



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005469A6

NUMERO DE DEPOT : 09200552

Classif. Internat. : B09B C04B C08K

Date de délivrance le : 03 Aout 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 15 Juin 1992 à 15H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PRODUIT DE REGENERATION A PARTIR DE THERMODURCISSABLES CONTENANT DES FIBRES, PROCEDE POUR SA PREPARATION ET SON UTILISATION.

INVENTEUR(S) : Gardziella Arno, Rüdinhauser Berg 4, D-5810 Witten-Rüdinhauser (DE); Braun Ulrich, Pillingser Höhe 24, D-5860 Iserlohn 7 (DE); Eckert Armin, Mittelkamp 41, D-4355 Waltrop (DE); Adolphs Peter, Tellenkamp 2, D-5750 Menden-Halingen (DE); Müller Franz-Josef, Vor dem Hopey 8, D-5860 Iserlohn (DE)

PRIORITE(S) 03.07.91 DE DEA 4121990

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

Bruxelles, le 03 Aout 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

PRODUIT DE REGENERATION A PARTIR DE THERMODURCISSEMENTS
CONTENANT DES FIBRES, PROCEDE POUR SA PREPARATION ET
SON UTILISATION

- 5 L'invention concerne un produit de régénération
à partir de structures fibreuses en nappe imprégnées ou re-
vêtues de thermosensibles, le thermosensible n'étant
pas encore entièrement durci mais se trouvant dans un état
morphologique intermédiaire, ainsi qu'un procédé pour la
10 préparation de ce produit de régénération et son utilisation.
- Lors de la transformation de structures fibreuses
imprégnées de thermosensibles, il se forme des déchets qui
doivent être envoyés à la décharge. Un exemple pour cela est
la fabrication de meules tronçonneuses ou de disques abrasifs.
- 15 Dans ce cas par exemple, des tissus en fibres de verre sont
imprégnés de solutions de résines durcissables à base de phé-
nol et, après séchage entre 80 et 160°C, on découpe à partir
de là, à la matrice, des disques circulaires. Les disques sont
enduits d'un mélange pour disques abrasifs et durcis. Etant
20 donné que le processus de séchage n'est conduit que jusqu'à
un point où, d'une part la résine est non collante et, d'autre
part elle n'est pas encore passée à l'état B selon DIN 16916,

partie 1, la résine se trouve dans un état morphologique intermédiaire.

Un autre exemple sont les déchets provenant de la transformation des préimprégnés. Les tissus de fibres sont par exemple imprégnés d'une solution de résine époxydique et séchés. L'état collant et le temps de gélification résiduel sont réglables par la température du four. Les préimprégnés sont découpés à la dimension, déposés sur la surface du moule et durcis sous pression. Comme dans le cas présent également la résine commence en effet à gélifier mais n'a pas complètement durci, elle se trouve également dans un état morphologique intermédiaire.

Un autre exemple sont les déchets de coupe provenant de papier-filtre technique qui est par exemple imprégné de résines phénoliques. Il est connu de broyer des therm durcissables renforcés durcis tels que par exemple des papiers bakélinés et d'y incorporer en tant que matière de charge des matières à mouler à base de résine phénolique (Becker/Braun: Kunststoffhandbuch, édition Hanser, volume 10, "Duroplaste"). L'emploi de cette matière de charge - bien que de qualité supérieure - entraîne cependant un renchérissement de la matière à mouler par suite des coûts de broyage élevés. Etant donné que de faibles proportions de produit de régénération accroissent la viscosité à l'état fondu de la matière à mouler et modifient de ce fait le comportement à l'écoulement - durcissement, l'utilisation du produit de régénération par le transformateur de matières à mouler conduit fréquemment à des problèmes de qualité.

Les tentatives pour désagréger chimiquement de tels déchets ou les soumettre à une pyrolyse ne se sont pas imposées jusqu'à ce jour. En particulier, avec une forte proportion des fibres longues, il faut compter avec des problèmes technologiques considérables. La nouvelle version du catalogue des déchets pour 1985 remaniée par un groupe de travail de la Länderarbeitsgemeinschaft Abfall subdivise les déchets therm durcissables en deux catégories : déchets durcis et déchets non durcis. D'après cela, les déchets durcis peuvent être en-

voyés à la décharge comme les ordures ménagères, c.à d. déposés dans une décharge contrôlée ou incinérés dans une installation d'incinération des ordures ménagères. Les déchets non durcis dont l'élimination fait l'objet de cette invention doivent être traités en tant qu'ordures spéciales. Ils sont soumis à l'obligation de vérification et doivent, dans la mesure du possible, être acheminés vers une incinération d'ordures spéciales.

Etant donné que l'élimination d'un résidu par incinération est à considérer comme le dernier recours lorsqu'une réutilisation n'est pas possible, il se posait alors le problème de traiter les déchets provenant de structures fibreuses imprégnées ou revêtues de thermdurcissables non durcis de telle manière qu'une réutilisation soit possible.

Le problème est résolu par un produit de régénération constitué par des déchets broyés de structures fibreuses en nappe imprégnées et/ou revêtues de thermdurcissables se trouvant dans un état morphologique intermédiaire et, éventuellement par des matières de charge inorganiques.

Par structures fibreuses planes, on entend des treillis, des tissus, des garnitures, des contreplaqués, des papiers, des nappes, etc. en fibres minérales et organiques.

Le produit de régénération contient des fibres d'une longueur non supérieure à 10 mm, de préférence de 0,5 à 5 mm et une proportion de thermdurcissable de 10 à 50% en poids, de préférence de 20 à 40% en poids par rapport au mélange fibres/thermdurcissable.

Comme matières de charge minérales, le produit de régénération peut contenir, selon l'application visée du produit de régénération, de l'oxyde de calcium, de l'oxyde d'aluminium, de la roche pulvérisée, entre autres.

Dans le cas de déchets contenant de la résine phénolique, la résine se trouve dans un état intermédiaire entre l'état A et l'état B selon DIN 16916, partie 1, mais est de préférence non collante. En ce qui concerne les déchets contenant une résine époxydique, la résine connaît un début de gélification et présente encore un certain état collant.

Les déchets sont tout d'abord soumis, au cas où ils seraient trop gros pour le processus de broyage subsequent, à un broyage préalable qui peut par exemple s'effectuer dans un broyeur à couteaux. Les déchets préalablement
5 broyés sont ensuite fragmentés, par exemple dans un broyeur à couronnes dentées, jusqu'à des longueurs de fibre inférieures à 10 mm. Plus la résine est molle dans les déchets, plus le broyage préalable et en particulier le processus de broyage est difficile. Pour tourner cette difficulté, il
10 existe en principe trois voies.

Les déchets peuvent par exemple être soumis à un séchage plus poussé, auquel cas la réticulation des thermodurcissables se poursuit sans qu'ils passent pour autant à l'état durci. Ils peuvent également être rendus cassants par
15 refroidissement au-dessous du point de transition vitreuse. Il est en effet souvent nécessaire dans ce cas de refroidir également le dispositif de broyage. Ils peuvent en outre être broyés avec adjonction de matières de charge minérales qui enrobent les surfaces présentes et celles nouvellement for-
20 mées au cours du broyage et empêchent ainsi une agglomération. Le choix du procédé approprié dépend du degré de séchage du thermodurcissable et de l'application visée du produit de régénération. Les procédés suggérés peuvent être combinés entre eux. Pour des déchets insuffisamment séchés, il est par
25 exemple judicieux de les sécher tout d'abord à des températures plus élevées et de les broyer ensuite en ajoutant des matières de charge. On obtient par ce moyen les réactivités des thermodurcissables et la facilité d'écoulement du produit de régénération. Le broyage à basse température présente l'in-
30 convénient que les thermodurcissables sont séparés au moins en partie des fibres et que le produit de régénération s'agglomère lors du stockage ultérieur. L'agglomération peut être évitée par l'addition de matières de charge au cours du broyage ou après.

35 Parmi les trois voies proposées, on préfère l'addition de matières de charge avant ou pendant le broyage, car on peut préparer de cette manière un produit de régénération

à écoulement libre avec une fraction de thermodurcissable encore réactive qui reste liée à la matière fibreuse, même pendant le processus de broyage.

Le produit de régénération peut être mis en oeuvre en tant que composant durcissable dans des matières à mouler, dans des produits pour garnitures de friction et dans des produits réfractaires. Les matières à mouler contiennent souvent de la roche pulvérisée comme matière de charge si bien que, dans le cas présent, de la roche pulvérisée est ajoutée lors du broyage des déchets. Parmi les produits pour garnitures de friction, le sulfate de baryum, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zirconium et l'oxyde d'aluminium sont des matières de charge appropriées, alors que les produits réfractaires contiennent de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde d'aluminium ou du carbure de silicium.

On a constaté de façon surprenante que la fraction thermodurcissable du produit de régénération se trouvant dans un état morphologique intermédiaire peut remplacer la fraction correspondante de thermodurcissable non gélifié frais dans les produits, sans modifier défavorablement les propriétés physiques des corps durcis préparés à partir de là. Le produit de régénération n'est donc pas une matière de charge inerte, mais contribue fortement à économiser des matières premières à base de thermodurcissables. Grâce à l'invention, on évite l'élimination, sous forme d'ordures spéciales, de déchets constitués de thermodurcissables fibreux non durcis et les déchets sont acheminés vers une réutilisation judicieuse.

L'invention sera expliquée plus en détail au moyen des exemples suivants sans être limitée à ces modes de réalisation.

Exemples

Exemple 1

58 kg de déchets d'estampage de tissus en fibres de verre imprégnés d'une résine phénolique avec une proportion de résine de 30% en poids sont homogénéisés dans un malaxeur à double vis avec 42 kg de craie et 5 kg d'eau à une température

maximale de 80°C. Il en résulte une masse plastique qui est brisée après refroidissement et broyée en des granulés inférieurs à 200 µm. Le produit de régénération est réutilisé dans les exemples 2, 3 et 4.

5 Exemple 2

1,5 kg de produit de régénération de l'exemple 1, 3 kg de novolaque phénolique ayant un point de ramollissement de 80 à 85°C selon DIN 16916, partie 1, 0,45 kg d'hexaméthylènetétramine, 0,08 kg de stéarate de magnésium, 0,03 kg de
10 cire de lignite, 0,5 kg de farine de bois tendre, 1,5 kg de fibres de verre d'une longueur moyenne de 4 mm et 2,94 kg de craie sont intimement prémélangés et chargés sur des cylindres chauffés à 100-130°C.

La masse est comprimée et homogénéisée en une peau
15 cohérente pendant une durée de laminage d'environ 3 minutes. La peau formée est transformée en des corps moulés selon un procédé de pressage usuel. Les valeurs physiques des corps moulés durcis se situent au-dessus des valeurs minimales de type 2 selon DIN 7708.

20 Exemple 3

12,5% en poids de produit de régénération de l'exemple 1, 7,75% en poids de fibres minérales, 34,0% en poids de copeaux métalliques, 21,0% en poids de caoutchouc, 2,0% en poids de résine phénolique, 2,5% en poids d'additifs
25 de friction et 20,25% en poids de matières de charge sont mélangés dans un mélangeur puissant. Le mélange est pressé selon la manière habituelle en des garnitures de friction à 160°C et sous une pression de 150 daN cm⁻². Les garnitures de friction durcies et parachevées sont contrôlées sur le banc
30 d'essai selon des programmes établis par les constructeurs d'automobiles. Les résultats sont reproduits dans le tableau. La dureté des garnitures est mesurée selon DIN 50103 (dureté Rockwell) en plusieurs endroits avec une bille d'un demi-pouce et une force de 600 N. Les garnitures se situent toutes
35 dans le domaine de la dispersion de série de 40 à 80 HRR. Les examens au microscope ne révèlent pas de modifications

dans la structure des garnitures. Les résultats de l'essai de bruit en fonctionnement continu à plus de 14 000 km ne montrent pas de différences de confort par rapport aux garnitures comparatives (exemple 5).

5 Exemple 4

Comme dans l'exemple 3, un mélange de 25,0 % en poids du produit de régénération de l'exemple 1, de 2,5% en poids de fibres minérales, de 34,0% en poids de copeaux métalliques, de 21,0% en poids de caoutchouc, de 2,5% en poids d'ad-
10 ditifs de friction et de 15,0% en poids de matières de charge est transformé en garnitures de friction. Les résultats d'essais sont rassemblés dans le tableau. Les propriétés des garnitures ne présentent pas de modifications essentielles par rapport à celles selon exemple 3, bien que la quantité de
15 produit de régénération ait été doublée et que l'on ait renoncé à de la résine phénolique supplémentaire.

Exemple 5 (comparaison par rapport aux exemples 3 et 4)

Comme dans les exemples 3 et 4, un mélange sans produit de régénération constitué de 13,0% en poids de fibres
20 minérales, de 34,0% en poids de copeaux métalliques, de 21,0% en poids de caoutchouc, de 4,0% en poids de résine phénolique, de 2,5% en poids d'additifs de friction et de 25,5% en poids de matières de charge est transformé en garnitures de friction. Les résultats d'essais sont mis en parallèle dans le tableau
25 avec ceux des exemples 3 et 4. Les propriétés des garnitures sans produit de régénération ne présentent aucun avantage par rapport à celles des garnitures contenant du produit de régénération.

T a b l e a u

Exemples	3	4	5
Coefficient de frottement à			
100 °C	0,45	0,44	0,45
5 200 °C	0,43	0,44	0,44
300 °C	0,38	0,39	0,38
400 °C	0,37	0,39	0,38
Abrasion			
(100 arrêts avec			
10 TA = 100°C)			
primaire [mm]	0,16	0,14	0,15
secondaire [mm]	0,06	0,08	0,06
Dureté Rockwell [HRR]	52 - 73	50 - 75	55 - 77

Exemple 6

- 15 30 kg de résidus de coupe provenant de papier-filtre technique imprégné de résine sont homogénéisés dans une extrudeuse à double vis avec 70 kg de craie et 3 kg d'eau à une température de 90°C. La masse plastique résultante est brisée après refroidissement et broyée en des granules plus petits que
- 20 0,5 mm. Le produit de régénération ainsi obtenu est utilisé dans l'exemple 7.

Exemple 7

- 8.500 g d'un mélange à base de magnésie de granulations les plus diverses sont mélangés de façon homogène
- 25 avec 1000 g du produit de régénération selon l'invention provenant de l'exemple 6 ainsi qu'avec 500 g d'un résol phénolique aqueux à 70% (rapport phénol-formaldéhyde de 1:1,55).

- Après la compression en des corps moules pour l'industrie des réfractaires, on obtient une résistance à la compression à froid de 89 N/mm².
- 30

Les corps moules liés par résine synthétique sont alors chauffés jusqu'à une température de 180°C et ainsi durcis. Ils possèdent alors une résistance tellement grande qu'ils peuvent être facilement transportés et intégrés dans

des ensembles. Pour les corps moulés durcis, la résistance à la flexion à froid mesurée se situe à environ 20 N/mm^2 et satisfait ainsi aux exigences de l'industrie des réfractaires.

Revendications

1. Produit de régénération à partir de fibres et de thermodurcissables, caractérisé en ce qu'il est constitué par des déchets broyés de structures fibreuses en nappe imprégnées
5 et/ou revêtues de thermodurcissables se trouvant dans un état morphologique intermédiaire et, éventuellement par des matières de charge inorganiques.

2. Produit de régénération selon la revendication 1, caractérisé en ce que la longueur des fibres n'est pas supérieure à 10 mm, mais se situe de préférence entre 0,5 et 5 mm.
10

3. Produit de régénération selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient 10 à 50% en poids, de préférence 20 à 40% en poids de thermodurcissables par rapport au mélange fibres/thermodurcissable.

15 4. Procédé de préparation du produit de régénération selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les déchets, éventuellement après un broyage préalable, sont tout d'abord soumis à un prétraitement en vue de l'amélioration du comportement au broyage et sont ensuite broyés de manière que la longueur de fibre soit inférieure à 10 mm.
20

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'au moins un des procédés suivants est choisi en tant que prétraitement :

- a) séchage des déchets sans durcissement des thermodur-
25 cissables,
- b) refroidissement des déchets au-dessous du point de transition vitreuse du thermodurcissable,
- c) incorporation par mélange de matières de charge inorganiques.

30 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'au cours du broyage, des matières de charge inorganiques sont incorporées aux déchets.

7. Utilisation du produit de régénération selon l'une des revendications 1 à 3 en tant que composant durcissable dans des matières à mouler.
35

8. Utilisation du produit de régénération selon l'une des revendications 1 à 3 en tant que composant durcis-

sable dans des masses pour garnitures de friction.

9. Utilisation du produit de régénération selon l'une des revendications 1 à 3 en tant que composant durcissable dans des produits réfractaires.