

⑤④ **MATERIAU COMPOSITE APTE A ABSORBER LES IMPACTS ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL MATERIAU.**

②② **Date de dépôt :** 15.04.22.

③③ **Priorité :**

⑥③ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

☐ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public national à caractère administratif —FR, INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE Etablissement public national à caractère scientifique culturel et professionnel FR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES Etablissement public national à caractère scientifique culturel et professionnel FR et RHEONOVA Société par actions simplifiée — FR.*

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 20.10.23 Bulletin 23/42.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 15.03.24 Bulletin 24/11.

⑦② **Inventeur(s) :** Rharbi Yahya et Patarin Jérémy.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ **Titulaire(s) :** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPA), INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE (EPSCP), UNIVERSITE GRENOBLE ALPES (EPSCP), RHEONOVA (SAS).

⑦④ **Mandataire(s) :** BREVALEX.



Description

Titre de l'invention : MATERIAU COMPOSITE APTE A ABSORBER LES IMPACTS ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL MATERIAU

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne de manière générale un matériau composite apte à absorber les impacts, destiné notamment à être utilisé pour protéger des êtres humains, des animaux ou des objets contre des dommages causés par des impacts mécaniques. La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel matériau composite.

État de la technique

[0002] Les systèmes de protection contre les chocs peuvent agir par le biais d'un mécanisme d'absorption ou de dispersion de l'énergie. Les systèmes de protection contre les chocs utilisent généralement des mousses élastomères comme absorbeurs d'énergie.

[0003] Toutefois, ces mousses ne peuvent offrir qu'une protection limitée, en particulier lorsqu'elles sont soumises à des impacts répétés ou lorsque la contrainte maximale dépasse la limite de la contrainte de rupture. Par exemple, lorsque le matériau que l'on cherche à protéger est soumis à un impact causé par un objet pointu, la limite supérieure de la contrainte peut être dépassée sur la zone de choc, entraînant la défaillance de la protection contre les impacts. Certains systèmes utilisent ces absorbeurs d'énergie en combinaison avec une couche rigide, qui tente de répartir l'impact sur une plus grande surface et réduit son effet localisé. En raison de leur rigidité, ils ne sont pas adaptés à toutes les applications impliquant la protection de l'homme, en particulier pour certaines zones articulaires critiques de l'homme, telles que les articulations dorsales, le coude, ou le cou.

[0004] Par ailleurs, il existe de nombreuses applications dans des secteurs à haute valeur ajoutée qui nécessitent une protection contre les chocs répétés et il est donc nécessaire de disposer à cet effet de systèmes durables de protection contre les chocs.

[0005] Il est connu de l'Homme du métier d'utiliser des matériaux rhéo-épaississants à dispersion d'énergie, comme matériaux d'amortissement des chocs. On peut notamment citer le polyborodiméthylsiloxane (PBDMS) en raison de son comportement de rigidification lorsqu'il est soumis à des sollicitations dont la fréquence est de l'ordre du 10 Hz. Dans la littérature spécifique aux brevets et demandes de brevets, la plupart portent sur la dispersion du PBDMS dans une matrice d'un autre polymère, à différents niveaux de dispersion. Cependant, ces types de mélange ne peuvent pas présenter des propriétés d'absorption des chocs qui soient supérieures à celles que présentent des

systèmes de mousse. Les propriétés d'absorption des chocs dépendent principalement des propriétés rhéologiques de la composition et de la structure du PBDMS, notamment en ce qui concerne l'état dispersé et la manière dont ces objets dispersés interagissent entre eux. Le second paramètre important est constitué par les propriétés internes de ces objets dispersés. En particulier, Le brevet américain US 8,387,170 décrit l'utilisation de mélanges de PBDMS avec certains polymères comme matériaux d'absorption des chocs. De même, le brevet US 7,381,460 décrit l'utilisation de mousse d'uréthane avec du PBDMS, comme matériau d'absorption des chocs. Le brevet européen EP3559118B1 décrit l'utilisation combinée de nanostructures d'acrylate et de PBDMS comme matériaux d'absorption des chocs.

[0006] Cependant, à ce jour, il n'existe pas d'association de PBDMS et de polymère permettant de s'approcher des propriétés de la mousse en termes d'absorption des chocs, agissant comme absorbeurs d'énergie pour dissiper l'énergie d'impact pendant la déformation des cellules fermées.

[0007] Toutefois, les mousses présentent l'inconvénient majeur de ne pas pouvoir supporter des chocs répétés car leurs propriétés de protection contre les impacts se dégradent immédiatement après chaque test.

[0008] La présente invention vise à proposer un matériau apte à absorber les impacts dont la capacité à dissiper l'énergie mécanique est très élevée (au moins équivalente à celle des mousses), tout en améliorant significativement sa durabilité après des impacts mécaniques répétés (notamment aptes à supporter des milliers de chocs répétés sans aucune altération de cette capacité), et dont le procédé de fabrication est facile à mettre en œuvre.

Description de l'invention

[0009] Plus particulièrement, le demandeur a mis au point un matériau composite apte à absorber les impacts comprenant :

- un matériau précomposite comprenant au moins un matériau dilatant choisi parmi les polybororganosiloxanes et ses dérivés, ainsi que des particules inorganiques ;
- un matériau polymère thermoplastique dans lequel est incorporé le matériau précomposite, ledit matériau polymère thermoplastique se présentant se présentant sous forme de réseau de fibres thermoplastiques ;

ledit matériau composite apte à absorber les impacts étant caractérisé en ce qu'il présente une structuration à deux échelles, comprenant :

- un premier réseau nanoscopique de nanoparticules de SiO_2 dans ledit au moins polybororganosiloxane, les nanoparticules de SiO_2 étant agrégées de manière à former des structures complexes et interconnectées constituant le matériau précomposite, lesdites structures se présentant sous forme de fibres

- ou d'agrégats de taille caractéristique comprise entre 100 et 400 nm, et
- un deuxième réseau fibrillé formé à partir des structures du premier réseau nanoscopique, de manière à présenter une structure ramifiée, fibrillée, et interconnectée de filaments de matériau précomposite dans le réseau de fibres thermoplastiques, ces filaments ayant une épaisseur comprise entre 1 et 2 μm ,
- ainsi qu'un troisième réseau de silice dans le matériau polymère thermoplastique.

- [0010] Par matériau polymère thermoplastique, on entend, au sens de la présente invention non seulement un matériau thermoplastique en tant que tel, mais aussi par extension un matériau élastomère thermoplastique, un matériau élastomère thermodurci ou un matériau élastomère durci aux rayonnements Ultra-violet (UV), qui sont des matériaux flexibles.
- [0011] Le premier réseau est un réseau complexe formé de nanoparticules de SiO_2 agrégées de manière à former des structures complexes et interconnectées dans le polybororganosiloxane, la silice et le polybororganosiloxane étant intimement enchevêtrés. Le premier réseau confère, au matériau composite apte à absorber les impacts, des propriétés d'absorption des chocs et une capacité d'auto-régénération.
- [0012] Le deuxième réseau fibrillé de filaments de matériau précomposite dans le réseau de fibres thermoplastiques confère au matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention à la fois les propriétés du matériau dilatant et celles de la matrice environnante, à savoir celles du polymère thermoplastique. Un tel matériau composite est donc plus efficace dans le transfert et la manipulation des contraintes qu'un matériau présentant une structure simple d'inclusion (une phase de PBDMS/silice (SI) dispersée dans une matrice continue de thermoplastique).
- [0013] Le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention est donc, grâce à sa structuration à deux échelles et ses trois réseaux, un matériau auto-régénérant et autoportant, qui peut supporter des milliers de tests d'impact sans que ses performances d'absorption d'énergie ne soient affectées. Le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention peut ainsi être utilisé dans des équipements de protection individuelle civils et militaires, pour les équipements de sport et de loisirs, les applications automobiles, la protection des appareils électroniques et sensibles, etc...
- [0014] De manière avantageuse, la fraction de matériau précomposite dans le matériau composite apte à absorber les impacts peut être comprise entre de 10 et 70% en poids, et de préférence entre 30 et 50% en poids.
- [0015] De manière avantageuse, le polybororganosiloxane peut être choisi parmi le polyborodiméthysiloxane et ses dérivés.
- [0016] De manière avantageuse, le matériau polymère thermoplastique utilisable dans le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention peut être choisi parmi

les caoutchoucs styrène-butadiène-styrène SBS (Kraton), les styrène-butadiène (SBR), polyuréthanes thermoplastiques (TPU), l'éthylène-propylène EPR, le caoutchouc nitrile butadiène (NBR), le polyéthylène ou le polyéthylène-acétate de vinyle (PEVA), ou les polymères élastomères acryliques.

- [0017] Enfin, la présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication du matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention, qui comprend les étapes suivantes :
- [0018] A) mélange d'un matériau dilatant choisi parmi les polybororganosiloxanes avec un gel de silice pour former un matériau précomposite comprenant le premier réseau nanoscopique de nanoparticules de SiO_2 ;
- [0019] B) incorporation du matériau précomposite dans un matériau polymère thermoplastique, pour former une structure ramifiée fibrillée et interconnectée de filaments de matériau précomposite dans un réseau de fibres thermoplastiques, ces filaments constituant le deuxième réseau fibrillé ;
- [0020] C) mise en forme de ladite structure ramifiée, fibrillée et interconnectée de filaments de matériau précomposite dans le réseau de fibres thermoplastiques, de manière à obtenir ledit matériau composite.
- [0021] A titre de polybororganosiloxane, on pourra utiliser avantageusement du polyborodiméthysiloxane (PBDMS) ou ses dérivés.
- [0022] En ce qui concerne l'étape A, celle-ci consiste à mélanger un matériau dilatant choisi parmi les polybororganosiloxanes et ses dérivés, avec un gel réactif de nanoparticules de SiO_2 pour former un matériau précomposite comprenant le premier réseau nanoscopique de nanoparticules de SiO_2 .
- [0023] Par gel de silice, on entend, au sens de la présente invention, un gel à base de nanoparticules de SiO_2 consistant en des billes de gel de silice poreuse et de taille nanométrique, présentant très grande surface spécifique, de l'ordre de 300-750 m^2/g . A titre de gels de silice utilisables dans le cadre de la présente invention, on pourra notamment citer les gels commercialisés sous la marque AEROSIL® par la société EVONIK.
- [0024] Selon un premier mode de réalisation de l'étape A du procédé selon l'invention, celle-ci peut être réalisée comme suit :
- dissolution préalable dudit matériau dilatant dans un solvant, pour favoriser l'homogénéité du mélange, puis on ajoute le mélange ainsi obtenu dans un gel réactif de nanoparticules de SiO_2 (car présentant une interaction chimique attractive avec le puis
 - élimination du solvant par rotavaporisation.
- [0025] A titre de solvants utilisables dans le procédé selon l'invention pour dissoudre le matériau dilatant, on peut citer le tétrahydrofurane (THF) ou du dichlorométhane

(DCM). Le mélange du matériau dilatatant et du solvant peut durer entre plusieurs heures et plusieurs jours. L'utilisation d'un solvant permet un processus facile de fabrication du pré-composite en facilitant la fabrication d'un mélange homogène ayant la nanostructure désirée.

- [0026] A titre de gel réactif de nanoparticules de silice, on peut notamment citer les gels réactifs commercialisés sous la dénomination commerciale Kieselgel™ par la société MERCK. Le gel réactif de nanoparticules de silice ayant une interaction chimique attractive élevée avec le matériau dilatatant, et en particulier le PBMS, permet de renforcer le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention, et de stabiliser sa structure.
- [0027] Un agent tensioactif à base de silicium peut être ajouté lors de l'étape A de mélange du matériau dilatatant (par exemple le PBDMS) avec le gel de silice pour faciliter l'incorporation du matériau dilatatant (notamment le PBDMS) dans la silice, conduisant à la formation de la structure désirée. A titre de tensioactifs à base de silicium, on peut notamment citer les tensioactifs commercialisés sous la marque TEGOSTAB® par la société EVONIK.
- [0028] Cependant, le matériau précomposite peut également être obtenu par mélange à haute température pour éviter l'utilisation de solvants et viser une procédure sans COV et sans solvant, tout en gardant les mêmes propriétés.
- [0029] Ainsi, selon un deuxième mode de réalisation de l'étape A du procédé selon l'invention, l'étape A peut être réalisée en excluant l'utilisation de solvant et de COV et comprend les sous-étapes suivantes :
- A1) mélange à température ambiante du matériau dilatatant et dudit gel réactif de nanoparticules de SiO₂ pour obtenir un prémélange de matériau dilatatant et de silice, cette étape de mélange pouvant être avantageusement réalisée dans un mélangeur à double vis ou à double hélice co-rotatives à une vitesse d'agitation pouvant avantageusement augmenter progressivement avec l'augmentation de la température de 30 tour/min jusqu'à 300 tours/min ; puis
 - A2) augmentation progressive de la température du prémélange de matériau dilatatant et de silice jusqu'à atteindre 250°C, avantageusement tout en augmentant progressivement la vitesse d'agitation, de préférence jusqu'à atteindre une vitesse d'agitation de l'ordre de 300 tours/min, la durée de la montée en température pouvant avantageusement être comprise entre 1 heure et 3 heures; à l'issue de l'étape A2), on obtient le matériau précomposite ;
 - A3) refroidissement du matériau précomposite jusqu'à une température comprise entre 110°C et 150°C, tout en réduisant la vitesse d'agitation, de préférence jusqu'à l'arrêt de l'agitation, cette diminution de la vitesse d'agitation pouvant être avantageusement réalisée par paliers jusqu'à l'arrêt

de l'agitation.

[0030] En ce qui concerne l'étape B, celle-ci consiste à incorporer le matériau précomposite obtenu à l'issue de l'étape A dans un matériau polymère thermoplastique.

[0031] Deux modes de réalisation particulièrement avantageux de réalisation de l'étape B sont présentés ci-après.

[0032] Selon un premier mode de réalisation de l'étape B du procédé selon l'invention, celle-ci peut être réalisée comme suit :

- B1) broyage du matériau précomposite ;
- B2) incorporation du matériau précomposite broyé dans un matériau polymère thermoplastique, puis traitement thermique du mélange ainsi obtenu à une température T_f d'au moins 150°C et supérieure d'au moins 15 °C du point de fusion ou de la transition vitreuse dudit matériau polymère thermoplastique, pour obtenir un matériau composite ayant la forme souhaitée ;
- B3) maintien à T_f du mélange ainsi jusqu'à fusion dudit polymère thermoplastique, de préférence pendant une durée pouvant aller de 20 minutes à 2 heures et sous agitation mécanique dans un mélangeur à une vitesse qui augmente progressivement de 30 t/min à 300 t/min ; on obtient des blocs de filaments de matériau précomposite constituant le deuxième réseau fibrillé dans le polymère thermoplastique se trouvant à l'état fondu ;
- B4) ajout de particules de silice dans ledit mélange obtenu à l'issue de l'étape B3.

[0033] On pourra avantageusement utiliser à titre de matériau polymère thermoplastique l'un des caoutchoucs styrène-butadiène-styrène SBS (Kraton), styrène-butadiène (SBR), polyuréthane thermoplastique (TPU), éthylène-propylène EPR, le caoutchouc nitrile butadiène (NBR), l'éthylène (Eth) ou l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), ou encore l'un des polymères élastomères acryliques suivants : polybutyl acrylate, copolymères pré-réticulés (PBA) polybutyl méthacrylate butyl acrylate PBMA-PBA.

[0034] Au cours de l'étape B2), on peut avantageusement ajouter une petite fraction de matériau thermoplastique ou thermodurci de poids moléculaire inférieur pour améliorer la compatibilisation et le mélange du précomposite broyé et du matériau polymère.

[0035] L'étape B2) pourra avantageusement être effectuée dans un mélangeur de type Brabender® ou dans un mélangeur à double vis ou à double hélice co-rotatives.

[0036] De l'acide borique peut être ajouté au mélange de précomposite broyé et du matériau polymère à différents moments au cours des étapes B2 et B3, pour compenser la perte du bore solubilisé dans la matrice environnante.

[0037] A l'issue de l'étape B4) réalisée selon ce premier mode de réalisation, on obtient un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention qui est en vrac et qui

peut être mis en forme sous n'importe quelle forme, un tel matériau étant destiné à la fabrication de systèmes de protection contre les chocs en utilisant n'importe quelle méthode de traitement telle que l'extrusion, le moulage par injection, le rotomoulage, le filage à chaud pour produire un filament.

- [0038] Une autre méthode respectueuse de l'environnement pour réaliser l'étape B du procédé selon l'invention peut être la voie de l'émulsification.
- [0039] Ainsi, selon un deuxième mode de réalisation de l'étape B du procédé selon l'invention, celle-ci peut être réalisée par émulsification du matériau précomposite dans une suspension aqueuse de latex et d'un surfactant pour favoriser l'émulsification. La suspension est soigneusement mélangée à l'aide d'un mélangeur homogénéisateur pour produire une émulsion stable.
- [0040] De préférence, on pourra utiliser à titre de latex, un latex de polymère de butadiène nitrile carboxylé (NBR), avec une fraction solide 40%.
- [0041] De manière avantageuse, pour favoriser l'émulsification, on pourra ajouter dans la suspension aqueuse de latex et de surfactant, au moins un tensioactif choisi parmi le dodécylsulfate de sodium (SDS), des tensioactifs à base de silicone (par exemple ceux commercialisés sous la marque TEGOSTAB® par la société EVONIK), et leurs mélanges.
- [0042] L'émulsion ainsi obtenue après l'étape B par émulsification est générée par le mécanisme de martelage, où les particules de latex colloïdal entourent les particules de PBDMS hydrophobes pour former des émulsions homogènes. L'émulsion résultante reste stable pendant plus d'un mois. Des images de microscopie optique de l'émulsion résultante montrent que les particules de PBDMS précomposées sont dispersées dans la phase aqueuse et coexistent avec les particules de latex (comme illustré sur la [Fig.10]).
- [0043] L'émulsion ainsi obtenue peut être appliquée sous forme de film de revêtement sur un substrat solide ou sur un tissu tissé ou non tissé, et séchée à température ambiante, ou dans un four à 80°C pour former un revêtement solide continu (comme illustré sur la [Fig.11]). Le film est ensuite chauffé à plus de 150°C pour retrouver ses propriétés d'absorption des chocs et pour le durcir. Aucune ségrégation de phase entre le pré-composite et le film solide de latex n'est observée après séchage ou recuit. Ce procédé pourrait être très utile pour réaliser des revêtements minces antichocs et auto-régénérants aux performances exceptionnelles, que ce soit pour des substrats solides ou des tissus.
- [0044] Pour obtenir un matériau composite apte à absorber les impacts en vrac à partir de cette émulsion, on pourra procéder à la lyophilisation de l'émulsion ou sa coagulation (comme illustré sur la [Fig.11]). Le matériau est ensuite façonné sous n'importe quelle forme pour obtenir des films solides, puis il est chauffé au-dessus de 150°C pour lui

conférer des propriétés d'absorption des chocs.

- [0045] En outre, la microstructure du matériau composite apte à absorber les impacts obtenu par cette voie peut être adaptée en contrôlant la taille des particules de latex, ainsi que les phénomènes de floculation et de défloculation. Cette adaptabilité permet des formulations qui combinent haute performance et polyvalence, conduisant à des matériaux manufacturés pouvant être utilisés dans une gamme variée d'applications impliquant des revêtements en phase aqueuse : revêtements de performance automobile, revêtements fonctionnels pour les tissus tissés ou non tissés, etc...
- [0046] A l'issue de l'étape B, pour les deux modes de réalisation susmentionnés, on obtient une structure ramifiée fibrillée et interconnectée de filaments de matériau précomposite dans un réseau de fibres thermoplastiques, ces filaments constituant le deuxième réseau fibrillé.
- [0047] A titre de particules de silice utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer les silices fumées par exemple celles commercialisées par la société EVONIK sous les marques AEROSIL® COK84, AEROSIL® 130, AEROSIL®200, AEROSIL®300, AEROSIL®380, AEROSIL® OX 50, et AEROSIL® R208.
- [0048] Les deux voies de de l'étape B du procédé selon l'invention conduisent à la fabrication de matériaux de protection contre les chocs élevés couvrant une large gamme d'applications.
- [0049] Ainsi, la présente invention a également pour objet l'utilisation à titre de matériau de protection contre les impacts, d'un matériau selon l'invention obtenu selon le mode de réalisation du procédé selon l'invention dans lequel l'étape B est réalisée par broyage du matériau précomposite et traitement thermique.
- [0050] En outre, la présente invention a également pour objet l'utilisation pour la fabrication de revêtement aqueux d'un matériau selon l'invention obtenu selon le mode de réalisation du procédé selon l'invention dans lequel l'étape B est réalisée par émulsification du matériau précomposite. Les revêtements aqueux ainsi obtenus permettent d'enduire la surface de différents objets, par exemple comportant notamment une surface plane ou se présentant sous formes de fils destinés à être tissés (pour former des tissus fonctionnels).
- [0051] La voie de l'émulsification de l'étape B du procédé selon l'invention offre une méthode innovante pour produire des matériaux d'absorption des chocs polyvalents, dont la microstructure peut être adaptée en contrôlant le mécanisme de floculation et de défloculation pour étendre le champ d'application de cette technologie. Non seulement, cette voie fournit un procédé facile et par voie aqueuse pour formuler des matériaux en vrac via la formulation standard du latex, mais elle permet également de cibler la fabrication de revêtements aqueux de haute technologie, entre autres pour les applications automobiles ou les tissus fonctionnels, ainsi que la production de fils

tissés ou non tissés enduits.

- [0052] D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence aux figures annexées et aux exemples.

Brève description des figures

- [0053] Les exemples suivants illustrent l'invention, en liaison avec les figures commentées ci-dessus, sans toutefois en limiter la portée :
- [0054] [Fig.1] : La [Fig.1] montre une image électronique rétrodiffusée (obtenue par EBSD) d'un échantillon de matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention sur laquelle on visualise le précomposite (en blanc sur la [Fig.1]) et le matériau polymère thermoplastique (en gris sur la [Fig.1]) ;
- [0055] [Fig.2] : la [Fig.2] est une image contrastée de la [Fig.1] sur laquelle on visualise les zones riches en précomposite (en blanc) et les zones riches en matériau polymère thermoplastique (en noir) ;
- [0056] [Fig.3] : la [Fig.3] montre l'analyse chimique de la composition chimique dans le matériau précomposite formé à l'étape 1 du procédé selon l'invention (visible dans les zones claires de la [Fig.1]) ;
- [0057] [Fig.4] : la [Fig.4] montre l'analyse chimique de la composition chimique dans le réseau de fibres thermoplastiques formé à l'étape B de l'invention (visible dans les zones grises de la [Fig.1]) ;
- [0058] [Fig.5] : la [Fig.5] montre l'analyse chimique de la composition chimique dans les zones intermédiaires entre le matériau précomposite et le réseau de fibres thermoplastiques ;
- [0059] [Fig.6] : La [Fig.6] montre une image contrastée de l'image électronique rétrodiffusée (obtenue par EBSD figure) d'un échantillon de matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention. Les trois domaines du matériau composite apte à absorber les impacts sont illustrés en 3 niveaux de gris : 1) précomposite (en blanc) et 2) le réseau de fibres thermoplastiques en noir et la zone intermédiaire en gris ;
- [0060] [Fig.7] : La [Fig.7] montre une image électronique rétrodiffusée (obtenue par EBSD) d'un échantillon de matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention sur laquelle on visualise le réseau de fibres thermoplastiques (en blanc) formé à l'issue de l'étape B du procédé selon l'invention ;
- [0061] [Fig.8] : La [Fig.8] montre une image électronique rétrodiffusée (obtenue par EBSD) d'un échantillon de matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention sur laquelle on visualise la structure des domaines composés de PBDMS, silice (SI) et des fibres thermoplastiques (en blanc) ;
- [0062] [Fig.9] : la [Fig.9] montre l'évolution de la fraction de PBDMS/silice (SI) le long

d'une structure complexe de PBDMS/silice (SI) en u.a., estimée à partir de l'analyse fine des figures 1 et 3 ;

- [0063] [Fig.10] : La [Fig.10] montre des images obtenues par microscopie optique d'une émulsion obtenue en mélangeant un matériau précomposite obtenu à l'issue de l'étape A du procédé selon l'invention dans une suspension aqueuse de latex de polymère de butadiène nitrile carboxylé (NBR) ; ces images indiquent la formation de particules de PBDMS pré-composite dispersées dans la phase aqueuse et coexistant avec les particules de latex ;
- [0064] [Fig.11] : La [Fig.11] montre des photographies d'une émulsion obtenue en mélangeant un matériau pré-composite obtenu à l'issue de l'étape A du procédé selon l'invention dans une suspension aqueuse de latex NBR, ainsi que le film massif et le film mince résultant de la voie d'émulsification ;
- [0065] [Fig.12] : La [Fig.12] décrit le comportement rhéologique du PBDMS et d'un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention obtenu à partir de la composition COMP1 (cf. tableau 1 des exemples) :
- [0066] - la [Fig.12]-1) montre l'évolution en fonction de la fréquence du module de conservation et du module de dissipation (ou de perte), mesurés lors d'essais de balayage en fréquence dans une gamme de fréquence allant de 0,1 à 100 Hz à 25°C (courbes log-log), et
- [0067] - la [Fig.12]-2) montre l'évolution en fonction de la fréquence du module de conservation et du module de dissipation (ou de perte), mesurés lors d'essais de balayage en fréquence dans une gamme de fréquence allant de 1 à 100 Hz à 100°C (courbes log-log) ;
- [0068] [Fig.13] : La [Fig.13] montre l'évolution de la contrainte en fonction du temps mesurée lors d'essais d'impact de chute de poids dans le cas d'un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention obtenu à partir de la composition COMP 1 (cf. tableau 1 des exemples) et de matériaux de l'art antérieur (EVA, sorbothane, D30 et matériau absorbant obtenu à l'exemple comparatif 3) ;
- [0069] [Fig.14] : La [Fig.14] montre des histogrammes représentant la contrainte maximale et la dispersion temporelle de l'impact pour différents échantillons, à partir des courbes de la [Fig.13] :
- [0070] - la [Fig.14]-1) montre un histogramme de la contrainte maximale, qui correspond à la valeur maximale identifiée pour chaque échantillon pendant les tests d'impact de chute de poids, et
- [0071] - la [Fig.14]-2) montre un histogramme de la dispersion temporelle de l'impact, qui correspond à la largeur de la base du pic observé pendant les tests d'impact du poids de la chute pour chaque échantillon ;
- [0072] [Fig.15] : La [Fig.15] montre l'évolution de la contrainte en fonction du temps

mesurée lors d'essais d'impact de chute de poids dans le cas d'un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention obtenu à partir de la composition COMP 1 (cf. tableau 1 des exemples) après un seul essai (A) et après des centaines d'essais (B) (essai de durabilité), dans le cas d'une mousse EVA prise en sandwich entre deux couches de matériau composite apte à absorber les impacts selon après 10 essais d'impact (C), et dans le cas d'une mousse EVA après 10 essais d'impact ;

[0073] [Fig.16] : La [Fig.16] montre des Images de différents matériaux testés après avoir subi des tests de durabilité pour rendre compte d'une caractérisation qualitative de leur durabilité : les photographies 1 et 2 correspondent à des matériaux composites absorbants selon l'invention après des tests répétés d'impact, tandis que les photographies 3 à 7 correspondent à des matériaux de l'art antérieur préparés conformément au procédé de l'exemple 3 (tel qu'enseigné par le brevet européen EP3559118B1) ;

[0074] [Fig.17] : La [Fig.17] montre l'évolution en fonction du nombre d'impact des valeurs de contrainte maximale obtenues pour les échantillons testés illustrés sur la [Fig.17] ;

[0075] Les figures 1 à 17 sont décrites plus en détail au niveau des exemples qui suivent, qui illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

[0076] La nature des produits et le dispositif utilisés pour la fabrication des échantillons de matériaux composites absorbant, le réacteur et le procédé mis en œuvre, ainsi que les procédés de caractérisation sont détaillés ci-après.

[0077] Produits, matières premières :

[0078] **Echantillons de matériaux absorbants commerciaux à titre de comparaison :**

- Mousse éthylène vinyl acétate (EVA), commercialisée par la société Gosaply ;
- Sorbothane (polymère synthétique viscoélastique d'uréthane), commercialisé par la société DECATHLON dénomination commerciale ;
- D3O (Matériau rhéoépaississant) commercialisé par la société D3O sous la marque Protections Hanches D3O® ;

[0079] **Matières premières utilisées pour la réalisation des échantillons des matériaux composites absorbants selon l'invention :**

[0080] **Etape A :**

- PBDMS ;
- gel réactif de silice commercialisé sous la dénomination commerciale Kieselgel™ par la société MERCK. Le gel réactif de nanoparticules de silice ;
- TEGOSTAB® (tensioactif à base de silicium), commercialisé par la société EVONIK ;
- solvants : THF, DCM ;

Etape B :

- caoutchouc styrène-butadiène-styrène SBS commercialisé par la société

- NAFATL sous la marque Kraton® ;
- éthylène-acétate de vinyle (EVA) commercialisé par la société DOW sous les marques Elvax™ 40W, Elvax™ 750, Elvax™ 660 ;
- agent de vulcanisation : peroxyde de dicumyle (DCP) ;
- agent de moussage : azodicarbonamide ;
- latex de polymère de butadiène acrylonitrile carboxylé (NBR) se présentant sous forme de latex séché au préalable ;
- tensioactifs : dodécylsulfate de sodium (SDS) et TEGOSTAB® de la société EVONIK,
- acide borique ;
- polybutyl acrylate obtenu en laboratoire par polymérisation en émulsion ;

Etape C :

- silices fumées commercialisées par la société EVONIK sous les marques AEROSIL® COK84, AEROSIL® 130, AEROSIL®200, AEROSIL®300, AEROSIL®380, AEROSIL® OX 50, et AEROSIL® R208 ;
- silice C800 commercialisée par la société SIBELCO.

Dispositifs et tests de caractérisation structurale et microstructurale

[0081] Absorption des chocs

[0082] L'absorption des chocs est testée sur les différents échantillons à l'aide d'une machine de test de chute 7 J équipée d'un poids de 0.7 kg fabriqué au laboratoire, et qui est lâché d'une hauteur de 1 m sur l'échantillon de matériau à tester préalablement déposé sur une jauge de force dynamique.

[0083] Les expériences de choc sont répétées sur un même échantillon et au même endroit plusieurs fois (de 1 à 500 fois) afin d'évaluer la durabilité et de la capacité d'auto-régénération des échantillons testés.

[0084] Mesures rhéologiques

[0085] Des mesures rhéologiques ont été effectuées sur ces échantillons à l'aide d'un rhéomètre commercialisé par la société TA Instruments sous la dénomination commerciale ARES-G2. Les mesures ont été réalisées à différentes plages de température, soit en mode oscillatoire ou en mode fluage, afin de mettre en évidence les conditions générales d'application et de mise en œuvre (comme illustré sur la [Fig.12]).

[0086] Analyse microstructurale et cristallographique

[0087] Une caractérisation structurale a également été réalisée en utilisant la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage. Les échantillons ont été cryo-fracturés à différents endroits puis analysés pour avoir une vue globale de la structure du composite. La diffraction d'électrons rétrodiffusés (usuellement désignée en anglais par les termes « *electron backscatter diffraction ou EBSD* » a été utilisée pour sonder la composition chimique locale.

- [0088] **Analyse de la composition chimique des différents domaines du matériau composite** apte à absorber les impacts
- [0089] L'analyse de la composition chimique des différents domaines a été réalisée en exploitant la diffraction d'électrons rétrodiffusés pour suivre la localisation des zones riches en silicium et en carbone pour déterminer la localisation de chaque élément du composite.
- [0090] L'analyse du comportement de cristallisation et de fusion par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que le PBDMS n'affecte ni le point de fusion et ni le taux de cristallisation de l'EVA, ce qui est un signe que la compatibilité des deux polymères est limitée et que les interfaces entre les domaines ne sont pas étendues.
- [0091] **EXEMPLE 1 : Fabrication d'échantillons d'un premier exemple de matériau composite** apte à absorber les impacts selon l'invention.
- [0092] 6 échantillons ont été préparés selon le procédé de fabrication de l'invention.
- [0093] Pour le cinquième échantillon COMP 5, l'étape A a été réalisée selon le premier mode par dissolution dans un solvant (THF ou DCM), tandis que pour les cinq autres échantillons (COMP 1, COMP 2, COMP 3, COMP 4 et COMP 6), l'étape A a été réalisée selon le deuxième mode de réalisation sans COV ni solvant, en augmentant la température.
- [0094] Les pourcentages des différents composés utilisés et les conditions opératoires de l'étape A sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous :

[0095] [Tableaux1]

Composés	PBDM S (%)	AEROS IL®300 (%)	AEROSI L® COK84 (%)	C800 (%)	Kieselgel (%)	TEGOSTA B® (%)	T mélange (°C)	Solvant (%)
Echantillons		(%)	(%)					
COMP1	70	20		4	4	2	200 à 250	
COMP2	70		20	5	5	0	200 à 250	
COMP3	80	15		5			200 à 250	
COMP4	80	15		5			200 à 250	
COMP5	80		20				200 à 250	THF, DCM
COMP6	80	5	15				200 à 250	

Dans le tableau 1, deux températures sont indiquées : cela signifie que l'on part de la température ambiante (de l'ordre de 20°C) jusqu'à une température comprise entre 200 et 250°C, l'augmentation de température étant réalisée par paliers.

[0096] A l'issue de l'étape A, on obtient un matériau précomposite que l'on visualise dans le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention sur les figures 1 à 3 pour l'échantillon COMP 1. Plus particulièrement, la [Fig.3] montre le premier réseau du matériau précomposite (en blanc), est formé de nanoparticules de SiO₂ agrégées de manière à former des structures 210 complexes et interconnectées constituant le matériau précomposite 2. Les figures 1 à 3 montrent en outre que ces structures 210 se présentent sous forme de fibres ou d'agrégats de taille caractéristique comprise entre 100 et 400 nm.

[0097] L'étape B a été réalisée conformément au premier mode de réalisation.

[0098] Les précomposites fabriqués à l'étape A (COMP1, COMP2, COMP3, COMP4, COMP5, COMP6) ont été mélangés avec de l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) (notamment l'Elvax™ 40W de DOW) à titre de matériau polymère thermostable, selon deux procédures :

[0099] - selon une première méthode, les granules de précomposite sont progressivement

ajoutés au polymère, préalablement fondu, dans le mélangeur décrit ci-dessus à une température 15 °C au-dessus du point de fusion du polymère. L'ajout des granules au polymère fondu a été réalisée de manière progressive durant le malaxage. La vitesse de rotation du mélangeur a par la suite été augmentée progressivement de 30t/min à 300 t/min pendant 1 à 2 heures ;

- [0100] - selon une deuxième méthode, les granules de polymère (de 2 à 3 mm de diamètre) sont progressivement ajoutés au précomposite à la fin de l'étape A, dans le mélangeur dont la température a été réduite à 15 °C au-dessus de la température de fusion du polymère ajoutée. La vitesse de rotation du mélangeur a par la suite été augmentée progressivement de 30 t/min à 300 t/min pendant 1 à 2 heures.
- [0101] Les deux procédures de mélange donnent des résultats comparables.
- [0102] Dans chacune des deux méthodes de mélangeage la fraction du polymère a été variée de 20% à 80 %. Pour le cas du polymère Elvax 40W, les performances varient selon la composition du composite. Pour une fraction élevée de polymère (70 %-80%), le composite est peu déformable. Pour une faible fraction de polymère (20-30%) le composite est déformable mais peu résistant à la rupture. Pour des fractions de pré-composite/polymère variant de 50%50% à 60%40% les propriétés d'absorption de choc, de résistance mécanique et de durabilité sont optimales.
- [0103] Des analyses d'absorption de choc montrent que le précomposite (COMP 1) dans Elvax 40W pour une fraction entre 50%50% à 60%40% donne les meilleures performances.
- [0104] Les matériaux composites aptes à absorber les impacts selon l'invention ainsi obtenus sont flexibles et peuvent s'adapter à différentes formes.
- [0105] Un agent de vulcanisation optionnel tel que le peroxyde de dicumyle (DCP) ou un autre agent de vulcanisation de la même famille peuvent être ajouté au matériau thermoplastique avant l'ajout du précomposite avec un taux variant entre 0.1pph à 2 pph pour vulcaniser le matériau thermoplastique. Dans un premier temps, le DCP est ajouté au matériau thermoplastique à des températures inférieures au point de décomposition de l'agent de vulcanisation. Le mélange du matériau thermoplastique et du pré-composite est aussi réalisé à des températures inférieures à la température de décomposition de l'agent de vulcanisation. La vulcanisation peut être réalisée ultérieurement lors de la mise en forme du composite en augmentant la température au-dessus de la température de décomposition de l'agent.
- [0106] Un agent de moussage optionnel tel que l'azodicarbonamide ou un autre agent de moussage de la même famille peuvent être ajoutés au matériau thermoplastique avant l'ajout du précomposite avec un taux variant entre 0.1pph à 3 pph pour mousser le thermoplastique ultérieurement. l'azodicarbonamide est tout d'abord ajouté au thermoplastique à des températures inférieures au point de décomposition de l'agent de

moussage. Le mélange du thermoplastique et du précomposite est aussi réalisé à des températures inférieures à la température de décomposition de l'agent de moussage. Le moussage peut être réalisé ultérieurement lors de la mise en forme du composite en augmentant la température au-dessus de la température de décomposition de l'agent de moussage.

- [0107] EXEMPLE 2 : Fabrication d'échantillons d'un deuxième exemple de matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention.
- [0108] A partir des 6 échantillons de matériau précomposite obtenus à l'issue de l'étape A de l'exemple 1 (et respectivement obtenus à partir des compositions COMP 1 à COMP 6 décrites dans le tableau 1 de l'exemple 1), on réalise une émulsion en mélangeant le pré-composite ainsi obtenu et une suspension aqueuse de latex NBR conformément à la voie de l'émulsion de l'étape B du procédé selon l'invention (deuxième mode de réalisation de l'étape B du procédé selon l'invention), en procédant comme suit :
- [0109] – chaque échantillon de précomposite est mis en forme de granules dans une mini extrudeuse bi-vis à travers une filière de 2 mm ;
- [0110] - puis est progressivement ajouté à une suspension de latex NBR (30 %) dans un mélangeur (de type « *turbo Blender* ») tournant à 6000 à 9000 t/min ;
- [0111] - lorsque la totalité du précomposite est ajoutée au latex, le mélangeage continue pour une durée 30 minutes dans le mélangeur.
- [0112] Des surfactants, tels que dodécylsulfate de sodium (SDS) ou le TEGOSTAB®, peuvent être ajoutés durant le mélange pour améliorer la qualité de la dispersion. Le mélange peut être arrêté lorsque les grains du pré-composite disparaissent et la suspension retrouve sa structure laiteuse, ce qui est un signe de la dispersion du polymère dans le latex.
- [0113] La [Fig.10] montre des images obtenues par microscopie optique de l'émulsion de granules de précomposite dans le latex ; ces images, prises à différents instants après la préparation de la suspension, montrent la formation de particules de PBDMS pré-composite dispersées dans la phase aqueuse et coexistant avec les particules de latex, ces particules restant stables pendant une durée supérieure à une semaine.
- [0114] La [Fig.11] montre une émulsion homogène du pré-composite PBDMS et du latex NBR en phase aqueuse, ainsi que le film massif et le film mince résultant après séchage à température ambiante.
- [0115] De l'acide borique peut être ajouté à la suspension avant le séchage pour compenser les pertes due à la dilution.
- [0116] La suspension est ensuite séchée soit sous forme de film à 40 °C ou par lyophilisation, pour obtenir des films massiques. Le film obtenu est recuit à 180 °C pendant une durée supérieure à 2 heures pour enlever les impuretés d'eau résiduelles et améliorer les propriétés du matériau dilatant.

[0117] EXEMPLE 3 : Fabrication d'échantillons de matériau composite de l'art antérieur

[0118] Des matériaux absorbants ont été préparés conformément à l'enseignement du brevet européen EP 3559118 B1 (ci-après désignés par PATENT 1 sur les figures 13, 14 et 17). 7 échantillons différents de ces matériaux absorbants ont été testés, respectivement désignés par Patent 1 – Sample 1, Patent 1 – Sample 2, Patent 1 – Sample 3, Patent 1 – Sample 4, Patent 1 – Sample 5, Patent 1 – Sample 6, et Patent 1 – Sample 7.

[0119] Ces échantillons ont tous été préparés selon le mode de préparation décrit dans brevet européen EP3559118B1 pour des fractions acrylate/PBDMS variant entre 40%/60% et 70%/30%.

[0120] EXEMPLE 4 : Résultats des essais rhéologiques

[0121] La [Fig.14] montre la comparaison entre le comportement rhéologique du PBDMS et celui d'un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention, ce dernier étant obtenu à partir de la composition COMP 1 et de l'ELVAX 40W à titre de matériau thermoplastique à raison de 60% de COMP1 et 40% d'ELVAX 40W conformément au premier mode de réalisation du procédé selon l'invention (sous-étape B2) lors d'essais de balayage en fréquence.

[0122] La [Fig.12]-1 montre en particulier l'évolution du module de conservation G' et du module de dissipation G'' en fonction de la fréquence à 25 °C. La [Fig.12]-1 montre qu'à température ambiante, le module de conservation G' est plus faible que le module de dissipation G'' pour des fréquences inférieures à 5 Hz, ce qui est signe d'un comportement fluide visqueux. Au-delà de 5 Hz, le module de conservation G' dépasse le module de dissipation G'' , ce qui est signe d'un comportement élastique. Dans le composite, le passage de l'état fluide visqueux à l'état élastique prend place à des fréquences d'un ordre de grandeur en moins que dans le PBDMS (0.1Hz).

[0123] La [Fig.12]-1 montre en particulier l'évolution du module de conservation G' et du module de dissipation G'' en fonction de la fréquence à 100 °C. Dans la gamme de la température de mise en forme au-delà 100 °C, le passage du comportement fluide visqueux à élastique prend place à une fréquence de l'ordre de 50 Hz dans le PBDMS et à 20 Hz dans le composite. Cela signifie qu'il est possible de solliciter mécaniquement les matériaux à des taux de cisaillement compatibles avec les procédés de mise en forme conventionnelle tout en évitant les problèmes liés au rhéoépaississant du PBDMS.

[0124] EXEMPLE 5 : Résultats des essais d'impact

[0125] Une comparaison quantitative en termes de propriétés d'absorption des chocs et de durabilité est effectuée sur les échantillons COMP1 et COMP2 de matériaux composites absorbants selon l'invention obtenus à l'exemple 1, ainsi que pour d'autres matériaux d'absorption des chocs. Parmi ces différents matériaux figurent la mousse EVA, un échantillon de matériau absorbant de l'exemple comparatif 3, les matériaux

commerciaux D3O et le Sorbothane (cf. figures 13- 15).

- [0126] Les figures 13 et 14 montrent qu'un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention présentent des performances élevées en termes d'absorption des chocs par rapport à matériaux connus (mousse EVA, D3O et sorbothane et matériaux absorbants de l'art antérieur tels que préparés selon l'exemple comparatif 3).
- [0127] Par ailleurs, la [Fig.15] montre qu'un matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention présente une durabilité exceptionnelle : la performance du matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention lors d'essais d'impact reste similaire même après plus de 100 tests. Cependant, un échantillon de mousse EVA perd ses performances après seulement 3 tests. Même si après les deux premiers impacts, les mousses montrent les meilleures performances d'absorption des chocs, les matériaux composites absorbants selon l'invention sont meilleurs en termes de durabilité. En effet, les mousses EVA perdent toutes leurs propriétés après le 4ème impact, alors que les performances des matériaux composites selon l'invention restent inchangées même après des centaines d'impacts.
- [0128] Les figures 16 et 17 permettent une comparaison quantitative entre le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention tel qu'obtenu à l'exemple 1 et les matériaux absorbants connus de l'art antérieur (celui de l'exemple comparatif 3 et les référence commerciales précitées) montre des performances d'absorption des chocs améliorées, avec une amélioration des performances de 20 % à 75 %, ce qui prouve que la formulation décrite ci-dessus et la méthode de traitement fournissent toutes deux des propriétés d'absorption des chocs exceptionnelles avec une durabilité encore plus grande .
- [0129] En conclusion des essais d'impacts réalisés, les figures 13 et 14 montrent que le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention présente des propriétés d'absorption des chocs élevées, mais il résiste également à des centaines d'impacts successifs. En effet, au moins cinq centaines de tests ont été effectués sans que les performances ne soient altérées. Les autres matériaux absorbants testés ne supportent que quelques impacts successifs. En effet, l'exemple des matériaux en mousse EVA montre qu'ils sont de bons amortisseurs de chocs. Néanmoins, ils présentent des dommages importants et une perte de propriétés après seulement quelques impacts. Le matériau composite apte à absorber les impacts selon l'invention surpasse les propriétés de la mousse en termes de durabilité, tout en offrant une capacité d'absorption des chocs comparable au premier impact.
- [0130] Les procédures appliquées pour produire ce matériau composite apte à absorber les impacts le rendent facile à traiter et confèrent au composite une flexibilité et une mouillabilité intéressantes, qui peuvent être appréciées dans la fabrication de systèmes de protection contre les impacts aux formes variées. Cet ensemble de propriétés, à

savoir l'absorption des chocs, la durabilité, la flexibilité et la mouillabilité, est permis par la structure multi-architecturale du matériau, à l'échelle nanoscopique et microscopique (Figures 1 à 13).

Revendications

- [Revendication 1] Matériau composite (1) apte à absorber les impacts, comprenant :
- un matériau précomposite (2) comprenant au moins un matériau dilatant choisi parmi les polybororganosiloxanes et ses dérivés, ainsi que des particules inorganiques ; et
 - un matériau polymère thermoplastique (3) dans lequel est incorporé ledit matériau précomposite (2), ledit matériau polymère thermoplastique (3) se présentant sous forme de réseau de fibres thermoplastiques (31) ;
- ledit matériau composite apte à absorber les impacts (1) étant caractérisé en ce qu'il présente une structuration à deux échelles, comprenant :
- un premier réseau nanoscopique (21) de nanoparticules de SiO_2 dans ledit au moins polybororganosiloxane, lesdites nanoparticules de SiO_2 étant agrégées de manière à former des structures complexes et interconnectées constituant le matériau précomposite (2), lesdites structures (210) se présentant sous forme de fibres ou d'agrégats de taille caractéristique comprise entre 100 et 400 nm, et
 - un deuxième réseau fibrillé (22) formé à partir desdites structures (210) dudit premier réseau nanoscopique (21), de manière à présenter une structure ramifiée, fibrillée, et interconnectée de filaments (220) dans ledit réseau de fibres thermoplastiques (31), lesdits filaments (220) ayant une épaisseur comprise entre 1 et 2 μm , et
 - un troisième réseau de silice dans ledit matériau polymère thermoplastique (3).
- [Revendication 2] Matériau composite (1) selon la revendication 1, selon lequel la fraction de matériau précomposite (2) dans ledit matériau composite absorbant (1) varie entre 10 et 70% en poids, et de préférence entre 30 et 50% en poids.
- [Revendication 3] Matériau composite (1) selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, selon lequel le polybororganosiloxane (21) est choisi parmi le polyborodiméthysiloxane et ses dérivés.
- [Revendication 4] Matériau composite (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

selon lequel ledit matériau polymère thermoplastique (3) est choisi parmi les caoutchoucs styrène-butadiène-styrène SBS (Kraton), les styrène-butadiène (SBR), polyuréthanes thermoplastiques (TPU), l'éthylène-propylène EPR, le caoutchouc nitrile butadiène (NBR), le polyéthylène ou le polyéthylène-acétate de vinyle (PEVA), ou les polymères élastomères acryliques.

[Revendication 5]

Procédé de fabrication d'un matériau composite (1) apte à absorber les impacts tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant les étapes suivantes :

- A) mélange d'un matériau dilatant (21) choisi parmi les polybororganosiloxanes avec un gel réactif de nanoparticules de SiO_2 pour former un matériau précomposite (2) comprenant le premier réseau nanoscopique (21) de nanoparticules de SiO_2 ;
- B) incorporation dudit matériau précomposite (2) dans un matériau polymère thermoplastique (3), pour former une structure ramifiée fibrillée et interconnectée (220) de filaments de matériau précomposite (2) dans un réseau de fibres thermoplastiques (31), lesdits filaments (220) constituant le deuxième réseau fibrillé (22) ;
- C) mise en forme de la structure ramifiée, fibrillée et interconnectée (220) de filaments de matériau précomposite (2) dans ledit réseau de fibres thermoplastiques (31), de manière à obtenir ledit matériau composite (1).

[Revendication 6]

Procédé selon la revendication 5, dans lequel, l'étape A comprend la dissolution préalable dudit matériau dilatant (21) dans un solvant, pour favoriser l'homogénéité du mélange homogène dudit matériau dilatant dans ledit gel réactif de nanoparticules de SiO_2 , l'étape de mélange proprement dite étant suivie d'une étape d'élimination dudit solvant par rotavaporisation.

[Revendication 7]

Procédé selon la revendication 5, dans lequel dans lequel, l'étape A est réalisée en excluant l'utilisation de solvant et de COV et comprend les sous-étapes suivantes :

- A1) mélange à température ambiante dudit matériau dilatant (21) et dudit gel réactif de nanoparticules de SiO_2 pour obtenir un prémélange de matériau dilatant et de silice ;
- A2) augmentation progressive de la température dudit

prémélange de matériau dilatant et de silice jusqu'à atteindre 250°C pour obtenir ledit matériau précomposite (2) ;

- A3) refroidissement dudit matériau précomposite (2) jusqu'à une température comprise entre 110°C- 150°C.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel l'étape B) comprenant les sous-étapes suivantes :

- B1) broyage dudit matériau précomposite (2) ;
- B2) incorporation dudit matériau précomposite (2) broyé dans un matériau polymère thermoplastique (3), puis traitement thermique du mélange ainsi obtenu à une température T_f d'au moins 150°C et supérieure d'au moins 15 °C du point de fusion ou de la transition vitreuse dudit matériau polymère thermoplastique (3);
- B3) maintien à T_f dudit mélange ainsi obtenu jusqu'à fusion dudit polymère thermoplastique (3) ;
- B4) ajout de particules de silice dans ledit mélange obtenu à l'issue de l'étape B3.

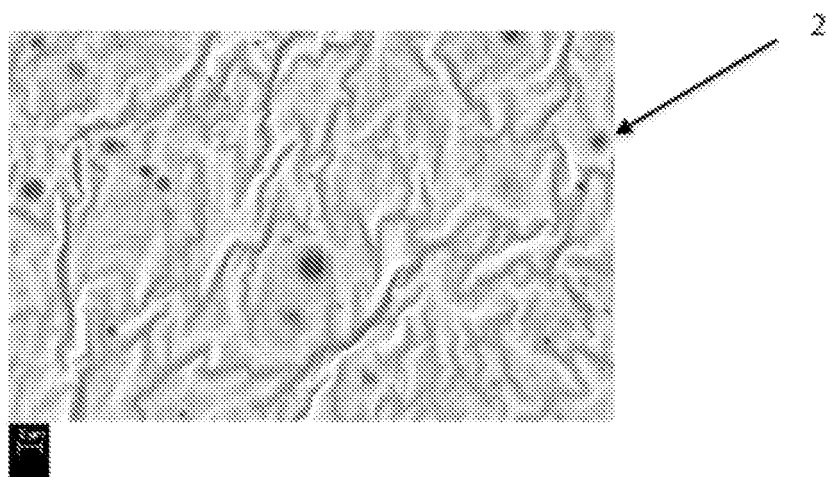
[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel l'étape B) de préparation dudit matériau polymère thermoplastique (3) est réalisée par émulsification dudit matériau précomposite (2) dans une suspension aqueuse de latex et d'un surfactant pour favoriser l'émulsification.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel on ajoute, dans ladite suspension aqueuse de latex et de surfactant, au moins un tensioactif choisi parmi le dodécylsulfate de sodium (SDS), des tensioactifs à base de silicone, et leurs mélanges.

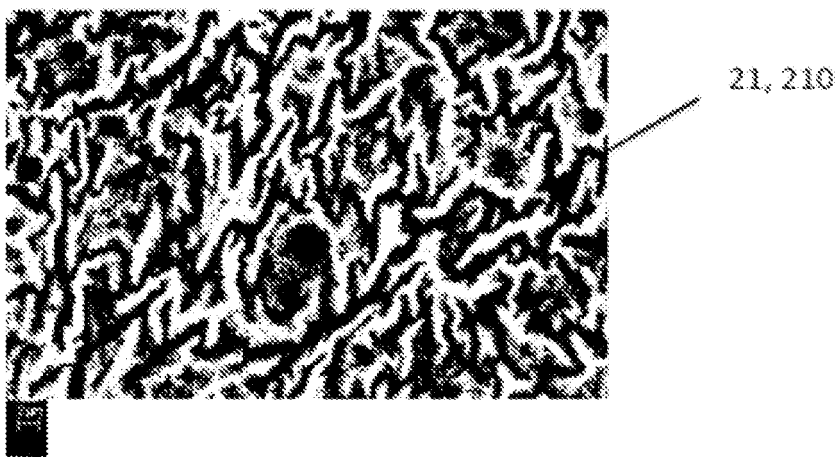
[Revendication 11] Utilisation d'un matériau composite apte à absorber les impacts tel que fabriqué selon le procédé de fabrication défini selon la revendication 8, à titre de matériau de protection contre les impacts.

[Revendication 12] Utilisation d'un matériau composite apte à absorber les impacts tel que fabriqué selon le procédé de fabrication défini selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, pour la fabrication de tissus aqueux, de tissus fonctionnels, ou pour la fabrication de fils tissés ou non tissés enduits.

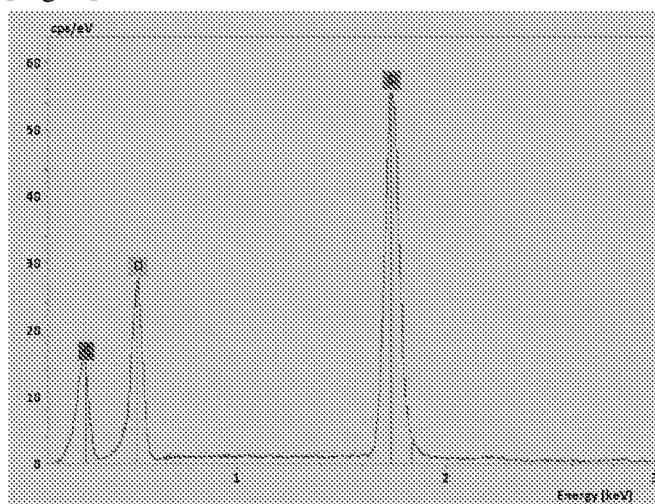
[Fig. 1]



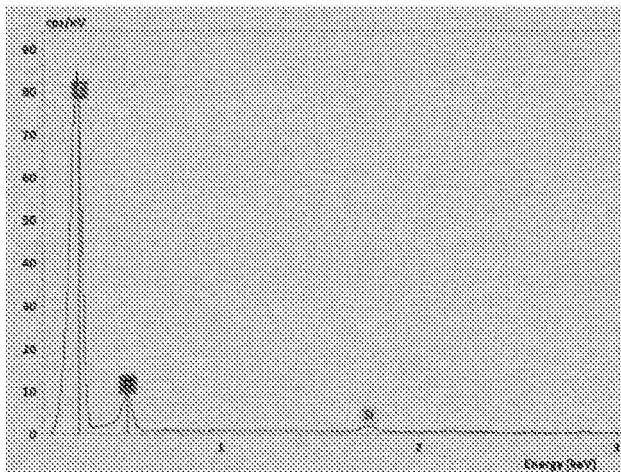
[Fig. 2]



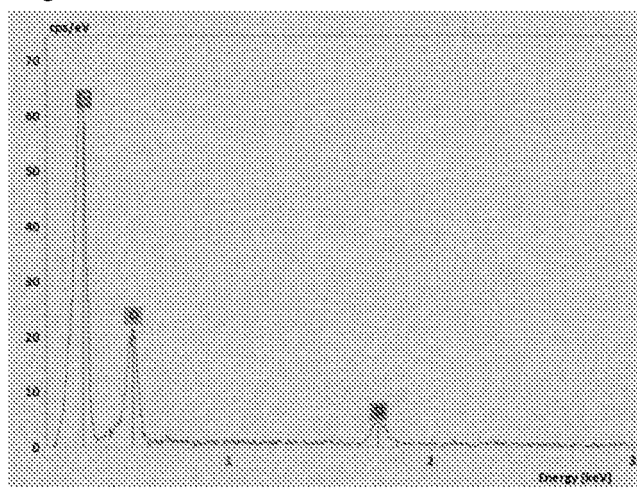
[Fig. 3]



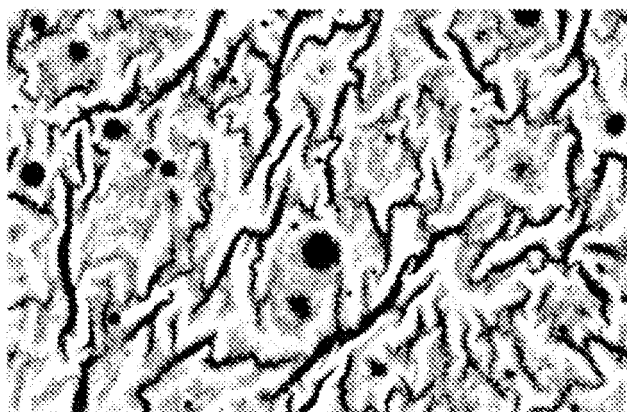
[Fig. 4]



[Fig. 5]

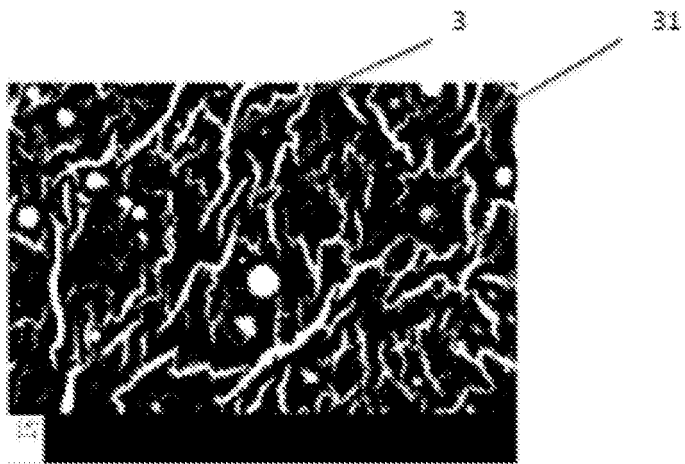


[Fig. 6]

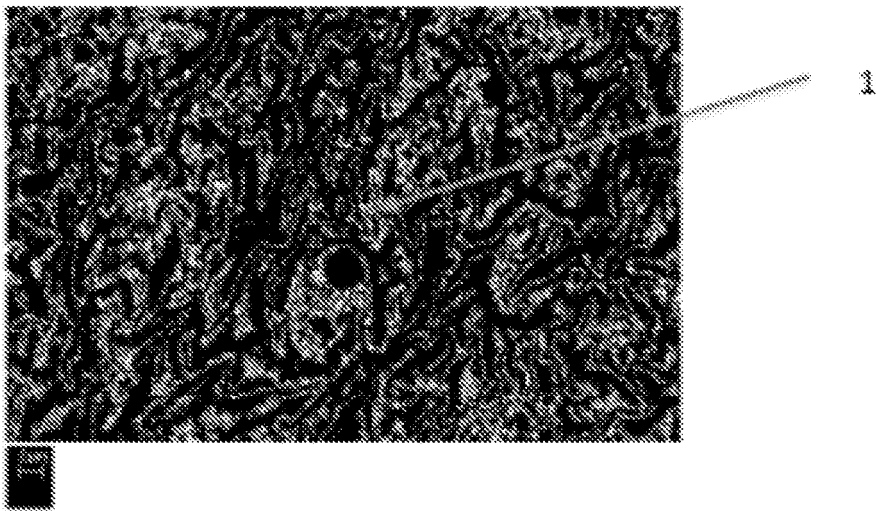


18

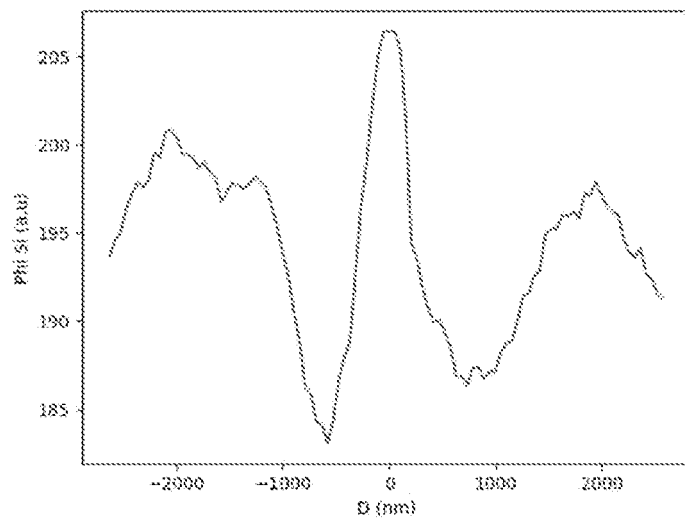
[Fig. 7]



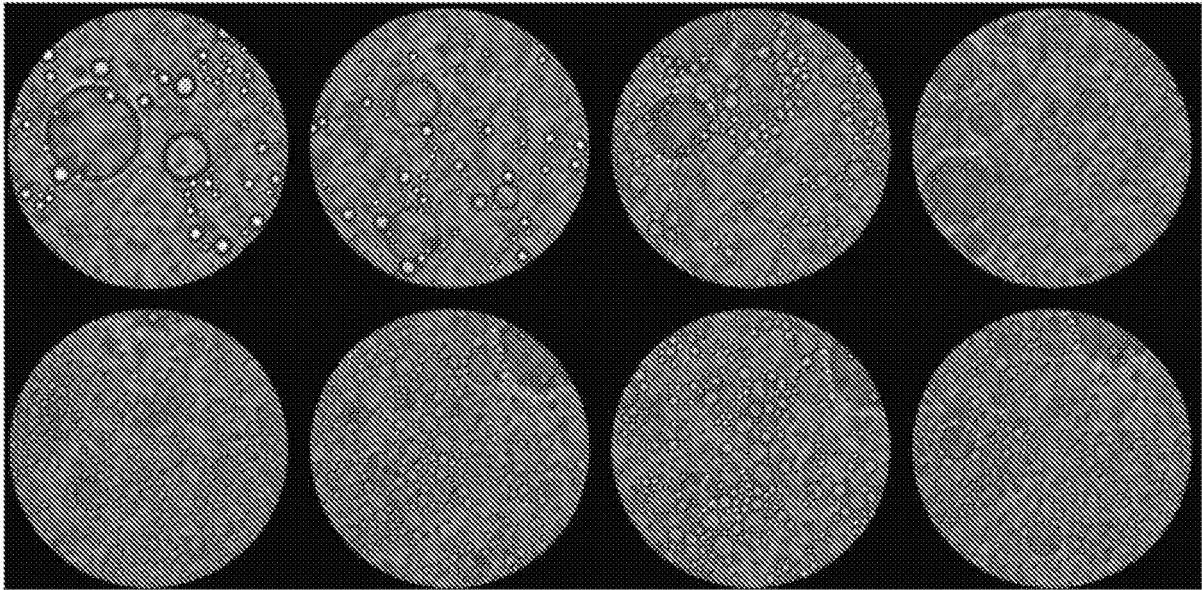
[Fig. 8]



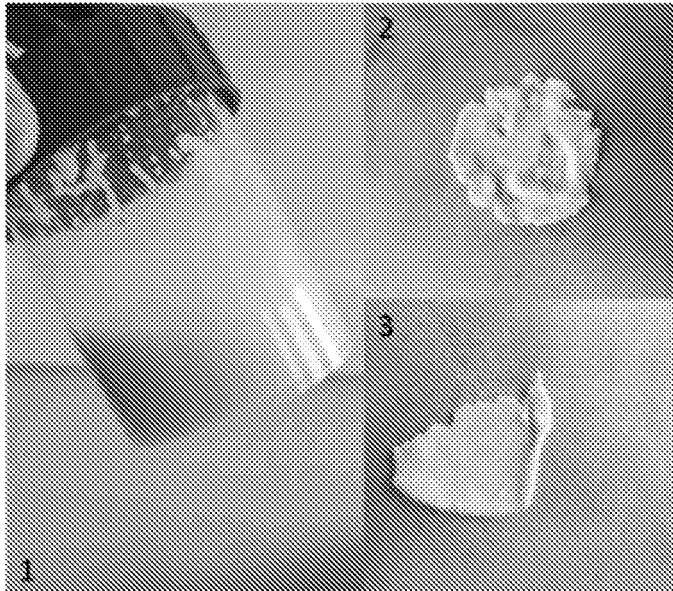
[Fig. 9]



[Fig. 10]

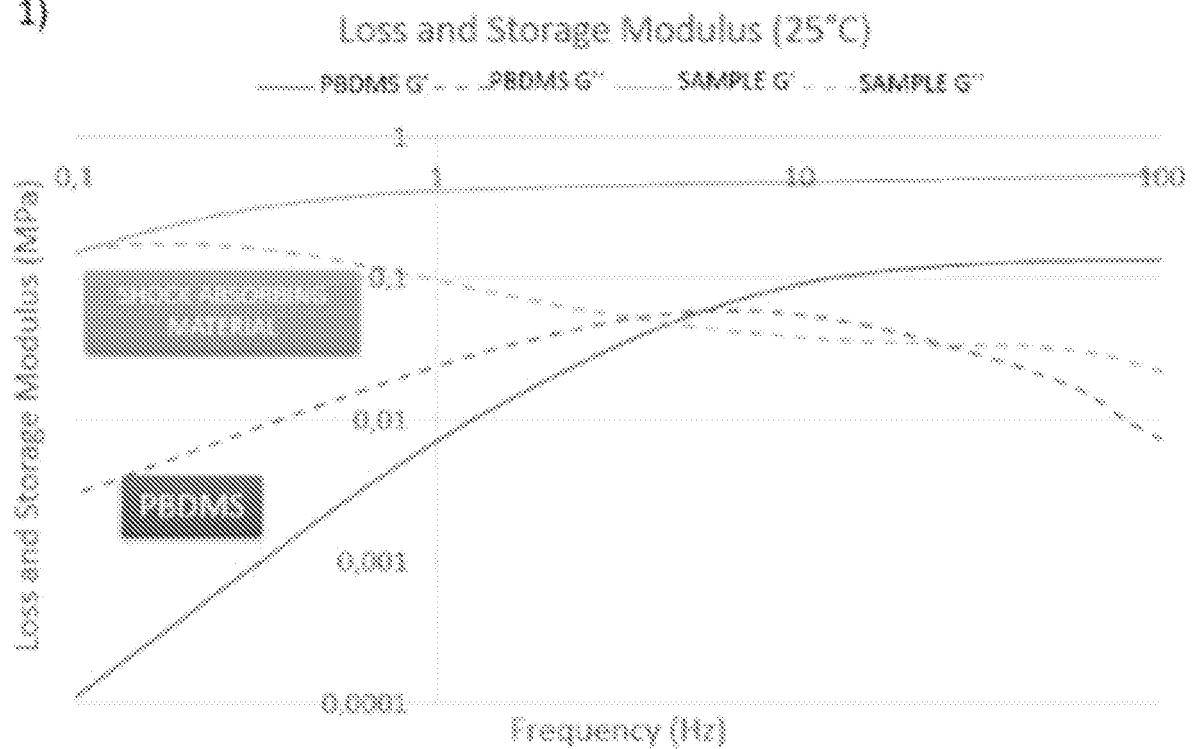


[Fig. 11]

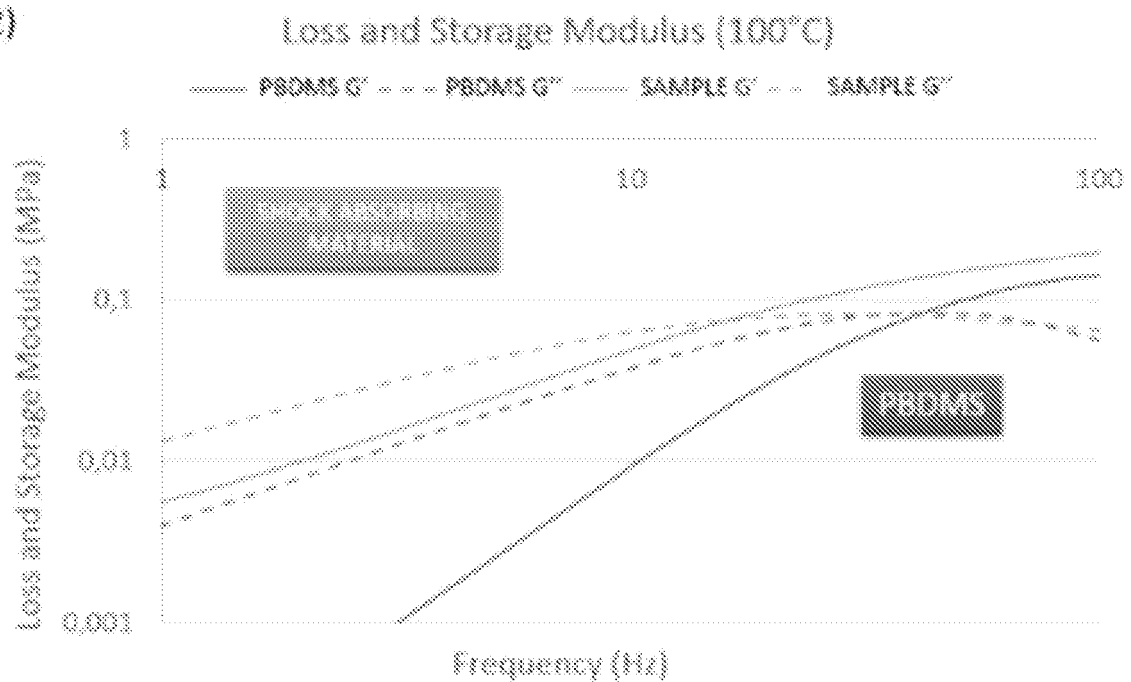


[Fig. 12]

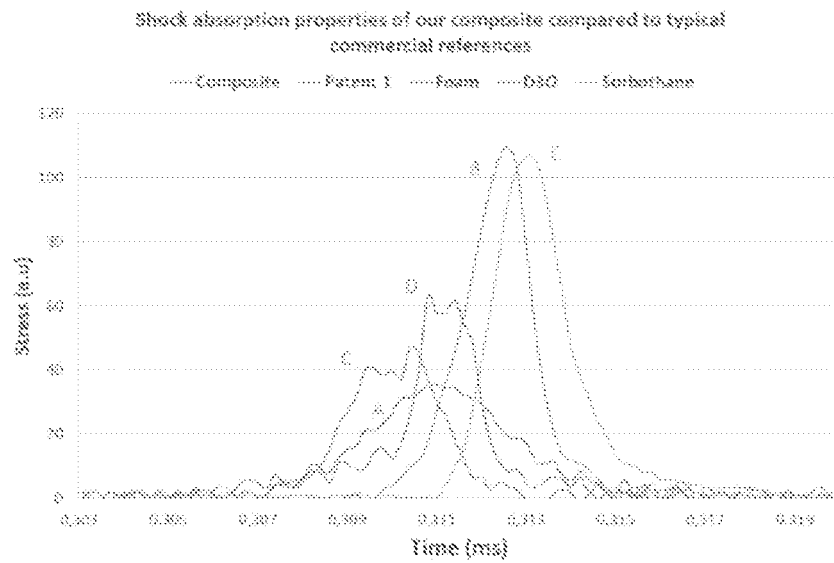
1)



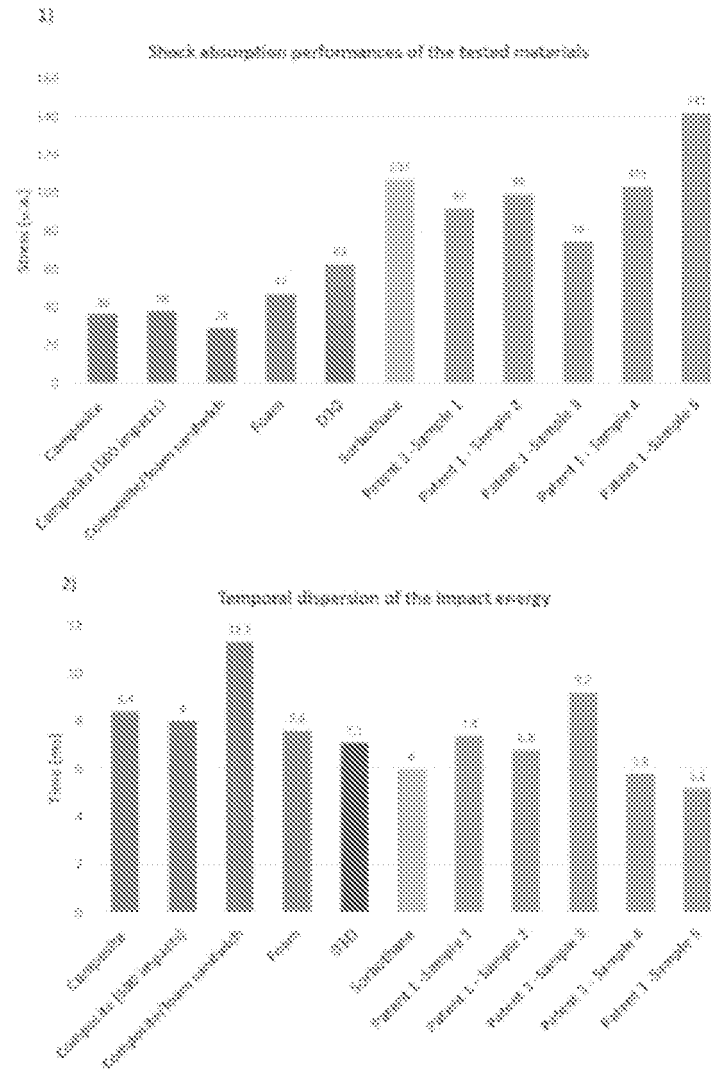
2)



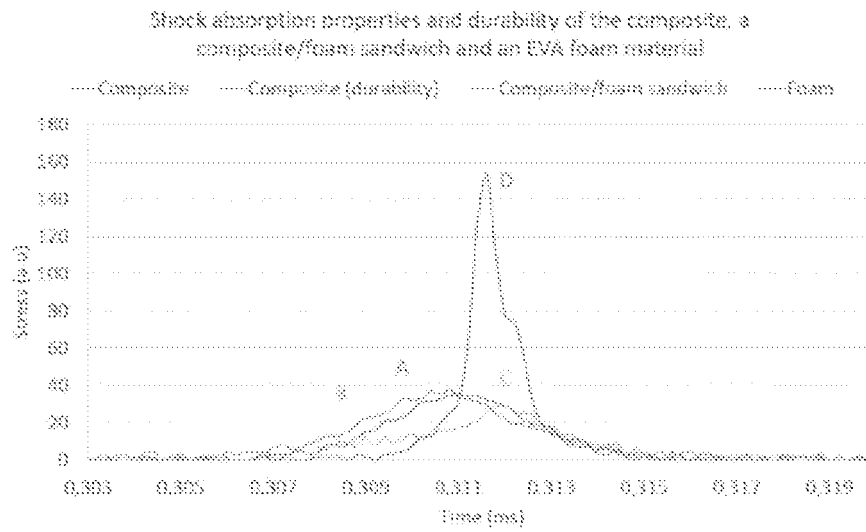
[Fig. 13]



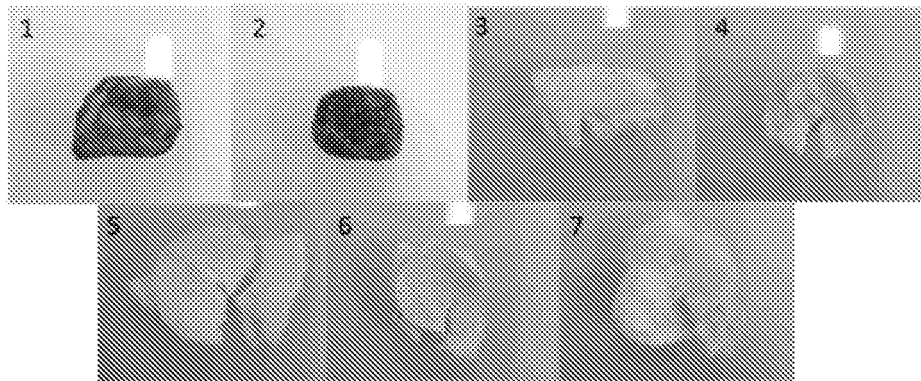
[Fig. 14]



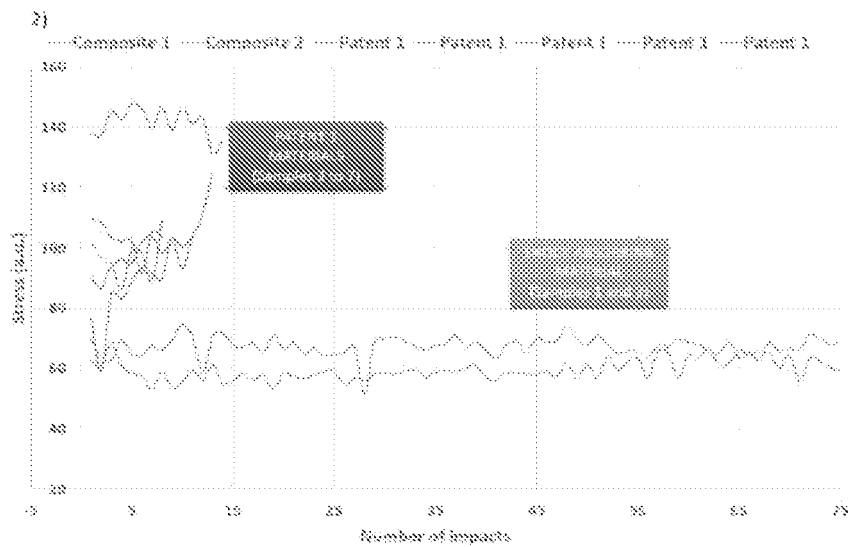
[Fig. 15]



[Fig. 16]



[Fig. 17]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**US 2021/238406 A1 (ZHANG KANG [CN] ET AL)
5 août 2021 (2021-08-05)**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT