniques de ces matières plastiques contenant des charges de recyclage se situent nettement plus bas, comparativement à des matières à mouler classiques. Les matières à mouler par compression chargées exclusivement de produits de recyclage possèdent une faible résistance à la flexion et sont extrêmement cassantes. On peut en effet améliorer les propriétés mécaniques en incorporant en outre par malaxage des fibres de verre dans les matières à mouler, mais ceci conduit, lors du durcissement, à une surface légèrement ondulée.

Les déchets produits lors de la transformation de matières plastiques thermodurcissables non renforcées par des fibres sont en partie broyés et réutilisés

- 3 -

comme matière de charge. Etant donné toutefois que la quantité à recycler de cette manière est limitée jusqu'ici à environ 15% en poids dans la matière à mouler, il ne se présente pas la possibilité d'un retraitement de pièces thermodurcissables recyclées après achèvement de son cycle de vie et d'un recyclage dans ce qui est appelé circuit de matière plastique.

Il se pose par conséquent le problème de mettre à la disposition un nouveau procédé qui permet de produire des matières à mouler thermodurcissables avec une fraction principale constituée par une matière plastique thermodurcissable recyclée, lesquelles matières peuvent être transformées aussi bien par le procédé d'injection que par compression en des pièces moulées possédant des propriétés électriques et mécaniques égales ou meilleures que celles qui ont été produites à partir d'une matière fraîche.

La solution du problème est apportée par un procédé de recyclage selon les revendications 1 à 9, par lequel on obtient des granulés selon la revendication 10 ainsi que des matières à mouler selon la revendication 12 qui peuvent être moulées en des objets par compression ou par injection, ainsi qu'il est revendiqué sous 11 et 13.

Après broyage en de petites particules, les pièces moulées thermodurcissables non renforcées par des fibres ne peuvent pas être réutilisées comme matières de renfort mais uniquement comme matières de charge.

Si, à présent, on prépare, par broyage des déchets de transformation thermodurcissables formés ou des pièces moulées à recycler, des granulés d'une granulométrie inférieure à 0,2 mm, ceux-ci peuvent être transformés par mélange avec une résine phénolique, un durcisseur et, le cas échéant avec des additifs de transformation additionnels en un mélange qui peut être homogénéisé sous l'effet de forces de cisaillement élevées et transformé en une matière à mouler. Cette dernière opération peut être effectuée par exemple par laminage, malaxage ou ex-

trusion. Les produits préparés à partir de ces matières assurent, après moulage et durcissement, une liaison meilleure entre la résine ajoutée, les matières de charge et de renfort éventuellement ajoutées ainsi que le matériau thermodurcissable recyclé, que ce qui est imputable à l'ajout de résines. Les pièces moulées ainsi produites possèdent une surface lisse et des propriétés mécaniques, thermiques et électriques qui correspondent à celles des pièces moulées produites selon des méthodes conventionnelles.

Pour le recyclage selon l'invention, conviennent des produits moulés à base de résines phénoliques, de résines de mélamine, de résines d'urée et de résines de polyesters insaturées.

Pour la réalisation du procédé, les pièces moulées thermodurcissables et matériaux à régénérer sont broyés de façon connue en soi en des granulés fins d'une granulométrie inférieure à 0,2 mm.

40 à 60% en poids d'un matériau de recyclage à base de matière plastique broyé de ce type sont ensuite intimement mélangés avec 25 à 35% en poids d'une résine phénolique de faible viscosité, notamment d'une novolaque phénolique de faible viscosité ayant une viscosité de 200 à 600 mPa.s à 175°C, 4 à 6% en poids d'un durcisseur, de préférence de l'hexaméthylènetétramine, ainsi qu'éventuellement avec 0,5 à 1,2% en poids d'un lubrifiant et d'un agent de démoulage, 4 à 6% en poids de charge et 0 à 20% en poids de fibres de verre coupées.

Des résines servant habituellement à la préparation de produits à mouler sont utilisables en tant que résines phénoliques. Celles-ci peuvent être des résines du phénol ou de ses dérivés avec du formaldéhyde, condensées aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide, ou également des résines obtenues par co-condensation de formaldéhyde, d'urée et de phénols. On utilise de préférence des résines phénoliques de bas poids moléculaire avec des viscosités entre 100 et 1500 mPa.s à 175°C. On obtient

des matières à mouler douées de propriétés particulièrement bonnes en utilisant des novolaques phénoliques avec une viscosité de 200 à 600 mPa.s à 175°C.

En tant que lubrifiants et agents de démoulage, on ajoute de préférence un stéarate de Me (Me = Al, Ca, Mg, Li, Zn) en une quantité de 0,1 à 0,8% en poids et une cire, également en une quantité de 0,1 à 0,8% en poids, notamment de la cire d'amide, de la cire d'ester, de la cire de montan ou de la cire de paraffine. De la craie est avantageusement incorporée comme charge pour améliorer le comportement au laminage de la matière à mouler thermodurcissable.

Après le mélangeage des matières premières, le mélange obtenu est homogénéisé à une température de 100 à 130°C sous l'effet de forces de cisaillement élevées et aggloméré. Ceci peut s'opérer par chargement du mélange sur des cylindres chauffés. Après une durée de laminage d'environ 2 à 4 min., il s'est formé une pellicule de laminage cohérente qui peut être détachée et rebroyée après refroidissement en des granulés d'une granulométrie inférieure à 2 mm.

Toutefois, le mélange brut peut tout aussi bien être homogénéisé dans une extrudeuse chauffante ou dans un malaxeur.

Les granulés issus du rebroyage possèdent en tant que matière à mouler thermodurcissable un réglage d'écoulement plastique moyen à mou et peuvent être transformés sans problème par le procédé d'injection. Avant l'injection, environ 0,2% en poids d'un stéarate de Me peut en outre être facultativement incorporé par mélange aux granulés.

Au cas où la matière à mouler est destinée à la fabrication de pièces moulées par compression, le matériau de recyclage peut être mélangé avec une résine phénolique de viscosité plus élevée ayant une viscosité de 600 à 1000 mPa.s à 175°C. On peut cependant ajouter également à la matière à mouler décrite plus haut un accélérateur

- 6 -

de durcissement, tel que par ex. de l'oxyde de magnésium, en une quantité de 0,5 à 2% en poids.

A partir des matières à mouler résultantes, on peut réaliser des pièces en plastique qui possèdent  
5 sensiblement la même densité et les mêmes propriétés mécaniques que des pièces correspondantes obtenues à partir de matières premières fraîches.

De plus, les pièces moulées élaborées selon le procédé conforme à l'invention possèdent une absorption  
10 tion d'eau très faible et de bonnes propriétés thermiques.

Pour améliorer les résistances au choc et à la flexion, on peut ajouter à la matière à mouler thermodurcissable jusqu'à 20% en poids de fibres de verre coupées ayant une longueur de fibre jusqu'à 4,5 mm.

15 Les exemples suivants visent à expliquer l'invention, sans toutefois la limiter à ceux-ci.

#### Exemples

##### Exemple 1

Dans un fût en acier inoxydable, on mélange intimement pendant 20 min. sur un appareil Rhönräd 30 kg  
20 d'une novolaque phénolique standard (Bakelite® 1940) ayant une viscosité dynamique de 300 mPa.s à 175°C, avec 150 g de stéarate de Ca, 140 g de cire de montan et 500 g de cire d'amide, 4,7 kg de craie, 4,5 kg d'héxaméthylène-  
25 tétramine et 60 kg d'un matériau de recyclage thermodurcissable finement broyé (granulométrie inférieure à 0,2 mm) provenant de la fabrication de pièces moulées à partir de matières à mouler à base de résine phénolique renforcées à la farine de bois (type 31 selon DIN 7708).

30 Le mélange brut thermodurcissable obtenu est chargé sur des cylindres chauffés entre 100 et 130°C, puis est aggloméré et homogénéisé pendant une durée de laminage d'environ 2,5 min. en une pellicule de laminage cohérente.

35 La pellicule de laminage résultante est détachée et broyée, après refroidissement, à l'aide d'un broyeur à disque denté en des granules d'une granulomé-

trie d'environ 2 mm.

Les granulés obtenus sont mélangés avec 0,2% en poids de stéarate de Ca et moulés par compression en des éprouvettes et durcis (DIN 53470) après préplastification dans la vis d'extrudeuse.

Lors de l'essai technique du matériau, ces éprouvettes présentaient les propriétés suivantes :

|    |                                                            |                          |                   |
|----|------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|
|    | Résistance à la flexion selon DIN 53452                    | 100                      | N/mm <sup>2</sup> |
|    | Résistance aux chocs selon DIN 53453                       | 8                        | kJ/m <sup>2</sup> |
| 10 | Résistance aux chocs avec entaille selon DIN 53453         | 1,8                      | kJ/m <sup>2</sup> |
|    | Résistance superficielle selon DIN 53482                   | $\geq 10^{10} < 10^{11}$ | Ohms              |
|    | Température de déformation à chaud selon Martens DIN 53458 | 140                      | °C                |
|    | Absorption d'eau selon DIN 53495                           | 50                       | mg                |

#### 15 Exemple 2

Dans un fût en acier inoxydable, on mélange intimement pendant 20 min. une novolaque phénolique standard (Bakelite® 1940) ayant une viscosité dynamique de 300 mPa.s à 175°C avec 150 g de stéarate de Ca, 140 g de cire de montan et 500 g de cire d'amide, 4,7 kg de craie, 4,5 kg d'hexaméthylènetétramine, 45 kg d'un matériau de recyclage thermodurcissable finement broyé (granulométrie inférieure à 0,2 mm) provenant de la fabrication de pièces moulées à partir de matières à mouler à base de résine phénolique renforcées à la farine de bois, type 31 selon DIN 7708 et 15 kg de fibres de verre coupées ayant une longueur de fibre jusqu'à 4,5 mm.

Le mélange brut thermodurcissable résultant est chargé sur des cylindres chauffés entre 100 et 130°C, puis est aggloméré et homogénéisé pendant une durée de laminage d'environ 2,5 min. en une pellicule de laminage cohérente. La pellicule de laminage formée est détachée et broyée, après refroidissement, à l'aide d'un broyeur à disque denté en des granulés d'une granulométrie d'environ 2 mm.

Les granulés ainsi obtenus, légèrement plus réactifs que ceux de l'exemple 1, sont également mélangés

- 8 -

avec 0,2% en poids de stéarate de Ca et transformés par compression en des éprouvettes (DIN 53470) après préplastication dans la vis d'extrudeuse.

Lors de l'essai technique du matériau, ces  
5 éprouvettes présentaient les propriétés suivantes :

|    |                                                               |                |                        |
|----|---------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|
|    | Résistance à la flexion selon DIN 53452                       | 110            | N/mm <sup>2</sup>      |
|    | Résistance aux chocs selon DIN 53453                          | 9              | kJ/m <sup>2</sup>      |
|    | Résistance aux chocs avec entaille<br>selon DIN 53453         |                | 2,5 kJ/m <sup>2</sup>  |
|    | Résistance superficielle selon DIN 53482                      | $\geq 10^{10}$ | $\leq 10^{11}$<br>Ohms |
| 10 | Température de déformation à chaud selon<br>Martens DIN 53458 | 154            | °C                     |
|    | Absorption d'eau selon 53495                                  | 50             | mg                     |

Revendications

1. Procédé de recyclage de matières à mouler thermodurcissables non renforcées de fibres, caractérisé en ce que, à partir d'un matériau de recyclage à base de matière plastique thermodurcissable finement granulé  
5 avec une granulométrie inférieure à 0,2 mm, de résine phénolique, d'un durcisseur et, le cas échéant d'additifs de transformation additionnels, ainsi qu'éventuellement de matières de charge et de renfort, on prépare un mélange qui est homogénéisé sous l'effet de forces de cisaillement élevées et utilisé en tant que matière à mouler.  
10

2. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on emploie comme résine phénolique une novolaque phénolique de basse viscosité en une quantité de 25 à 35% en poids.  
15

3. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce que de l'hexaméthylènetétramine est ajoutée en tant que durcisseur en une quantité de 4 à 6% en poids. .  
20

4. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute en tant qu'additifs de transformation des stéarates de Me (Me= Al, Ca, Mg, Li, Zn) en une quantité de 0,1 à 0,8% en poids et en tant que lubrifiants et agents de démoulage des cires en une quantité de 0,1 à 0,8% en poids.  
25

5. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce que 4 à 6% en poids de craie sont ajoutés en tant que matière de charge.

6. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce que 0 à 20% en poids de fibres de verre coupées ou d'autres fibres avec une longueur de fibre jusqu'à 4,5 mm sont ajoutées en tant que matière de renfort.  
30

7. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un matériau de recyclage à base de matière plastique thermodurcissable finement gra-  
35

nulé est utilisé en une quantité d'environ 40 à 60% en poids.

8. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un matériau de recyclage à base de matière plastique thermodurcissable finement granulé est utilisé en une quantité de 45 à 60% en poids.

9. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière à mouler thermodurcissable est homogénéisée entre 100 et 130°C sous l'action de forces de cisaillement élevées telles qu'elles se développent par exemple lors du malaxage, du laminage ou de l'extrusion, est agglomérée, moulée en des structures plus grandes, planes ou de nature différente et rebroyée, après refroidissement, en des granulés d'une granulométrie inférieure à 2 mm.

10. Granulés préparés à partir d'un mélange d'un matériau de recyclage à base de matière plastique thermodurcissable finement granulé d'une granulométrie inférieure à 0,2 mm, de 25 à 35% en poids de résine phénolique, de 4 à 6% en poids d'un durcisseur et, le cas échéant d'additifs et de matières de renfort additionnels sous l'action de forces de cisaillement élevées entre 100 et 130°C.

11. Utilisation de granulés selon la revendication 10 pour la fabrication d'objets moulés par compression ou, après mélange avec environ 0,2% en poids de stéarate, pour la fabrication d'objets moulés par injection.

12. Matière à mouler thermodurcissable préparée à partir d'un matériau de recyclage à base de matière plastique thermodurcissable finement granulé d'une granulométrie inférieure à 0,2 mm, de 25 à 35% en poids de résine phénolique, de 4 à 6% en poids d'un durcisseur et, le cas échéant de stéarates de Me (Me = Al, Ca, Mg, Li, Zn) en une quantité de 0,1 à 0,8% en poids et de cires en une quantité de 0,1 à 0,8% en poids en tant que lubrifiants et agents de moulage, ainsi que de 4 à 6% en poids de craie comme matière de charge et de 0 à 20% en poids de fibres

- 11 -

de verre coupées avec une longueur de fibre jusqu'à  
4,5 mm en tant que matière de renfort.

13. Utilisation d'une matière à mouler ther-  
modurcissable selon la revendication 12 pour la fabri-  
5 cation d'objets moulés par compression ou par injection.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 9200208  
BO 3480

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                         | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                                     | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)          |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 2,<br>10 Juillet 1978, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 7239f,<br>page 47 ;<br>* abrégé *                                           | 1-3,6-8                                                                                                                                                                                                                                                                     | C08J11/06                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | & JP-A-7 803 473 (FUDOW CHEMICAL CO. LTD)<br>---                                                                                                                        | 1-3,6-11                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 7944,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A21, AN 79-79876B<br>& JP-A-54 122 352 (MATSUSHITA ELEC WORKS)<br>* abrégé *  | 1-3,6-11                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                      | DE-A-2 261 329 (FORD-WERKE AG)<br>---                                                                                                                                   | 1,2,7-9                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | * revendications 1-3,6 *<br>* exemples 1,6 *<br>---                                                                                                                     | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                      | DATABASE WPIL<br>Section Ch, Week 8111,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A21, AN 81-17945D<br>& JP-A-56 002 339 (MATSUSHITA ELEC WORKS)<br>* abrégé * | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                                        | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5) |
|                                                                                                                                                                                                                                        | -----                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                             | C08J                                          |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                         | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                               |
| 28 OCTOBRE 1992                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                         | HALLEMEESCH A.D                                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                         | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>*****<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                               |

BE 9200208  
BO 3480

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| DE-A-2261329                                    | 28-06-73               | GB-A- 1376512                           | 04-12-74               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |