

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 février 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/12142 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 16/06, D01F 6/90

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02585

(22) Date de dépôt international : 9 août 2001 (09.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/10487 9 août 2000 (09.08.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIANYL** [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512
Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BORDES,
Bertrand** [FR/FR]; 27, boulevard République, F-38200 Vi-
enne (FR). **ORANGE, Gilles** [FR/FR]; 7, Villa du Bois
du Joli, F-95120 Soisy sous Montmorency (FR). **SASSI,
Jean-François** [FR/FR]; 16, rue du 11 novembre 1918,
F-69390 Millery (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Di-
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon - Boîte Postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.



WO 02/12142 A1

(54) Title: BUILDING MATERIAL COMPRISING A FIBROUS OR FILAMENT REINFORCEMENT

(54) Titre : MATERIAU DE CONSTRUCTION COMPRENANT UN RENFORT FIBREUX OU FILAMENTAIRE

(57) Abstract: The invention concerns a building material with hydraulic binder comprising a fibrous or filament reinforcement. The reinforcement consists of synthetic yarns and fibres, modified by a dendritic polymer. The invention concerns for example fibre cements whereof the reinforcing fibres consist of a composition comprising a polyamide and a dendritic polymer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau de construction à liant hydraulique, comprenant un renfort fibreux ou filamentaire. Le renfort est constitué de fils ou fibres synthétiques, modifiés par un polymère dendritique. Elle concerne par exemple des fibrociments dont les fibres de renfort sont constituées d'une composition comprenant un polyamide et un polymère dendritique.

Matériau de construction comprenant un renfort fibreux ou filamentaire.

La présente invention concerne un matériau de construction à liant hydraulique,
5 comprenant un renfort fibreux ou filamentaire. Elle concerne par exemple des fibro-
ciments dont les fibres sont à base de polyamide.

Les industries de bâtiment et des travaux publics utilisent de nombreuses formes
de matériaux à liants hydrauliques : mortiers, ciments, bétons, plâtres. Ces matériaux
10 peuvent être mis en forme directement sur les chantiers ou être mis en forme
préalablement pour obtenir des éléments préfabriqués, comme des tuiles ou des
panneaux. De nombreux matériaux utilisés dans ces domaines comportent des fibres de
renfort ou des surfaces textiles de renfort.

Un matériau particulièrement répandu est par exemple le béton renforcé par des
15 fibres. Un autre matériau est particulièrement répandu pour la réalisation d'éléments
préfabriqués : il s'agit des fibro-ciments. Ils consistent en une matrice cimentaire dans
laquelle sont dispersées des fibres renforçantes. Les éléments en fibro-ciment
comportent une ou plusieurs couches assemblées de ce matériau.

Comme fibres renforçantes des matériaux à liants hydrauliques on connaît les
20 fibres d'amiante. Ces fibres sont toutefois cancérigènes, leur utilisation est prohibée dans
certains pays, et elles tendent en tout cas à disparaître.

On préfère désormais utiliser des fibres organiques, comme les fibres d'alcool
polyvinylique. Ces fibres, filées en solution, présentent un module élevé, ainsi qu'un
comportement interfacial favorable vis à vis du liant hydraulique. Leur coût de fabrication
25 est toutefois élevé.

Les fibres en matière thermoplastique obtenues par filage en phase fondue
présentent généralement un coût de fabrication plus faible que les fibres d'alcool
polyvinylique. C'est le cas notamment des fibres à base de polyamide. L'utilisation dans
des matériaux de construction de fibres classiques filées en phase fondue ne permet
30 toutefois pas d'atteindre des niveaux de propriétés mécaniques satisfaisants. On pense
que ces fibres présentent un trop faible module et/ou un mauvais comportement
interfacial vis-à-vis du liant hydraulique.

La présente invention a pour objet de proposer un nouveau matériau, comprenant
une matrice à liant hydraulique et un renfort fibreux ou filamentaire obtenu par filage en
35 phase fondue, dont les propriétés mécaniques sont satisfaisantes, par exemple proches
de celles obtenues à l'aide de fibres d'alcool polyvinylique.

A cet effet, l'invention propose un matériau de construction comprenant une matrice à base de liant hydraulique, ladite matrice comprenant éventuellement des éléments granulaires, et un renfort fibreux ou filamentaire, caractérisé en ce que le renfort fibreux ou filamentaire est constitué des fils, fibres ou filaments obtenus par filage en fondu d'un matériau obtenu par mélange d'au moins les deux composés suivants :

- un polymère thermoplastique
- un composé macromoléculaire choisi parmi les dendrimères, les polymères hyperbranchés, les polymères à structure étoile ou partiellement étoile.

Le matériau selon l'invention comprend une matrice à base d'un liant hydraulique, et un renfort fibreux ou filamentaire. De telles structures de matériaux sont classiques. On connaît par exemple l'utilisation de fibres d'amiante ou d'alcool polyvinylique pour la réalisation de fibro-ciments ou de bétons renforcés. On connaît aussi l'utilisation de fibres métalliques. Le renfort fibreux peut être adjoint à la matrice, soit directement sur chantier, soit avant utilisation du matériau sur un chantier, au cours de la fabrication d'un élément préfabriqué.

La matrice est à base d'un liant hydraulique. Par liant hydraulique, on entend un matériau minéral qui durcit en présence d'eau, tel que le ciment, le plâtre. Pour la mise en œuvre de l'invention on préfère les ciments. On cite tout particulièrement le ciment de Portland, le ciment alumineux, le ciment au laitier. On cite aussi le gypse, les silicates de calcium obtenus par autoclavage, les liants à base de phosphates, de silicates de sodium, et les combinaisons de ces liants. Le liant hydraulique est mélangé à de l'eau, avec éventuellement des adjuvants et/ou des éléments granulaires. La quantité d'eau influe sur la rhéologie du produit et sur la solidification du matériau. Tous les matériaux cimentaires peuvent être utilisés.

A titre d'éléments granulaires, on peut mentionner le sable, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , le talc, le mica, le kaolin, la wollastonite, la bentonite, le métakaolin, la dolomie brute, le minerai de chrome, le calcaire, le clinker, la vermiculite, la perlite, le gypse, la cellulose, le laitier. Il peut s'agir de produits de synthèse. Ce peut être des composés cristallisés ou amorphes obtenus par exemple par broyage et tamisage à la taille désirée. On peut utiliser également la fumée de la silice condensée, de la silice broyée, de la silice pyrogénée, des cendres volantes. Un mélange de charges minérales préféré selon l'invention est un mélange qui ne contient pas ou peu de sables silico-calcaires.

Les cendres volantes pouvant être utilisées sont en général des cendres silicoalumineuses issues de la combustion dans les centrales thermiques notamment.

La granulométrie de ces cendres est habituellement comprise entre 0,5 et 200 μm .

La fumée de silice condensée, éventuellement constituant de la composition selon l'invention, présente en général une surface spécifique comprise entre 20 et 30 m²/g.

On préfère tout particulièrement les éléments granulaires dont la granulométrie est inférieure à 0,5 mm. On les utilise de préférence en proportion inférieure à 250 parts en
5 poids pour 100 part de liant.

Les adjuvants éventuellement utilisés peuvent être destinés à modifier les propriétés du matériau ou à conférer au matériau des propriétés lui permettant de s'intégrer dans le procédé de fabrication. Le matériau à liant hydraulique, de préférence un matériau cimentaire, peut par exemple comprendre des composés organiques tels
10 que des pulpes hydrosolubles ou non solubles, des flocculants tels que le polyoxyde d'éthylène, le sulfate d'aluminium, le polyacrylamide, des latex, des agents de rhéologie tels que les alginates, la carboxyméthylcellulose.

Le matériau constituant la matrice, comprenant éventuellement des éléments granulaires et/ou des adjuvants présente avantageusement un module élastique inférieur
15 à 15 GPa. C'est généralement le cas pour les matériaux ne comportant pas d'éléments granulaires ou comportant des éléments granulaires de granulométrie fine, inférieure à 0,5 mm.

Le renfort est constitué de fibres, fils ou filaments à base d'un polymère thermoplastique synthétique. Par renfort fibreux on entend un renfort apporté par des
20 fibres individualisées et de longueur limitée. Par renfort filamentaire, on entend un renfort apporté par des monofilaments, des fils multifilamentaires, ou des filés de fibres, présents dans la matrice sous forme continue.

Un renfort fibreux peut être adjoint à la matrice par mélange de fibres dans le mélange d'eau, de liant hydraulique et éventuellement d'adjuvants et/ou d'éléments
25 granulaires, avant durcissement du matériau. Selon un autre mode de réalisation le renfort fibreux est adjoint sous forme d'une surface non tissée sur laquelle on coule un mélange d'eau et de liant hydraulique, ou que l'on dépose sur le mélange d'eau et de liant hydraulique, avant durcissement. Selon un autre mode de réalisation on utilise une technique papetière pour obtenir une feuille relativement mince comprenant des fibres
30 dispersées dans la matrice. Cette dernière technique est par exemple utilisée pour la fabrication d'éléments préfabriqués de fibro-ciments.

Un renfort filamentaire peut être adjoint à la matrice sous forme d'article textile tissé ou sous forme de fils ou filaments continus apportés tels quels dans le
matériau. Le renfort peut par exemple être constitué d'un tissu ou d'une toile réalisés à
35 partir de fils monofilamentaires ou multifilamentaires, ou de fils de fibres, de préférence ouvert.

Le renfort peut également être constitué de fils ou filaments continus. Ceux-ci sont avantageusement disposés sur une couche de liant hydraulique non durci, de façon à présenter une direction préférentielle. Les fils ou filaments peuvent ainsi être disposés de façon sensiblement régulière, sensiblement parallèlement les uns des autres. Les fils ou
5 filaments continus sont par exemple disposés sur la couche de liant hydraulique par dévidage d'une ou plusieurs bobines ou d'une ensouple.

Les fils, fibres et filaments constituant le renfort fibreux ou filamentaire sont obtenus par filage en phase fondue d'un matériau thermoplastique. Le filage en fondu de fils,
10 fibres ou filaments est connu de l'homme du métier. Le matériau thermoplastique est constitué d'au moins deux composés mélangés:

- un polymère thermoplastique
- un composé macromoléculaire choisi parmi les dendrimères, les polymères hyperbranchés, les polymères à structure étoile ou partiellement étoile.

15 Le mélange des deux composants est de préférence réalisé en phase fondue, soit par extrusion puis granulation lors d'une opération précédant le filage, soit directement lors de la fusion avant filage.

Le polymère thermoplastique est de préférence choisi parmi les polyamides non aromatiques, les polyesters, les PVC, les polymères acryliques, le polypropylène. On
20 préfère tout particulièrement les polymères dont les chaînes macromoléculaires sont susceptibles de former des liaisons hydrogène entre elles, notamment les polyamides, tels que le polyamide 66, le polyamide 6, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides, et les polyesters, tels que les polyéthylène téréphtalate, le polytriméthylène téréphtalate. La fabrication de fils, fibres et filaments, par filage en fondu de ces
25 polymères est connue, et le filage des mélanges comprenant le composé macromoléculaire est effectué dans des conditions analogues.

Le composé macromoléculaire est choisi parmi les dendrimères, les polymères hyperbranchés, les polymères étoiles ou partiellement étoiles. On regroupe souvent les
30 dendrimères et les polymères hyperbranchés sous la dénomination de polymères dendritiques.

Par dendrimère, on entend une structure polymérique présentant des branchements réguliers, arborescents, généralement contrôlés, et pouvant présenter une symétrie. Ils sont par exemple réalisés par croissance arborescente de composés
35 présentant une fonctionnalité supérieure à 2, la croissance étant initiée autour d'une molécule cœur. De telles structures sont par exemple décrites dans D.A. Tomalia, A.M. Naylor et W.A. Goddard III *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.* 29, 138-175 (1990).

Par polymère hyperbranché, on entend une structure polymérique ramifiée obtenue par polymérisation en présence de composés ayant une fonctionnalité supérieure à 2, et dont la structure n'est pas parfaitement contrôlée. Il s'agit souvent de copolymères statistiques. Les polymères hyperbranchés peuvent par exemple être obtenus par
5 réaction entre, notamment, des monomères multifonctionnels, par exemple trifonctionnels, et des monomères bifonctionnels, chacun des monomères étant porteur d'au moins deux fonctions réactives différentes de polymérisation.

Les polymères dendritiques ont généralement une forme sensiblement globulaire avec une taille variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Les
10 ramifications de la construction moléculaire présentent des extrémités, dont il est possible de moduler la fonctionnalité. Par définition le nombre d'extrémités par macromolécule est supérieur à 2.

Par polymère étoile on entend une structure polymérique obtenue par croissance de chaînes macromoléculaires linéaires autour d'un monomère cœur multifonctionnel,
15 dont les fonctions terminales sont identiques. Par polymère partiellement étoile, on entend un composé comprenant un mélange de chaînes macromoléculaires étoiles et de chaînes macromoléculaires linéaires.

Parmi les composés macromoléculaires convenables pour l'invention, on peut citer
20 les dendrimères polyamides aromatiques, par exemple décrits dans les demandes de brevet WO 95/06080 et WO 95/06081; les dendrimères polyamidoamines terminés par des fonctions amines; les dendrimères polyéthylèneimine terminés par des fonctions amines, les dendrimères polypropylèneimines terminés par des fonctions amines, les dendrimères polyamines.

On peut citer tout également les polypropylène-imines à fonctionnalités
25 carboxyliques, par exemple les composés commercialisés par la société DSM sous la dénomination ASTRAMOL™, les polyamidoamines à extrémités carboxyliques, par exemple les composés commercialisés par la société Dendritech sous la dénomination STARBURST, les polyesters hyperbranchés fonctionnalisés, par exemple par l'anhydride
30 succinique, du type de ceux commercialisés par la société Perstorp sous la dénomination Boltorn. Ces composés peuvent être utilisés tels quels ou sous forme fonctionnalisée, avec des fonctions terminales différentes de celles mentionnées ci-dessus, par exemple des fonctions amines, ester, ou amide.

Les composés macromoléculaires utilisés pour la mise en œuvre de l'invention
35 comportent une quantité plus importante de fonctions terminales que les polymères linéaires. Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, on pense que les fonctions

terminales ont un effet important pour la modification des fils fibres ou filaments constituant le renfort fibreux ou filamentaire et leur comportement vis-à-vis de la matrice.

Le composé macromoléculaire présente avantageusement des fonctions terminales susceptibles de former des liaisons hydrogène. Il s'agit par exemple de fonctions acide
5 carboxylique, amine, alcool, ester, amide.

Pour une première catégorie de composés macromoléculaires, les fonctions terminales susceptibles de former des liaisons hydrogène sont présentes à l'issue du procédé de synthèse du composé. C'est par exemple le cas lorsqu'un des monomères porte une telle fonction ou un précurseur d'une telle fonction.

10 Pour une deuxième catégorie de composés macromoléculaires, les fonctions terminales susceptibles de former des liaisons hydrogène sont obtenues par post-fonctionnalisation d'un composé macromoléculaire ne portant pas lesdites fonctions terminales. Il s'agit par exemple de faire réagir un agent de fonctionnalisation présentant la fonction désirée, qui deviendra une fonction terminale, sur un composé macromoléculaire
15 présentant une structure telle que décrite précédemment.

On peut être amené à choisir la nature du composé macromoléculaire utilisé en fonction du polymère thermoplastique, et de sa température de filage. On préfère à ce titre les composés macromoléculaire présentant une stabilité thermique élevée. C'est le cas notamment des dendrimères aromatiques, et des copolyamides hyperbranchés
20 décrits ci dessous.

Les composés macromoléculaires préférés pour la mise en œuvre de l'invention sont les copolyesters hyperbranchés et les copolyamides hyperbranchés. Plus particulièrement, les copolyamides préférés sont des copolyamides hyperbranchés non
25 totalement aromatiques. De tels composés sont décrits dans la demande de brevet déposée en France le 5 mai 1999 sous le numéro 99/05885. Ils sont par exemple obtenus par réaction entre:

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



30 dans laquelle **A** est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, **B** est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec **A**, **R** est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et **f** est le nombre total de fonctions réactives **B** par monomère : $f \geq 2$, de préférence $2 \leq f \leq 10$;

- et au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :

35 (II) $\mathbf{A'-R'-B'}$ ou les lactames correspondants,

dans laquelle **A'**, **B'**, **R'** ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour **A**, **B**, **R** dans la formule (I) ;

caractérisé en ce que le rapport molaire **I/II** se définit comme suit :

$$0,05 < I/II$$

- 5 et de préférence $0,125 \leq I/II \leq 2$;

et en ce qu'au moins l'une des entités **R** ou **R'** d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

10 Selon une disposition préférentielle, le copolyamide hyperbranché est caractérisé en ce que:

▪ les entités hydrocarbonées **R**, **R'** des monomères (I) et (II) respectivement, comprennent chacune :

- i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;
- ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;
- 15 iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;
- iv. et/ou au moins un radical arylaliphatique

ces radicaux (i), (ii), (iii), (iv) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des hétéroatomes ;

- 20 ▪ et en ce que,
- **A**, **A'** est une fonction réactive du type amine, sel d'amine ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;
 - **B**, **B'** est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

25

Ainsi, les fonctions réactives de polymérisation **A**, **B**, **A'**, **B'** plus spécialement retenues sont celles appartenant au groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

Par fonction carboxylique, on entend toute fonction acide COOH, ester ou anhydride.

30 Dans le cas où **A**, **A'** correspond à une amine ou à un sel d'amine, alors **B**, **B'** représente un acide, un ester, un halogénure d'acide ou un amide et réciproquement.

Suivant une variante avantageuse, le polymère hyperbranché peut être constitué d'un mélange de plusieurs monomères (I) différents et de plusieurs monomères (II) différents, pour autant que l'un au moins de ces monomères soit aliphatique, 35 cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Outre les monomères (I) plurifonctionnels et les monomères (II) bifonctionnels, on peut envisager d'avoir un polymère hyperbranché selon l'invention comprenant également, à titre d'éléments constitutifs, des monomères mono ou plurifonctionnels (III) de type "cœur" (ou "noyau") et/ou des monomères monofonctionnels (IV) de type "limiteur de chaîne".

Les monomères de type "cœur" éventuellement compris dans le copolyamide et/ou ester hyperbranché selon l'invention, peuvent être ceux de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- ° R^1 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- ° B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;
- ° $n \geq 1$, de préférence $1 \leq n \leq 100$.

Les monomères de type "limiteur de chaîne" éventuellement compris dans le copolyamide hyperbranché selon l'invention peuvent être ceux de formule (IV) :



dans laquelle :

- ° R^2 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- ° et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A' .

Selon une modalité avantageuse, au moins une partie des monomères bifonctionnels (II) se trouve sous forme de prépolymère.

Il peut en être de même en ce qui concerne les monomères (III) de type "cœur" voire les monomères (IV) de type "limiteur de chaîne".

Les radicaux R^1 et R^2 peuvent comprendre avantageusement des fonctionnalités conférant des propriétés particulières au polymère hyperbranché. Ces fonctionnalités ne réagissent pas avec les fonctions A , B , A' , B' au cours de la polymérisation du PAHB.

Suivant un mode préféré de réalisation, $f = 2$ de sorte que le monomère (I) est trifonctionnel : ARB_2 , A = fonction acide carboxylique, B = fonction amine et R = radical aromatique.

Le polymère hyperbranché obtenu, selon l'invention, à partir des monomères I et II peut être assimilé à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par

la fonction **A** et d'une périphérie garnie de terminaisons **B**. Quand ils sont présents, les monomères (**III**) forment des noyaux. Avantageusement, le polymère hyperbranché peut comprendre des monomères monofonctionnels (**IV**) "limiteur de chaîne", situé en périphérie des dendrimères selon l'invention.

- 5 Par ailleurs, les monomères bifonctionnels (**II**) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement et sont notamment à l'origine des propriétés intéressantes des polymères hyperbranchés selon l'invention.

Les monomères (**III**) et (**IV**) permettent de contrôler le poids moléculaire.

- 10 Avantageusement, le monomère (**I**) est par exemple choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécandioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- l'acide aspartique,
- 15 - l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- et leurs mélanges.

Avantageusement et par exemple, le monomère bifonctionnel de formule (**II**) est :

- 20 - l' ϵ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque,
- et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- et/ou le lauryllactame et/ou l'acide amino-
- 25 12-dodécanoïque.

- Plus généralement, les monomères bifonctionnels de formule (**II**) peuvent être les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés ω -aminoalcanoïques comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces
- 30 acides aminés comme l' ϵ -caprolactame.

Le monomère bifonctionnel (**II**) préféré de l'invention est l' ϵ -caprolactame.

A titre d'exemples, les monomères (**III**) peuvent être, quant à eux :

- ⇒ des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque,
- 35 l'acide sébacique, l'acide dodécanoïque,

- ⇒ des diamines biprimaires, de préférence aliphatiques saturés linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la tétraméthylènediamine, la n-xylènediamine,
- 5 ⇒ des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes aminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE[®],
- ⇒ ou bien encore chaîne silicone aminée, e.g. polydiméthylsiloxane mono ou diamine.
- ⇒ des monoamines aromatiques ou aliphatiques,
- 10 ⇒ des monoacides aromatiques ou aliphatiques, ou
- ⇒ des triamines ou triacides aromatiques ou aliphatiques.

Les monomères (III), "cœur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine et l'acide adipique, la JEFFAMINE[®] T403 ou l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique.

- 15 Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport molaire des monomères (IV) sur les monomères bifonctionnels (I) est défini comme suit :

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de préférence

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

- 20 et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

Concernant le rapport molaire des monomères fonctionnels (III) "noyaux" par rapport aux monomères plurifonctionnels (I), il peut se définir comme suit :

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

- 25 de préférence

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

Avantageusement, le copolyamide hyperbranché peut se présenter sous forme de particules constituées chacune par une ou plusieurs structures arborescentes. Un tel copolyamide a pour autre caractéristique intéressante le fait de pouvoir être fonctionnalisé :

- 5 ◇ au point focal de la (ou des) structure(s) arborescente(s), par l'intermédiaire de monomères (III) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,
 ◇ et/ou à la périphérie des structures arborescentes, par l'intermédiaire de monomères (IV) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées.

10 S'agissant de l'aspect synthèse, on précisera que les copolyamides hyperbranchés peuvent être obtenus par un procédé caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser une polycondensation entre des monomères (I) et des monomères (II) qui réagissent entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV); et ce dans des conditions de température et de pression appropriées.

15 Cette polymérisation s'opère en phase fondue, en phase solvant ou en phase solide, de préférence en phase fondue ou solvant ; le monomère (II) jouant avantageusement le rôle de solvant.

 Le procédé de synthèse des polymères hyperbranchés selon l'invention peut mettre en œuvre au moins un catalyseur de polycondensation.

20 La polymérisation par polycondensation s'effectue, par exemple, dans des conditions et selon un mode opératoire équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères (II).

 La proportion en poids de composé macromoléculaire dans le mélange est de
25 préférence comprise entre 0,1 et 50%. La proportion optimale de composé dépend généralement de sa nature et de la nature de la matrice.

 Le matériau selon l'invention peut être obtenu par plusieurs procédés connus de
30 l'homme du métier dans les domaines du bâtiment et des travaux publics ou dans le domaine de la fabrication d'éléments de construction préfabriqués.

 Le matériau peut par exemple être obtenu par gâchage des constituants solides et
de l'eau, mise en forme (moulage, coulage, injection, pompage, projection, extrusion,
calandrage) puis durcissement. Ainsi, on peut procéder en apportant tous les éléments
du mélange, simultanément ou séparément. Selon cette dernière possibilité, on prépare
35 en général une composition comprenant le liant hydraulique, les fibres selon l'invention
constituant le renfort, et le cas échéant des adjuvants et/ou des éléments granulaires. On
mélange ensuite cette composition avec de l'eau.

Selon un mode de réalisation préférentiel le matériau est un fibro-ciment, c'est à dire un matériau dont le liant hydraulique est un ciment, et dont le renfort fibreux est constituées de fibres, dispersées dans la matrice par une voie papetière. Brièvement cette technique consiste à réaliser une suspension de fibres dans un mélange d'eau et de
5 ciment avec éventuellement des éléments granulaires et/ou des adjuvants, à aspirer l'eau de façon à obtenir une feuille d'un matériau comprenant du ciment non durci et des fibres, les fibres conférant un certaine cohésion à la feuille, puis à durcir le matériau. De tels matériaux peuvent en particulier être obtenus par des dispositifs de type Hatschek, couramment utilisés pour la fabrication d'éléments de construction préfabriqués.

10 Les dispositifs de type Hatschek comprennent au moins un rouleau applicateur et une bande transporteuse. Le rouleau est en contact avec la bande transporteuse, et une partie du rouleau trempe dans un réservoir comprenant un mélange d'eau, de fibres et de ciment, l'eau étant en excès. Les fibres sont en suspension dans le mélange. Le rouleau est destiné à entraîner le mélange, appauvri en eau, du réservoir sur la bande
15 transporteuse. Le dispositif comprend des moyens d'aspiration de l'eau à travers le rouleau par aspiration. Le matériau à liant hydraulique dans lequel sont dispersées les fibres, appauvri en eau, est entraîné sur le rouleau aspirant, et déposé sur la bande transporteuse au niveau où le rouleau et la bande transporteuse sont en contact. On dépose ainsi sur la bande transporteuse une couche d'un matériau non durci que l'on
20 appelle feuille cimentaire renforcée. La proportion en poids en eau dans la feuille cimentaire renforcée est par exemple de l'ordre de 30%. Les dispositifs de type Hatschek sont connus de l'homme du métier. Ils sont par exemple décrits dans le brevet AT 5970, le brevet FR 2387920, le brevet US 4428775.

25 Le mélange contenant l'eau, le ciment, les fibres, éventuellement des adjuvants et/ou éléments granulaires, contient avantageusement un composé destiné à modifier la rhéologie et le drainage du mélange, permettant en particulier d'éviter que le liant soit entraîné avec l'eau aspirée à l'intérieur du rouleau. Des compositions pouvant convenir sont par exemple décrites dans le brevet FR 2476534 et dans le brevet FR 2448516. On cite par exemple les polymères solubles dans l'eau et/ou émulsifiables auxquels on
30 ajoute des composés métalliques. Les polymères hydrosolubles ou émulsifiables dans l'eau peuvent être des alginates, polyacrylamides, alcools polyvinyliques, polysaccharides, polypeptides. Des polymères d'acrylamide solubles dans l'eau et présentant une gamme de poids moléculaires et d'indices de saponification étendus sont tout particulièrement conseillés. On peut aussi utiliser des émulsions d'acrylates. Afin d'assurer une bonne
35 capacité de floculation d'émulsions acryliques aqueuses, il est préférable que ces émulsions flocculent effectivement à l'intérieur d'une dispersion basique de ciment, par exemple en utilisant des systèmes d'émulsionnants anioniques qui sont incompatibles avec les ions calcium. Les composés métalliques sont de préférences des sulfates

métalliques comme le sulfate d'aluminium ou le sulfate de fer. Ces composés peuvent être choisis parmi la pulpe de cellulose, les polymères hydro-solubles ou hydro-émulsifiants comme les poly acrylates, les polyacrylamides, les alcools polyvinyliques, les polyoxydes d'éthylène. Le matériau cimentaire peut aussi comprendre un sulfate ou

5 hydroxyde d'ion métallique divalent, comme le sulfate de fer II, ou le sulfate d'aluminium.

Comme composés destinés à modifier la rhéologie et le drainage on cite aussi les fibres de cellulose, et en particulier les fibres de cellulose préalablement traitées par immersion dans une solution contenant un composé choisi parmi les sulfates et/ou hydroxydes métalliques, comme le sulfate de fer, l'hydroxyde de calcium ou par

10 pulvérisation sur la fibre de ces solutions. Un traitement consiste par exemple à précipiter de l'hydroxyde d'aluminium et du sulfate de calcium sur des fibres de cellulose, par traitement de ces dernières à l'aide d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium et addition subséquente d'hydroxyde de calcium.

Les fibres de renfort dispersées dans le mélange ont de préférence une longueur

15 comprise entre 1 et 50 mm. Elles présentent un titre avantageusement compris entre 0,5 et 100 dtex.

La feuille cimentaire renforcée est de préférence relativement mince, d'épaisseur par exemple comprise entre 0,1 et 100 mm, de préférence entre 1 et 10 mm. Elle est disposée sur la bande transporteuse. A ce stade du procédé la feuille est relativement

20 souple, le ciment n'ayant pas été totalement durci. Il est totalement durci ultérieurement.

La feuille cimentaire renforcée est produite en continu sur la bande transporteuse. Elle subit ultérieurement des opérations de coupe, éventuellement d'assemblage, et de durcissement.

La bande transporteuse est mue de façon continue par exemple à l'aide de

25 rouleaux d'entraînement. On dépose dessus, simultanément ou successivement, les différents éléments qui constitueront la feuille renforcée, en différents points. En un point aval du point où le matériau cimentaire renforcé est déposé sur la bande transporteuse, la feuille cimentaire renforcée est retirée de la bande transporteuse. Elle est par exemple entraînée autour d'un rouleau.

La feuille cimentaire obtenue est transformée et manipulée lors d'une phase

30 ultérieure afin d'obtenir un produit fini. La feuille peut par exemple être récupérée hors de la bande transporteuse, coupée et consolidée, par exemple par compression, puis durcie par cure thermique ou maturation. On obtient alors un article monocouche.

La feuille peut être renvidée autour d'un rouleau, avant durcissement définitif, afin

35 d'obtenir un assemblage de plusieurs épaisseurs, par exemple entre 2 et 10. Lorsque le nombre d'épaisseurs désiré est atteint, on coupe la feuille au niveau du rouleau sur la totalité des épaisseurs, et on récupère un produit non totalement durci comportant plusieurs couches. Ce produit est ensuite durci, par exemple par compression, cure ou

maturation. Avant ou pendant le durcissement définitif on peut conférer au produit une forme particulière ou une texturation de surface, par pressage sur un support de forme adaptée. On peut ainsi par exemple obtenir des formes ondulées. Les articles obtenus peuvent être coupés aux dimensions de l'article fini avant ou après le durcissement définitif.

L'invention concerne également des éléments de construction préfabriqués de type fibro-ciments, susceptibles d'être obtenus par le procédé décrit ci-dessus. On cite en particulier les tuiles, les panneaux, les réservoirs.

Les matériaux et les éléments préfabriqués selon l'invention présentent d'excellentes propriétés mécaniques. Ces propriétés sont meilleures que celles obtenues à l'aide de fibres classiques filées en phase fondu et dans certains cas sensiblement équivalentes à celles obtenues à l'aide de fibres filées en solution, de haut module, telle que l'APV.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous, uniquement à titre indicatif.

Exemple 1: synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amines par copolycondensation en phase fondue de la Jeffamine® T 403 (molécule cœur de type $R^1-B''_3$, avec $B'' = NH_2$), de l'acide 3,5-diaminobenzoïque (molécule de branchement de type $A-R-B_2$, avec $A = COOH$ et $B = NH_2$) et de l' ϵ -caprolactame (espaceur de type $A'-R'-B'$ avec $B' = NH_2$ et $A' = COOH$).

La réaction est effectuée à pression atmosphérique et sous léger balayage d'azote dans une autoclave de 1 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 322,5 g d'acide 3,5-diaminobenzoïque (2,12 mol), 239,9 g d' ϵ -caprolactame (2,12 mol), 37,3 g de Jeffamine® T 403 (0,085 mole), 4 g de 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl sulfure (Ultranox® 236) et 1,1 ml d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., puis de 200 à 230°C en 60 min, et enfin en palier à 230°C pendant 180 min. Lorsque la température de masse atteint 100°C, l'agitation est enclenchée avec une vitesse de

rotation de 50 tours par minute. La distillation commence à une température de 215°C. Après 180 min à 230°C, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé dans un seau en inox rempli d'eau. Le polymère est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes pendant 16 heures. Il est ensuite réduit en poudre à l'aide d'un broyeur à palettes et d'une grille en présence de glace carbonique.

Exemple 2: réalisation de fibres comprenant le copolyamide selon l'exemple 1.

On prépare des granulés d'une composition incluant dans une matrice polyamide 3% en masse du copolyamide selon l'exemple 1, par extrusion en extrudeuse double-vis avec double alimentation en matrice (granulés) et en additif (poudre). La matrice est du Polyamide 6 Technyl 140CP80 commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics.

On file en fondu des fils à partir des granulés préparés, à travers une filière 13 trous chacun de diamètre 250 μ m. Il s'agit d'un filage de type POY, à 4500m/min ; le fil est reçu sur un bobinoir Barmag SW46 après passage sur 2 rouleaux. Le comportement au filage est jugé très bon. Le filage est suivi d'un étirage avec reprise du fil sur banc d'étirage Dienes, à la vitesse de 450m/min, jusqu'à un titre final d'environ 44f13dtex. Les fils ainsi obtenus sont ensuite coupés pour obtenir des fibres d'une longueur de 6 mm environ.

Exemple 3 (comparatif): réalisation de fibres en polyamide sans additif

On réalise des fibres selon un procédé identique à celui décrit pour l'exemple 2, sans ajout du copolyamide hyperbranché.

Les propriétés mécaniques des fibres sont évaluées sur une machine de traction Instron à température ambiante, $E_{2\%}$ désigne le module sécant à 2% d'allongement, ϵ_{\max} est l'allongement à la rupture et σ_{\max} la contrainte nominale à la rupture. Le titre exact a été déterminé par pesée. Les résultats sont dans le tableau I

Tableau I

Exemple	Titre	$E_{2\%}$	ϵ_{\max}	σ_{\max}
2	44f13 dtex	490cN/tex (5,6GPa)	12%	55cN/tex (630MPa)
3	40f13 dtex	510cN/tex (5,8GPa)	14%	43cN/tex (490MPa)

Exemples 4,5,6: réalisation de fibro-ciment

On réalise un matériau de type fibro-ciment. Celui ci est obtenu à l'aide des matières premières suivantes:

- ciment: ciment Portland 52,5 : HTS fourni par la société LAFARGE.
- 5 - fumée de silice : fumée issue de l'industrie du ferro-silicium : 940 U fournie par la société ELKEM.
- cellulose : grade fibres courtes SG 15-16 fourni par la société Rhodia Acetow, Brésil.
- dé moussant : poudre grade 6352 DD fourni par la société Bevaloid.

- 10 Les essais sont réalisés avec une matrice de base à laquelle sont ajoutés divers types de fibres de renforcement.

La composition de la matrice est la suivante :

- | | | |
|----|---------------------|---------------------|
| | Fibres de cellulose | : 4% (10 g) |
| | Fumée de silice | : 14% (35g) |
| 15 | Ciment | : 80% (200 g) |
| | Démoussant | : 0,5% (1g) |
| | Eau | : 750g (e/c = 3,75) |

Des fibres de renfort sont incorporées à des taux variables (1% à 5%).

- 20 On dépulpe la cellulose avec une partie de l'eau, et on incorpore à cette pulpe les fibres de renfort.

Les fibres, fibres de renfort et fibres de cellulose sont alors mélangées avec le reste de l'eau pendant au minimum 10 minutes à l'aide d'un mélangeur à hélice (2000 tour/min) :

Les autres produits sont alors incorporés, en une seule fois. Le mélange est

- 25 homogénéisé pendant 5 minutes (2000 tours/min environ).

Le mélange est ensuite filtré afin de réduire la teneur en eau : on obtient ainsi un gâteau présentant un ratio eau/ciment de l'ordre de 0,5. On peut utiliser une filtration sous vide pour accélérer le processus.

Le gâteau obtenu peut être découpé avec un outil tranchant ou compressé directement,

- 30 afin de réaliser des éprouvettes de dimensions 30x120 mm (env. 50 g de pâte). Les éprouvettes sont placées délicatement dans des moules métalliques de même dimension (30x120), puis compressées pendant 5 minutes à une pression de 4 tonnes, puis 5 minutes à une pression de 8 tonnes.

Les éprouvettes sont démoulées avec soin et conditionnées au minimum 12 h (24

- 35 heures) à 20°C dans un sac étanche (humidité saturée). Ensuite les éprouvettes

subissent une cure thermique entre 60 et 90°C à 95% d'humidité pendant 24 à 48 heures.

Les propriétés mécaniques des fibro-ciments obtenus sont évaluées en flexion, sur une machine d'essai en flexion 3 points (distance entre appui : $L = 80$ mm), à une vitesse d'essai de 0.5 mm/min.

On détermine la contrainte à la rupture σ_f , et le module élastique (module d'Young) E .

- contrainte à la rupture : σ_f .

$\sigma = 3FL/(2bh^2)$ où h = hauteur des éprouvettes
10 b = largeur des éprouvettes
 F est la charge appliquée.

- module élastique (module d'Young) : E

$E = L^3F/(4bh^3y)$ où y est la flèche correspondant à la charge F

Les éprouvettes sont au préalable conditionnées au minimum 24 heures à 23°C (+ ou –
15 3°C).

Exemple 4.

On réalise un fibro-ciment selon la méthode décrite ci-dessus, comprenant 2% en poids par rapport au total des produits secs, de fibres de renfort selon l'exemple 2, de titre de
20 3,4 dtex, de longueur de 6 mm. Les propriétés du fibro-ciment sont présentées en tableau II.

Exemple 5 (comparatif) :

On réalise un fibro-ciment selon la méthode décrite ci-dessus, comprenant 2% en poids
25 par rapport au total des produits secs, de fibres de renfort selon l'exemple 3, de titre de 3,1 dtex, de longueur de 6 mm. Les propriétés du fibro-ciment sont présentées en tableau II.

Exemple 6 (comparatif) :

30 On réalise un fibro-ciment selon la même méthode que celle décrite ci-dessus, avec 2% en poids de fibres d'alcool polyvinylique dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Fibres : APV RM182, fournies par la société Kuraray
- Titre : 3.3 dtex
- Longueur : 6 mm.

35 Les propriétés du fibro-ciment sont présentées en tableau II

Tableau II

Exemple	4	5	6
Module élastique (GPa)	10	10	12
Contrainte à la rupture (MPa)	17	12	18

La figure 1 représente les courbes Contrainte-Déformation obtenues pour les différentes compositions correspondant aux exemples 4, 5, 6.

REVENDICATIONS

1. Matériau de construction comprenant une matrice à base de liant hydraulique, ladite
 5 matrice comprenant éventuellement des éléments granulaires, et un renfort fibreux ou
 filamentaire, caractérisé en ce que le renfort fibreux ou filamentaire est constitué de
 fils, fibres ou filaments obtenus par filage en fondu d'un matériau obtenu par mélange
 d'au moins les deux composés suivants :
- un polymère thermoplastique
 - 10 - un composé macromoléculaire choisi parmi les dendrimères, les polymères
 hyperbranchés, les polymères à structure étoile ou partiellement étoile.
2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé
 macromoléculaire présente des fonctions terminales susceptibles de former des
 15 liaisons hydrogène, et en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi les
 polymères dont les chaînes macromoléculaires forment des liaisons hydrogène entre
 elles.
3. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé
 20 macromoléculaire est un copolyamide hyperbranché obtenu par réaction entre:
- au moins un monomère de formule (I) suivante :
- $$(I) \quad A-R-B_f$$
- dans laquelle **A** est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, **B** est
 une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec **A**, **R**
 25 est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et **f** est le
 nombre total de fonctions réactives **B** par monomère : $f \geq 2$, de préférence $2 \leq f \leq 10$;
- et au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :
- $$(II) \quad A'-R'-B'$$
- dans laquelle **A'**, **B'**, **R'** ont la même définition que celle donnée ci-dessus
 30 respectivement pour **A**, **B**, **R** dans la formule (I) ;
 caractérisé en ce que le rapport molaire **I/II** se définit comme suit :
- $$0,05 < I/II$$
- et de préférence
- $$0,125 \leq I/II \leq 2;$$
- et en ce qu'au moins l'une des entités **R** ou **R'** d'au moins l'un des monomères (I)
 35 ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

4. Matériau selon la revendication 3 caractérisé en ce que :
- les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :
 - i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié;
 - 5 ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique;
 - iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques
 - iv. et/ou au moins un radical arylaliphatique;
 ces radicaux (i), (ii), (iii) (iv) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des
- 10 hétéroatomes ;
- et en ce que,
 - A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide;
 - B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou
 - 15 amide ou du type amine, sel d'amine.

5. Matériau selon l'une des revendications 3 ou 4 caractérisé en ce qu'au moins une partie des monomères bifonctionnels (II) se trouve sous forme de prépolymère.
- 20 6. Matériau selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisé en ce que les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

7. Matériau selon l'une des revendications 3 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend des
- 25 monomères "coeur" de formule (III):



dans laquelle :

- R¹ est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique
- 30 pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes;
- B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B';
- n ≥ 1, de préférence 1 ≤ n ≤ 100.

8. Matériau selon l'une des revendications 3 à 7 caractérisé en ce qu'il comprend des
- 35 monomères "limiteurs de chaîne" de formule (IV) :



dans laquelle :

- R² est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A'.

9. Matériau selon l'une des revendications 3 à 8 caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est un composé dans lequel A représente la fonction acide carboxylique, B la fonction amine, R un radical aromatique et f = 2.

10. Matériau selon l'une des revendications 3 à 9 caractérisé en ce que le monomère (I) est choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécadioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- l'acide aspartique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- et leurs mélanges.

11. Matériau selon l'une des revendications 3 à 10 caractérisé en ce que le monomère bifonctionnel de formule (II) est :

- l' ϵ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque,
- et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- et/ou le lauryllactame et/ou l'acide aminododecanoïque,
- l'acide amino-12-dodécanoïque.

12. Matériau selon l'une des revendications 3 à 11 caractérisé en ce que le rapport molaire des monomères (IV) sur les monomères bifonctionnels (I) est défini comme suit :

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de préférence

22

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

5 et en ce que le rapport molaire des monomères fonctionnels (III) "noyaux" par rapport aux monomères plurifonctionnels (I), peut se définir comme suit :

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

de préférence

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

et plus préférentiellement encore

10
$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

13. Matériau selon l'une des revendications 3 à 12 caractérisé

- en ce qu'il se présente sous forme de particules constituées chacune par une ou plusieurs structures arborescentes,
 - et en ce qu'il est fonctionnalisé au point focal de la (ou des) structure(s) arborescente(s), par l'intermédiaire de monomères (III) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,
 - et/ou à la périphérie des structures arborescentes, par l'intermédiaire de monomères (IV) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées.
- 15

20 14. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 66, les copolymères et mélanges de polymères à base de ces polyamides.

25 15. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la proportion en poids de composé macromoléculaire dans le mélange est comprise entre 0,1 et 50%.

30 16. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le renfort fibreux ou filamentaire est constitué de fils, fibres ou filaments dont le module élastique est supérieur à 4 GPa, de préférence 5 GPa.

17. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice à base de liant hydraulique est choisie parmi les plâtres, les ciments, et les matériaux à base de plâtres et ciments comprenant des éléments granulaires de taille inférieure à 500 μm .
- 5
18. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le module élastique de la matrice, en absence du renfort fibreux ou filamentaire, présente un module élastique inférieur à 15 GPa.
- 10
19. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le liant est un ciment, et en ce que le matériau renforcé est obtenu par voie papetière à l'aide d'un dispositif de type Hatschek.
- 15
20. Matériau selon la revendication 19 caractérisé en ce que la proportion pondérale de renfort fibreux ou filamentaire dans le matériau est comprise entre 0,5 et 5%.
21. Matériau selon l'une des revendications 19 ou 20 caractérisé en ce que le renfort est constitué des fibres dont la longueur est comprise entre 1 et 50 mm, et dont le titre est compris entre 0,5 et 100 dtex.
- 20
22. Élément de construction préfabriqué de type fibro-ciment, constitué d'un matériau selon l'une des revendications 19 à 21.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/FR 01/02585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B16/06 D01F6/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 00 68298 A (SASSI JEAN FRANCOIS ;RHODIANYL (FR); BOUQUEREL FRANCK (FR)) 16 November 2000 (2000-11-16) page 11, line 28 -page 12, line 4; claims page 13, line 3 - line 35 ---	1-22
Y	US 5 589 265 A (NEUERT RICHARD ET AL) 31 December 1996 (1996-12-31) column 4, line 24 - line 37 column 5, line 65 -column 6, line 4 ---	1-22
A	WO 95 06081 A (ALLIED SIGNAL INC) 2 March 1995 (1995-03-02) cited in the application page 34, line 32 - line 36 ---	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2001

Date of mailing of the international search report

13/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: Application No
PCT/FR 01/02585

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 053 185 A (INVENTA AG) 4 February 1981 (1981-02-04) page 1, line 62 -page 2, line 22; claims 1,4,6 -----	1,2,17, 20-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In Application No

PCT/FR 01/02585

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0068298	A	16-11-2000	FR	2793252 A1	10-11-2000
			AU	4414000 A	21-11-2000
			WO	0068298 A1	16-11-2000
US 5589265	A	31-12-1996	DE	4401233 A1	20-07-1995
			EP	0663373 A1	19-07-1995
WO 9506081	A	02-03-1995	US	5493000 A	20-02-1996
			WO	9506081 A1	02-03-1995
GB 2053185	A	04-02-1981	DE	3019900 A1	11-12-1980
			FR	2457265 A1	19-12-1980

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: internationale No
PCT/FR 01/02585

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B16/06 D01F6/90

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C04B D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, Y	WO 00 68298 A (SASSI JEAN FRANCOIS ; RHODIANYL (FR); BOUQUEREL FRANCK (FR)) 16 novembre 2000 (2000-11-16) page 11, ligne 28 - page 12, ligne 4; revendications page 13, ligne 3 - ligne 35 ---	1-22
Y	US 5 589 265 A (NEUERT RICHARD ET AL) 31 décembre 1996 (1996-12-31) colonne 4, ligne 24 - ligne 37 colonne 5, ligne 65 - colonne 6, ligne 4 ---	1-22
A	WO 95 06081 A (ALLIED SIGNAL INC) 2 mars 1995 (1995-03-02) cité dans la demande page 34, ligne 32 - ligne 36 ---	1-15
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Theodoridou, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der ionale No
PCT/FR 01/02585

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 053 185 A (INVENTA AG) 4 février 1981 (1981-02-04) page 1, ligne 62 -page 2, ligne 22; revendications 1,4,6 -----	1,2,17, 20-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De internationale No
PCT/FR 01/02585

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0068298	A	16-11-2000	FR 2793252 A1 AU 4414000 A WO 0068298 A1	10-11-2000 21-11-2000 16-11-2000
US 5589265	A	31-12-1996	DE 4401233 A1 EP 0663373 A1	20-07-1995 19-07-1995
WO 9506081	A	02-03-1995	US 5493000 A WO 9506081 A1	20-02-1996 02-03-1995
GB 2053185	A	04-02-1981	DE 3019900 A1 FR 2457265 A1	11-12-1980 19-12-1980