

Brevet N° **83332**
 du **4 mai 1981**
 Titre délivré : **2027**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc.dite MONTEDISON S.p.A., 31 Foro Buonaparte, Milan, Italie (1)

représentée par E.Meyers & E.Freylinger, Ing.conseils en propr.ind., (2)
46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires

dépose(nt) ce quatre mai mil neuf cent quatre vingt un (3)
 à *15⁰⁰* heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Procédé de préparation d'articles manufacturés à base de polymères (4)
thermoplastiques contenant des fibres de verre et articles obtenus"

2. la délégation de pouvoir, datée de *Milan* le *23 avril 1981*

3. la description en langue *française* de l'invention en deux exemplaires;

4. *--* planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le *quatre mai mil neuf cent quatre vingt un.*

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1. Giovanni DI DRUSCO, 106 Viale Po, Ferrara, Italie (5)

2. Antonio CHIOLLE, 156 via Darsena, Ferrara, Italie

3. Sergio DANESI, 242 via dei Frutteti, Ferrara, Italie

4. Lino CREDALI, 22 via Calari, Casalecchio di Reno, Bologna, Italie

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) *brevet* déposée(s) en (7) *Italie*

le *six mai mil neuf cent quatre vingt* (8)
sous le No 21818 A/80.

au nom de *le déposante* (9)

élit(élient) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)

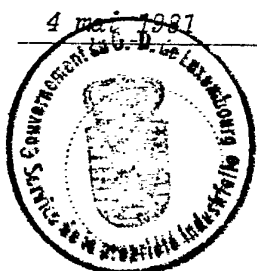
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à *six* mois. (11)

Le *un des mandataires*

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à *15⁰⁰* heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Revendication de la priorité d'une demande de
brevet déposée en Italie le 6 mai 1980 sous
le No 21818 A/80

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé de préparation d'articles manufacturés à
base de polymères thermoplastiques contenant des
fibres de verre et articles obtenus

La soc.dite
MONTEDISON S.p.A.
31 Foro Buonaparte
I - Milan

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de feuilles ou plaques minces de polymères oléfiniques contenant un renforcement de fibres de verre ; par ailleurs, elle se rapporte à des corps en plusieurs couches formés en un matériau polymérique contenant les feuilles ci-dessus comme composants.

On sait comment améliorer les propriétés mécaniques d'articles manufacturés basés sur une matière plastique polymérique, en y incorporant des matériaux fibreux de renforcement dotés d'un fort module de flexion élastique, comme des fibres de verre, de cellulose, d'amiante, de carbone et autres.

Les procédés employés pour préparer des articles ainsi renforcés sont ceux basés sur une injection sous pression de mélanges du polymère fondu et des fibres, qui sont cependant adaptés à la préparation d'articles de petites dimensions et provoquent un manque d'homogénéité du renforcement de l'article dans ses zones les plus courbées ; ou des procédés consistant à imprégner des couches de fibres de latex polymérique en moulant ensuite à chaud les panneaux résultants. Dans ce dernier cas, le matériau fibreux est placé de façon prédominante dans la zone centrale de l'article, et ne contribue pas au renforcement.

Par ailleurs, un défaut commun aux deux procédés concerne le mauvais finissage de la surface de l'article, du fait de l'apparition du matériau fibreux à cette surface, ce qui est favorisé par l'opération de moulage.

La demanderesse a maintenant trouvé un procédé utile à la préparation d'articles manufacturés à partir d'un matériau polymérique thermoplastique, contenant des fibres de verre comme matériau de renforcement, présentant un excellent fini de surface, et où ces fibres sont distribuées de façon totalement homogène dans tout l'article.

Ce procédé, faisant l'objet de l'invention, comprend les étapes qui suivent :

(a) la préparation d'un mélange, dans une dispersion

aqueuse ou dans un milieu liquide inerte, de fibres de verre plus longues que 1 mm avec des fibrilles ou fibrilles d'au moins un polymère thermoplastique oléfinique, ayant une aire superficielle d'au moins $1 \text{ m}^2/\text{g}$, avec un rapport pondéral fibres de verre/fibrilles compris entre 3/97 et 95/5 ;

(b) la formation d'une feuille par dépôt de la dispersion sur une surface poreuse, à la suite de quoi il y a un enlèvement sensible du milieu liquide, avec dépôt conséquent des fibres de verre sur un plan sensiblement parallèle au plan principal de la feuille ;

(c) le séchage de la feuille ;

(d) le chauffage de la feuille à une température égale ou supérieure à la température de fusion du polymère oléfinique formant les fibrilles ou du polymère oléfinique ayant la température de fusion la plus élevée parmi ceux constituant les fibrilles, avec application de pression pendant un temps suffisant pour faire fondre les fibrilles.

Le terme "fibrilles" ou "fibrilles" signifie généralement des structures fibreuses, dotées d'une morphologie semblable à celle des fibres de cellulose, ayant un aspect quelquefois également pelliculaire en plus de tubulaire, et dont la longueur est généralement comprise entre 0,5 et 50 mm et le diamètre apparent (moyen) ou plus petite dimension est compris entre 1 et 500μ .

Des fibrilles ou fibrilles dotés d'une aire superficielle égale ou supérieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ sont connus depuis longtemps et sont très employés comme remplacement partiel ou total des fibres de cellulose dans la fabrication du papier ou de produits s'y rapportant.

On peut les préparer selon divers procédés décrits depuis longtemps dans la littérature.

Selon le brevet britannique No. 868 651, ces structures peuvent être préparées en ajoutant une solution d'un polymère à un non solvant du polymère, tout en soumettant simultanément le polymère précité, ou le polymère gonflé, à l'action de forces de coupe. Un procédé

semblable est décrit également dans la demande de brevet germanique No. 2 208 553.

5 Selon le brevet britannique No. 1 287 917, on obtient des structures ayant une morphologie analogue par polymérisation d'alpha-oléfinés en présence de catalyseurs de coordination, sous l'action d'efforts de coupe s'exerçant dans le milieu réactionnel.

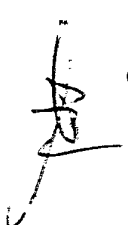
10 D'autres procédés, au moyen desquels on peut obtenir des structures fibreuses ayant les caractéristiques et les propriétés d'application ci-dessus décrites, à l'état d'agrégats plus ou moins cohérents ou de structures de filaments fibrillaires (plexofilaments) consistent à extruder à travers un orifice des solutions, des émulsions, des
15 dispersions ou des suspensions de polymères synthétiques dans des solvants, des agents émulsifiants ou des agents dispersants ou leurs mélanges, dans des conditions d'une évaporation presque immédiate du solvant ou de la phase liquide existante (processus de filage éclair).

20 De telles sortes de procédés sont décrites par exemple dans les brevets britanniques No. 891 943 et 1 262 531, dans les brevets US No. 3 770 856, 3 740 383 et 3 808 091, dans le brevet belge No. 789 808, dans le brevet français No. 2 176 858 et dans la demande de brevet germanique No. 2 343 543.

25 Les agrégats fibreux ou plexofilaments obtenus selon ces procédés peuvent facilement être désagrégés par coupage ou raffinage, jusqu'à ce que l'on obtienne des structures fibreuses élémentaires ayant une aire superficielle d'au moins $1 \text{ m}^2/\text{g}$ et pouvant être employées
30 pour la fabrication du papier ou de produits semblables.

Le brevet britannique No. 891 945 décrit, par exemple, la façon de préparer de telles structures fibreuses (fibrilles de plexofilaments) par désagrégation des plexofilaments obtenus par filage éclair de solutions polymériques.
35

Enfin, on peut avantageusement préparer des fibrilles de structures fibreuses ayant des caractéristiques analogues



d'application, en soumettant une solution, ou une suspension, une émulsion ou une dispersion d'un polymère dans des solvants et/ou des agents émulsifiants ou des agents dispersants, en l'extrudant dans des conditions d'évaporation rapide de la phase liquide, à l'action de coupe d'un
5 fluide gazeux ayant une grande vitesse et dirigé angulairement par rapport à la direction d'extrusion.

Ces sortes de procédés sont décrites dans les brevets italiens No. 949 919 et 1 030 809 au nom de la même
10 demanderesse que la présente invention.

Dans le cadre de la présente invention, on utilise des fibrilles ou fibrilles de polymères oléfiniques, comme du polyéthylène de faible ou de forte densité, du polypropylène, des copolymères d'éthylène-propylène du type statistique
15 ou séquencé, du poly-butène-1 et du poly-4-méthyl-1-pentène.

La préparation du mélange entre les fibres de verre et les fibrilles peut facilement être effectuée en dispersant ensemble les deux types de fibres dans un liquide inerte, de préférence de l'eau, sous agitation, selon les
20 procédés habituellement employés dans la technique de préparation de pulpe ou pâte de papier. Dans cette préparation, la dispersion des fibres ou bien les fibrilles polyoléfiniques doivent de préférence contenir un agent mouillant, afin d'améliorer l'aptitude à la dispersion dans
25 l'eau ainsi qu'un mélange total avec les fibres de verre. Les procédés pour rendre mouillables des fibres d'un polymère synthétique par addition d'agents mouillants sont décrits par exemple dans le brevet belge No. 787 060 et dans la demande de brevet germanique No. 2 208 553
30 ainsi que dans le brevet italien No. 1 006 878 au nom de la demanderesse de la présente invention.

Avant de former la feuille, la dispersion des fibres peut être additionnée d'agents de cohésion comme par exemple, des résines urée, acrylique, aminique, facilitant
35 la formation de la feuille également à la plus faible teneur en substances.

La préparation de la feuille au moyen de la dispersion

préparée à l'étape (a) peut être effectuée avec les
procédés et les appareils utilisés dans l'industrie du
papier pour préparer des feuilles de papier de cellulose,
permettant d'atteindre facilement un agencement des fibres
5 de verre dans la feuille sur un plan sensiblement horizon-
tal, ou sur un plan parallèle au plan de la feuille.

Quand on forme la feuille, le liquide en excès
contenu dans le mélange des fibres peut être retiré,
outre par gravité, par aspiration sous vide, ce qui
10 favorise la stabilisation de l'orientation prise par les
fibres de verre dans la direction d'alimentation de la
dispersion vers la surface poreuse, ou dans la direction
des filets fluides de l'écoulement du liquide de transport.

Le séchage de la feuille selon l'étape (c) peut être
15 effectué selon des technologies du type traditionnel
utilisées dans l'industrie du papier (sur des cylindres,
des bandes, des filets et autres) et il est de préférence
entrepris jusqu'à une teneur sèche dans la feuille proche
de 100%.

20 L'étape de chauffage (d) peut être effectuée sous
pression, continuellement dans une calandre ou, de
façon discontinue dans une presse à plaques. De préférence,
on opère en chauffant la feuille à une température
supérieure à la température de fusion des fibrilles
25 thermoplastiques s'y trouvant, en l'absence de pression,
et en refroidissant ensuite la feuille sous pression dans
une presse froide ou des moules.

En général, il est possible d'obtenir une feuille
ou pellicule ayant une structure compacte et non poreuse,
30 où les fibrilles polymériques s'y trouvant ne sont plus
identifiables.

La présente invention a pour autre objet un procédé
de préparation d'articles à partir du matériau thermo-
plastique, et où au moins deux feuilles obtenues à l'étape
35 (b) ou (c) sont disposées pour former un "sandwich" avant
l'étape de chauffage (d), sur les deux faces d'une lamelle
d'un polymère thermoplastique, dépourvu ou sensiblement



dépourvu de fibres de verre incorporées, et ensuite on les soumet à l'étape de chauffage (d) tandis qu'elles reposent sur cette lamelle, à une température au moins égale au point d'amollissement du polymère thermoplastique constituant la lamelle, pendant un temps suffisant pour provoquer la fusion des fibrilles et l'adhérence de la lamelle aux feuilles.

Dans un tel cas, le polymère thermoplastique constituant la lamelle possède un module de flexion inférieur à celui des fibres de verre se trouvant dans les feuilles et est compatible avec le polymère oléfinique constituant les fibrilles que l'on emploie.

Quand on dit que le polymère thermoplastique constituant la lamelle est sensiblement dépourvu de fibres de verre, cela signifie que ces fibres peuvent éventuellement être présentes, mais seulement en des quantités ne pouvant essentiellement modifier la valeur du module de flexion du polymère en lui-même, par exemple de pas plus de 10% de cette valeur.

On peut citer comme exemple des polymères adaptés pour cette lamelle : le polyéthylène, le polypropylène, des copolymères d'éthylène-propylène, du polystyrène, des polyuréthanes, des terpolymères de styrène-butadiène-acrylonitrile, ou leurs mélanges.

La structure interne de la lamelle utilisée peut être soit compacte ou cellulaire ou expansée. ^{De préférence,} le polymère ou le matériau polymérique la constituant a des températures de fusion comprises entre 135 et 172°C.

On obtient ainsi des articles polymériques manufacturés contenant un renforcement de fibres de verre consistant ou comprenant une structure formée de trois couches compactes, dont deux sont préparées en un polymère oléfinique où sont incorporées des fibres de verre, et elles sont thermosoudées à la troisième couche qui est un intermédiaire par rapport à elles, et qui est préparée en un polymère thermoplastique compatible avec le polymère oléfinique des deux autres couches, et qui est totalement

Deux mots
ajoutés

ou sensiblement dépourvu de fibres de verre incorporées et possède un module de flexion inférieur à celui des fibres de verre contenues dans les deux autres couches. De tels articles révèlent, à teneur en fibres de verre
 5 incorporées, forme et épaisseur totale égales, des propriétés mécaniques, en particulier flexibilité et résistance à l'impact, bien supérieures à celles des articles préparés à partir de polymères analogues, où la charge de fibres est dispersée de façon homogène dans la
 10 masse de l'article, ou de façon prédominante à l'intérieur de cette masse.

Dans la pratique, le processus complet de préparation de tels articles composés ou stratifiés comprend les étapes consécutives qui suivent :

15 (A) la préparation d'un mélange dans une dispersion aqueuse, ou dans un autre liquide inerte, de fibres de verre ayant une longueur dépassant 1 mm avec des fibrilles ou fibrilles d'au moins un polymère thermoplastique oléfinique, ayant une aire superficielle d'au moins $1 \text{ m}^2/\text{g}$,
 20 avec un rapport pondéral fibres de verre/fibrilles compris entre 3/97 et 95/5 ;

(B) la formation d'une feuille par dépôt de cette dispersion sur une surface poreuse, par laquelle il y a une élimination sensible du milieu liquide, avec un
 25 agencement des fibres de verre sur un plan sensiblement parallèle au plan principal de la feuille ;

(C) le séchage de la feuille ;

(D) la disposition en "sandwich" d'au moins deux de ces feuilles sur une lamelle d'un polymère thermoplastique compatible avec le polymère oléfinique constituant les
 30 fibrilles, sensiblement sans fibres incorporées de verre, ayant un module de flexion inférieur à celui des fibres de verre dans les feuilles ci-dessus, par dépôt de ces feuilles sur les faces de la lamelle ;

35 (E) le chauffage des feuilles, à une température égale à la température de fusion du polymère oléfinique constituant les fibrilles dans les feuilles, et au moins égale à



la température d'amollissement du polymère thermoplastique constituant la lamelle, par application de pression, pendant un temps suffisant pour provoquer la fusion de fibrilles et un amollissement au moins superficiel de la lamelle, avec en conséquence, l'adhérence des feuilles à la lamelle.

L'étape de séchage (C) peut représenter une opération non séparée de l'étape de collage ou de liaison (D), et peut être effectuée pendant ou après le collage des feuilles à la lamelle polymérique, avant l'étape de chauffage (E) de tout le corps.

L'étape (D) peut facilement être effectuée par exemple en préparant la lamelle par extrusion, entre deux feuilles obtenues à l'étape (C) ou (B). Ensuite, l'étape (E) peut être effectuée en chauffant l'article collé sous pression, par exemple dans une presse à plaques.

Ainsi, la présente invention a pour autre objet des articles manufacturés faits de polymères thermoplastiques, consistant ou comprenant une structure à trois couches, deux de ces couches étant préparées en un polymère oléfinique où sont incorporées 3 à 95% en poids de fibres de verre ayant plus de 1 mm de long, agencées sensiblement sur un plan parallèle au plan principal de chaque couche, ces deux couches étant thermosoudées à la troisième qui est entre elles, et est préparée en un polymère thermoplastique compatible avec le polymère oléfinique des deux autres couches, et où ne sont sensiblement pas incorporées de fibres de verre et qui possède un module de flexion inférieur à celui des fibres de verre se trouvant dans les deux autres couches.

Les exemples qui suivent sont donnés pour illustrer l'invention sans cependant en limiter le cadre.

Exemple 1.

Préparation de feuilles de polyéthylène contenant des fibres de verre comme renforcement.

Dans un mélangeur, on a préparé une dispersion aqueuse de 7 kg de fibrilles de polyéthylène de forte densité (indice de fusion : 7, température de fusion : 135°C),

présentant une aire superficielle de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, et pré-traitées avec de l'alcool polyvinylique acétalisé selon le procédé décrit dans le brevet italien No. 1 066 878, avec 3 kg de fibres de verre d'une longueur de 6 mm, d'un diamètre de l'ordre de 14μ , d'une densité de $2,54 \text{ g/cc}$ et ayant un module de flexion de l'ordre de $810306 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

Cette dispersion a été diluée avec de l'eau jusqu'à un volume de 1000 litres, puis raffinée dans un raffineur conique à lames ouvertes pendant 25 minutes. Après raffinage, les fibres de verre avaient une longueur moyenne de l'ordre de 4 mm. La suspension a été ensuite encore diluée jusqu'à une concentration en fibres de 5 g/l , et transformée en une feuille sur une machine continue pour le papier, à une vitesse de 40 m/mn .

Après pressage et séchage à 120°C pendant 5 minutes, la feuille ainsi obtenue (feuille (a)) a été calandree à une température comprise en moyenne entre 135 et 150°C sous une pression de $88,3$ bars pendant 15 secondes à une vitesse de 4 m/mn pour obtenir ainsi une feuille ou pellicule de structure compacte.

En opérant de la même façon, mais en utilisant des fibrilles de polyéthylène ayant un indice de fusion de $0,3$ et 5 respectivement et une température de fusion de 135°C , deux autres feuilles (b) et (c) ont été préparées qui, après calandrage dans les conditions employées pour la feuille (a) avaient l'aspect de feuilles ou pellicules de structure compacte.

Les caractéristiques des trois produits après calandrage sont enregistrées au tableau I.

Préparation d'une structure à couches selon l'invention.

En utilisant une presse à plaques, fonctionnant à une pression de $4,9$ - $19,6$ bars et à une température de 150°C , on a préparé 7 structures à couches en faisant adhérer, aux deux faces principales d'une plaque faite en un polyéthylène de forte densité (indice de fusion : 5 , température de fusion : 135°C), ayant un module de flexion de $16677 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ et une épaisseur de l'ordre de $1,3 \text{ mm}$, en une quantité

égale sur chaque face, un nombre croissant de feuilles précédemment préparées du type (a) et (b) respectivement.

Les propriétés des structures ainsi obtenues sont enregistrées au tableau II.

5 Exemple 2. (Essai de comparaison)

Du polyéthylène du type utilisé pour préparer la feuille (a) de l'exemple précédent a été mélangé à 30% en poids (en se référant au mélange) de fibres de verre comme celles utilisées dans cet exemple. Le mélange a
10 été extrudé à 205°C dans une extrudeuse à vis double Pasquetti, et le produit extrudé a été granulé pour être ensuite transformé en petites plaques par traitement pendant 5 minutes à 180°C dans une presse à plaques.

Les mêmes granules ont également été utilisés pour
15 préparer une plaque par injection sous pression à 225°C dans un injecteur sous pression du type GBF. Les caractéristiques des plaques sont enregistrées au tableau III.

Exemple 3.

On a répété la préparation des structures à couches
20 de l'exemple 1, à la différence qu'un traitement thermique en l'absence de pression a d'abord été effectué, en plaçant la lamelle de polyéthylène collée aux feuilles du type (a) et (b) dans un four à 180°C puis en transférant le tout dans une presse à plaques à froid opérant à 196,2
25 bars, pendant 10 secondes. Les propriétés des structures résultantes sont analogues à celles des structures à couches de l'exemple 1.

Exemple 4.

En opérant selon les mêmes modalités et en utilisant
30 les mêmes fibrilles de polyéthylène et les mêmes fibres de verre que pour la feuille (a) de l'exemple 1, on a préparé des feuilles contenant 50% en poids de fibres de verre et ayant, après séchage, les caractéristiques qui suivent :

35 épaisseur : 208 μ
 poids : 220 g/m^2
 densité : 1,07 g/cm^3

charge de rupture transversale : 13,73 N

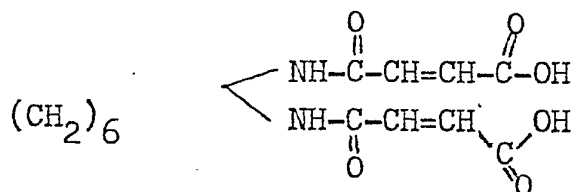
charge de rupture longitudinale : 19,13 N

On a placé un nombre croissant de feuilles, en une quantité égale, sur les deux faces d'une plaque de polyéthylène de forte densité semblable à celle de l'exemple 1, et on les a forcées à adhérer selon le procédé employé à l'exemple 3. Les propriétés de la structure à plusieurs couches ainsi obtenue sont enregistrées aux colonnes 1 et 2 du tableau IV.

10 Exemple 5.

On a répété l'exemple 4 en utilisant une lamelle de 1,3 mm d'épaisseur de polyéthylène ayant un indice de fusion de 0,4 et un module de flexion de $16677 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, mais les feuilles contenant les fibres de verre avaient été imprégnées, avant leur liaison à la lamelle de polyéthylène, d'une solution aqueuse contenant 0,5% en poids de γ -aminopropyltriéthoxysilane hydrolysé à un pH de 3,4 avec de l'acide acétique, et 1% d'un dérivé de l'anhydride maléique ayant pour structure

20



25 et on ensuite séchées.

Les propriétés des structures sont indiquées à la colonne 3 du tableau IV.

AP

TABEAU I.

	feuilles			méthode de caractérisation
	(a)	(b)	(c)	
Epaisseur de la feuille (μ)	195	208	305	(1)
Poids (g/m^2)	185	192	219	
Densité (g/cm^3)	0,95	0,923	0,717	
Résistance à la traction longitudinale (N)	43,75	47	32,96	(2)
Résistance à la traction transversale (N)	31,78	38,06	25,5	(2)
Rigidité à la flexion longitudinale (N/cm)	0,56	0,385	0,44	(3)
Rigidité à la flexion transversale (N/cm)	0,472	0,302	0,363	(3)

(1) Tappi 420

(2) Tappi 494

(3) Tappi 489

TABLEAU II.

	Article lié en utilisant les feuilles (a)				
	0,188	0,213	0,237	0,250	0,314
Epaisseur totale de l'article lié en sandwich (cm)					
Epaisseur totale des feuilles sur chaque face de la plaque en polyéthylène (cm)	0,0272	0,0400	0,0544	0,0800	0,0928
Teneur totale en fibres de verre dans l'article lié (%)	9,5	12,65	15,20	18,95	19,1
Module d'élasticité à la flexion (N/m^2)	25 408x10 ⁵	30803x10 ⁵	33893x10 ⁵	39044x10 ⁵	41104x10 ⁵
Charge de rupture à la flexion (N/m^2)	323x10 ⁵	386x10 ⁵	405x10 ⁵	471x10 ⁵	475x10 ⁵
Densité (g/cm^3)	1,023	1,041	1,058	1,090	1,085
Energie totale de fracture ($N.cm/cm$)	1305	1589	1236	1982	1903
Résistance au glissement dans une charge à 80°C et 58,86 bars: déformation au bout de 24 h (%)	1,75	1,70	0,92	0,92	0,90
Résistance à la fatigue (10 ³ cycles)	564	444	100	92	61
Charge au début de l'essai (N/m^2)	459x10 ⁵	500x10 ⁵	641x10 ⁵	517x10 ⁵	652x10 ⁵
Charge à la fin de l'essai (N/m^2)	298x10 ⁵	306x10 ⁵	399x10 ⁵	303x10 ⁵	424x10 ⁵

TABLEAU II. (suite)

	article lié en utilisant les feuilles (b)	procédé de mesure
Epaisseur totale de l'article lié en sandwich (cm)	0,249	0,207
Epaisseur totale des feuilles sur chaque face de la plaque en polyéthylène (cm)	0,0656	0,0864
Teneur totale en fibres de verre dans l'article lié (%)	17,3	19,4
Module d'élasticité à la flexion (N/m^2)	41398×10^5	44096×10^5
Charge de rupture à la flexion (N/m^2)	531×10^5	717×10^5
Densité (g/cm^3)	1,075	1,090
Energie totale de fracture ($N.cm/cm$)	1903	2511
Résistance au glissement dans une charge à $80^\circ C$ et 53,86 bars: déformation au bout de 24 h (%)	0,87	0,38
Résistance à la fatigue (10^3 cycles)	437	20
Charge au début de l'essai (N/m^2)	733×10^5	658×10^5
Charge à la fin de l'essai (N/m^2)	287×10^5	159×10^5

(1) ASTM-D-790

(2) ASTM-D-790

(3) Essais de "chute de bille" (impact biaxial) avec une éprouvette retenue ; béliet autographique ; poids du béliet : 10,4 kg ; hauteur de chute : 1 m ; anneau d'appui, ϕ : 33mm, diamètre du poinçon : 12,6 mm

(4) ASTM-D-2990

(5) Normes DIN 50142 sur machine plane FWO-0310 "WEBI".

TABLEAU III.

	Procédé de préparation de la plaque	
	moulage sous pression	injection sous pression
Teneur en fibres (%)	30	30
Epaisseur (cm)	0,179	0,296
Densité (g/cm ³)	1,18	1,18
Module d'élasticité à la flexion (N/m ²)	24446x10 ⁵	36837x10 ⁵
Charge de rupture à la flexion (N/m ²)	264x10 ⁵	353x10 ⁵
Energie totale de fracture (N.cm/cm)	1167	1942
Résistance au glissement sous une charge à 80°C et 58,86 bars : déformation au bout de 24 heures (%)	1,44	1,55
Résistance à la fatigue		
Nombre de cycles x 10 ³	477	36
- charge au début de l'essai (N/m ²)	411x10 ⁵	584x10 ⁵
- charge à la fin de l'essai (N/m ²)	316x10 ⁵	279x10 ⁵

TABLEAU IV.

	1	2	3
Epaisseur totale de la structure multicouche (cm)	0,161	0,272	0,272
Epaisseur totale des feuilles sur chaque face de la plaque (cm)	0,018	0,065	0,065
Teneur totale en fibres de verre dans la structure (%)	17,3	31,3	31,3
Module d'élasticité à la flexion (N/m^2)	39122×10^5	59537×10^5	66708×10^5
Charge de rupture à la flexion (N/m^2)	486×10^5	696×10^5	981×10^5
Densité (g/cm^3)	1,065	1,19	1,21
Energie totale de fracture ($N.cm/cm$)	2678	3129	4091
Résistance au glissement sous une charge à 80°C et 58,86 bars : déformation au bout de 24 heures (%)	0,707	0,406	0,215

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont
5 exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

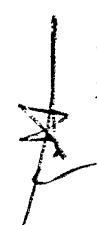


R E V E N D I C A T I O N S

=====

1. Procédé de préparation d'articles manufacturés à base de polymères thermoplastiques contenant des fibres de verre comme matériau de renforcement, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- 5 (a) préparer un mélange, dans une dispersion aqueuse ou dans un milieu liquide inerte, de fibres de verre ayant plus de 1 mm de long, avec des fibrilles ou fibrilles d'au moins un polymère oléfinique thermoplastique, ayant une aire superficielle d'au moins 1 m²/g, avec un rapport pondéral
- 10 fibres de verre/fibrilles compris entre 3/97 et 95/5 ;
- (b) former une feuille en déposant la dispersion sur une surface poreuse, afin qu'il y ait une élimination sensible du milieu liquide, avec dépôt des fibres de verre sur un plan sensiblement parallèle au plan principal
- 15 de ladite feuille ;
- (c) sécher la feuille ;
- (d) chauffer la feuille à une température égale ou supérieure à la température de fusion du polymère oléfinique constituant les fibrilles, ou du polymère oléfinique
- 20 ayant la plus forte température de fusion parmi les polymères constituant les fibrilles, avec application de pression, pendant un temps suffisant pour faire fondre les fibrilles ci-dessus.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
- 25 qu'avant l'étape de chauffage (d), au moins deux feuilles obtenues à l'étape (b) ou (c) sont disposées pour former un "sandwich" sur les deux faces d'une lamelle d'un polymère thermoplastique, sensiblement sans fibres de verre, compatible avec le polymère oléfinique constituant les
- 30 fibrilles, et ayant un module de flexion inférieur à celui des fibres de verre présentes dans les feuilles, et en ce que l'étape de chauffage (d) des feuilles est effectuée à une température au moins égale à la température de fusion des fibrilles et au moins égale à la température
- 

d'amollissement du polymère formant la lamelle, avec application de pression, pendant un temps suffisant pour provoquer la fusion des fibrilles et au moins l'amollissement superficiel de la lamelle, avec adhérence
5 conséquente de la lamelle aux feuilles.

3. Articles manufacturés, caractérisés en ce qu'ils sont à base de polymères thermoplastiques consistant ou comprenant une structure à trois couches, dont deux couches sont préparées à partir d'un polymère oléfinique
10 contenant 3 à 95% en poids de fibres de verre ayant plus de 1 mm de long, et agencées sur un plan sensiblement parallèle au plan principal des couches, lesdites couches étant thermosoudées à la troisième qui est entre lesdites couches, et est préparée d'un polymère thermoplastique
15 compatible avec le polymère oléfinique desdites autres couches, qui est sensiblement dépourvu de fibres de verre incorporées et qui possède un module de flexion inférieur à celui des fibres de verre contenues dans les deux autres couches.

