

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 980 470

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 11 02899

⑤1 Int Cl⁸ : C 04 B 33/36 (2013.01), C 04 B 35/66

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.09.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.03.13 Bulletin 13/13.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DE CERAMIQUE INDUSTRIELLE — FR et
BIBLIONTEK — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LECOMTE GILLES, LECOMTE
GISELE et BARRE OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) : ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE
CERAMIQUE INDUSTRIELLE, BIBLIONTEK.

⑦4 Mandataire(s) : BARNY LUC.

⑤4 NOUVEAU MATERIAU ARGILO-CELLULOSIQUE.

⑤7 La présente invention a pour objet un matériau composite pour une utilisation comme barrière de protection contre le feu et/ou l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend entre 30 et 95% en masse d'argile non cuite, entre 1 et 50% de fibres cellulosiques courtes et entre 1 et 30% de fibres cellulosiques longues. Ladite invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'un tel matériau composite ainsi que diverses utilisations dudit matériau.

FR 2 980 470 - A1



La présente invention concerne le domaine des matériaux composites à matrice argileuse pour une application comme barrière de protection contre le feu et/ou l'eau. L'invention a également pour objet l'utilisation d'un tel matériau composite dans le domaine plus particulièrement de la protection des objets précieux.

Il est connu, depuis longtemps, d'utiliser des matériaux à base d'argile, crue ou cuite, dans les domaines des arts plastiques et de la construction.

Les argiles sont par définition des matières premières naturelles, à caractère fortement plastique en cru, majoritairement constituées de minéraux argileux et dont les particules ont une taille moyenne inférieure à 2 microns. Compte tenu de leur forte abondance dans les sols et de leur compatibilité positive avec l'environnement, ces matières premières constituent des ressources minérales durables. Elles sont facilement réutilisables, recyclables et peuvent être disposées en fin de vie dans la nature sans risque majeur de pollutions sanitaire et environnementale.

Les minéraux argileux, constituants majeurs de ces argiles, sont des silicates caractérisés par leur structure en feuillet (d'où le terme phyllosilicates généralement utilisé) et sont regroupés en deux familles principales :

i) La famille des phyllosilicates 1:1 (Te-Oc), caractérisée par un feuillet élémentaire constitué par l'empilement d'une couche tétraédrique (généralement siliceuse) et d'une couche octaédrique (principalement alumineuse ou magnésienne). La distance interfoliaire type de ce groupe de phyllosilicate est autour de 0.71 nm ;

ii) La famille des phyllosilicates 2:1 (Te-Oc-Te) pour laquelle le feuillet élémentaire est caractérisé par

une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Par ailleurs, les différentes substitutions hétérovalentes qui se produisent au sein des couches constitutives conduisent à l'apparition d'un déficit de charge globale du feuillet élémentaire. La neutralité électrique est alors assurée par la présence de cations compensateurs de charges dans l'espace interfoliaire. Ces cations sont susceptibles de s'hydrater et/ou d'être échangés suivant les conditions environnantes, d'où le caractère gonflable de certains minéraux argileux de cette famille. La distance basale peut varier de 0.96 to 2 nm .

Par souci de clarté, les expressions « argile » et « argiles » pourront être utilisées indifféremment dans la présente description, et désignent ici les argiles aussi bien naturelles que de synthèse qui ont une structure et des propriétés comme vu plus haut. Les matières premières argileuses comportent généralement des phyllosilicates comme les montmorillonites, les vermiculites, les illites, les chlorites, la saponite, la beidellite, la glauconite, la kaolinite, la muscovite, l'halloysite et le talc. Les proportions massiques respectives de ces phyllosilicates dans les argiles sont variables de 0 à 100%. De ce fait le ou les deux minéraux argileux prépondérants donnent leurs noms à l'argile considérée.

Les argiles sont essentiellement utilisées dans le domaine des céramiques et comme charges minérales dans l'industrie chimique. Leur disponibilité et leur non toxicité leur confèrent une place de choix comme base minérale pour le développement et l'élaboration d'éco-produits s'inscrivant dans une démarche de développement durable.

Plus spécifiquement, le couplage d'argiles avec des

fibres cellulosiques, notamment d'origine végétale, peut contribuer à activer des interactions permettant d'obtenir des propriétés finales particulières et uniques.

Les récents développements sur les composites argilo-cellulosique sont très orientés vers des applications dans le secteur du bâtiment et de l'habitat.

De manière générale, il est connu d'utiliser l'argile, qui de par ses propriétés de plasticité reste difficile à mettre en forme, en combinaison avec des additifs tels que des fibres cellulosiques. De telles fibres permettent de renforcer la structure du matériau en améliorant la cohésion de l'argile humide lors de la mise en forme du matériau tout en limitant la friabilité lors du séchage de l'argile. De manière générale, l'apport de fibres cellulosiques permet de consolider, de renforcer le matériau mais aussi de le rendre plus léger.

Les fibres couramment utilisées à cet effet sont le sisal, le chanvre, le jute et le lin en association avec des phyllosilicates montmorillonites, sépiolite et kaolinite. Les propriétés recherchées dans ce cadre sont la stabilité thermique et la résistance au feu. Cette dernière propriété est essentiellement assurée à travers l'ajout de surfactants, tels que des retardateurs de feu à base d'halogénures.

En présence de feu, l'argile subira des transformations thermiques, conférant alors globalement des niveaux de propriétés mécaniques plus importantes au matériau comparativement à l'état initial. Il ressort également de l'art antérieur que, en présence de feu, les fibres cellulosiques sont détruites. Cette décomposition rend alors le matériau poreux, ce qui en augmente le caractère de résistance au feu en diminuant sa conductivité

thermique. A contrario, cela diminue la résistance mécanique du matériau qui devient alors fragile et en diminue également la résistance à l'eau.

5 Cela met en évidence un problème technique auquel se heurte l'Homme de l'art, à savoir disposer d'un matériau suffisamment flexible (ce qui sous-entend une forte proportion de cellulose) présentant une résistance au feu suffisante (ce qui sous-entend une faible proportion de cellulose).

10 Afin de pallier cet inconvénient, la littérature fait apparaître deux techniques, toutes deux faisant appel à des additifs.

La première repose sur l'utilisation d'un additif faisant office de « retardateur ». A ce titre, peut être
15 mentionnée la demande de brevet JP590088359 qui décrit l'utilisation de poudres fines d'éléments inorganiques (argile, talc) et de pâte à papier traitée avec du phosphate d'ammonium. Le phosphate d'ammonium est un sel utilisé comme composé ignifugeant qui permet de retarder la
20 combustion de la cellulose en élevant la température de destruction de celle-ci par le biais de réactions chimiques complexes.

La seconde repose sur l'utilisation d'additifs faisant office de « renforts inorganiques ». A ce titre, peuvent
25 être citées les demandes de brevet EP0408098 et EP0109782 qui décrivent des matériaux dont la matrice est additionnée d'éléments de renfort de structure inorganiques comme de la laine de verre, des fibres de verre, du mica, etc. L'introduction d'éléments de renfort de structure
30 inorganiques permet de conserver une quantité importante de cellulose dans le matériau afin que celui-ci reste suffisamment flexible pour sa mise en forme mais aussi

suffisamment résistant mécaniquement en cas d'incendie.

De manière générale, le matériau composite objet de la présente invention se distingue des matériaux argilo-cellulosiques existant de par sa composition avantageuse permettant l'absence de tels additifs comme des
5 « retardateurs » ou des « charges de renforts inorganiques ».

La présente invention a donc pour objet un matériau composite pour une utilisation comme barrière de protection
10 contre le feu et/ou l'eau, ledit matériau composite comprenant entre 30 et 95% en masse d'argile non cuite, entre 1 et 50% de fibres cellulosiques courtes et entre 1 et 30% de fibres cellulosiques longues.

Selon un aspect préféré, la présente invention a pour
15 objet un matériau composite pour une utilisation comme barrière de protection contre le feu et/ou l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend entre 30 et 95% en masse d'argile non cuite, entre 1 et 50% de fibres cellulosiques courtes et entre 1 et 30% de fibres cellulosiques longues,
20 ledit matériau composite étant dépourvu d'additif.

Par « additif(s) » au sens de la présente invention, il faut comprendre tout élément pouvant être ajoutés dans la composition du matériau connu de l'Homme de l'art pouvant faire office de « retardateurs » ou de « charges de
25 renforts inorganiques ».

Il en résulte un nouveau matériau composite à base d'argiles alliant une consolidation sans frittage avec des propriétés de résistance au feu (non inflammable) et à l'eau (waterproof) et de résistance mécanique
30 satisfaisante. Ces caractéristiques sont déterminantes pour assurer les fonctions en service de ces nouveaux produits qui doivent servir de barrière protectrice vis-à-vis des

incendies ou des inondations pour la protection, comme cela ressortira de la description plus bas, notamment de documents ou d'objets précieux.

5 A ce jour, les produits proposés et utilisés pour la protection et/ou la conservation de documents et/ou d'objets précieux ou sensibles ne permettent de garantir qu'une partie des contraintes requises.

10 A titre d'exemple, peuvent être cités les cartons ignifugés au sel, les plastiques comportant des charges minérales ou encore les coffres forts.

15 Les cartons ignifugés aux sels permettent certes la protection contre les flammes, mais ne garantissent pas la durabilité vis-à-vis de l'eau (infiltrations des eaux de ruissellement). Par ailleurs, il y a également des risques de migration des sels vers les documents, ce qui peut s'avérer dommageable pour la conservation d'ouvrages très anciens (patrimoine).

20 Les plastiques comportant des charges minérales garantissent une excellente durabilité vis-à-vis de l'eau, par contre, la résistance aux flammes est quelque peu diminuée. Le caractère respirant est très limité dans ce cas, ce qui peut favoriser le développement de microorganismes néfastes à la conservation des documents.

25 Les coffres forts présentent des propriétés de résistance au feu et de durabilité satisfaisantes. Toutefois, ils ne sont pas respirants, sont très lourds de par leurs constitutions et nécessitent un encombrement important pour leur manipulation et leur maintenance.

30 La présente invention permet de pallier l'ensemble des inconvénients cités plus haut en proposant un nouveau matériau composite constitué de matières premières naturelles compatibles avec l'environnement et présentant

des propriétés suffisantes en terme de résistance aux flammes, mais également en terme de respirabilité et de résistance à l'eau.

5 A ce jour, de telles solutions alliant des argiles et des fibres cellulosiques courtes et longues ne sont pas décrites, ni même suggérées, par l'art antérieur, et ce a fortiori dans le domaine concerné.

Selon une forme de réalisation préférée, le matériau composite selon l'invention comprend préférentiellement 10 entre 75 et 88 % en masse d'argile non cuite.

En pratique, l'argile non cuite, autrement appelée argile crue, comprend des phyllosilicates issue de la famille 1:1 (Te-Oc) et/ou de la famille 2:1 (Te-Oc-Te).

De manière préférée, le matériau composite selon 15 l'invention comprend des phyllosilicates sélectionnés parmi les montmorillonites, les vermiculites, les illites, les chlorites, la saponite, la beidellite, la glauconite, la kaolinite, la muscovite, l'halloysite et le talc.

Selon une autre forme de réalisation, le matériau 20 composite selon l'invention comprend entre 5 et 30 % en masse de fibres cellulosiques courtes.

De manière générale, l'Homme de l'art pourra aisément sélectionner les fibres cellulosiques répondant à la notion de fibres courtes sur la base de ses connaissances 25 générales.

A titre d'exemple, ces fibres cellulosiques courtes peuvent être issues de la filière du recyclage des papiers et cartons (pulpe de cellulose). De manière préférée, les fibres cellulosiques courtes végétales sont caractérisées 30 par la présence de lignine, pentosane, cire, hémicelluloses et celluloses comme constituants majeurs. Cette catégorie de fibres est donc largement disponible sur l'ensemble du

continent en ce qui concerne les fibres courtes constituant la pulpe de cellulose.

De manière préférée, lesdites fibres cellulosiques courtes sont sélectionnées parmi les produits de recyclage de papiers et de cartons, le coton et les celluloses de
5 synthèse.

Selon une autre forme de réalisation, le matériau composite selon l'invention comprend entre 3 et 20 % en masse de fibres cellulosiques longues.

10 De manière similaire à la sélection des fibres courtes plus haut, l'Homme de l'art pourra aisément sélectionner les fibres cellulosiques répondant à la notion de fibres longues sur la base de ses connaissances générales.

Ces différentes fibres naturelles végétales comportent
15 préférentiellement une proportion massique de celluloses supérieure à 40%. Toute autre fibre présentant des caractéristiques équivalentes pourront, de manière évidente, être substituées par l'Homme de l'art.

De manière préférée, lesdites fibres cellulosiques
20 longues consistent en des fibres naturelles végétales dont les fibres de lin, de jute, de chanvre, de sisal, de noix de coco, de palme et de kapok.

De manière encore plus préférée, lesdites fibres cellulosiques longues consistent en des fibres de kapok.

25 De telles fibres longues proviennent des fruits de kapokier (*Ceiba Pentandra*), végétaux plutôt localisés dans la ceinture tropicale.

Un autre aspect innovant de l'invention repose sur le mode même d'obtention du matériau composite décrit.

30 Selon une forme de réalisation préférée, l'élaboration du matériau composite selon l'invention implique l'utilisation d'une pâte plastique et d'une barbotine.

Selon ce mode préféré, il n'est plus nécessaire d'utiliser des additifs, comme décrits plus haut, pour obtenir un matériau composite présentant l'ensemble des propriétés souhaitées de résistance mécanique, de résistance au feu et de résistance à l'eau.

Par « pâte plastique », il faut comprendre une pâte qui peut se déformer aisément tout en gardant la forme imposée sans s'affaisser sous son propre poids. Selon une forme préférée, la pâte plastique selon l'invention présente une teneur en eau comprise entre 20 et 200% par rapport à la masse totale de solide.

Par « barbotine », il faut comprendre une pâte fluide, avec une contrainte seuil faible (proche de 0,1 Pa) et un comportement rhéofluidifiant (exposant $n < 1$) et peu thixotrope (structuration faible de la barbotine au repos).

L'élaboration de la pâte plastique comporte une étape de mélange à sec des argiles (teneur entre 30 et 95% en masse) avec les fibres cellulosiques courtes (teneur entre 1% et 50% en masse). Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, ce mélange peut être effectué à une vitesse allant de 10 à 50 rpm pendant une durée variable de 30s à 24h, et plus précisément de 2 min à 6h.

Par la suite un malaxage humide est effectué avec une quantité d'eau appropriée de manière à obtenir une pâte plastique comportant de manière préférée, entre 30 et 200 % d'eau par rapport à la masse solide. Selon une forme de réalisation préférée, l'eau peut comporter des surfactants pour assurer une meilleure plasticité qui sera alors adaptée au process de mise en forme. Les surfactants ajoutés dans l'eau sont, de manière préférée mais non limitative, de l'hexamétaphosphate de sodium (HMP) et/ou du silicate de sodium (Na_2SiO_3) et/ou du carbonate de sodium

(Na₂CO₃) à des concentrations de 0,05% à 1,5% par rapport à la masse solide, étant entendu que tout surfactant équivalent pourra être substitué par l'Homme de l'art.

Les fibres cellulosiques longues sont alors
5 progressivement ajoutées lors de ce malaxage humide à un débit pouvant aller de 1 à 20 kg/h afin d'introduire à la fin entre 1 à 30% en masse de fibres de kapok.

Ce malaxage en voie humide est effectué, selon une forme d'exécution préférée mais non limitative, à une
10 vitesse comprise entre 5 et 50 rpm pendant 2 min jusqu'à 24h (de manière préférée entre 5 min et 10h).

La pâte plastique ainsi obtenue pourra alors être mise en forme selon l'application recherchée.

A titre d'exemple, dans le cadre de la réalisation
15 d'outils de protection d'objets ou de documents précieux, ladite pâte pourra être laminée entre deux rouleaux, préférentiellement à température ambiante, pour obtenir des préformes d'épaisseur uniforme correspondant à l'utilisation envisagée. Ces dernières pourront alors être
20 portées à maturation dans un premier temps entre 19 et 40°C sous hygrométrie contrôlée (humidité relative variable entre 40 et 100%) pendant une durée entre 1h et 10 jours. Puis dans un second temps, ces préformes pourront
25 avantageusement être mises sous film protecteur et la maturation se poursuivra à température ambiante pendant au moins 12h et au plus 20 jours. C'est au cours de cette maturation que les interactions argilo-cellulosiques seront exacerbées avec l'action des surfactants ajoutés pour assurer une bonne cohésion de l'ensemble après mise en
30 forme et séchage.

Pour ce qui est de la barbotine, les argiles (teneur entre 30 et 95% en masse) et les fibres cellulosiques

courtes (teneur entre 1 et 50% en masse) sont mélangées à sec. De l'eau, pouvant comporter des surfactants comme HMP, carbonate de sodium et/ou silicate de sodium (proportions entre 0.05 et 1% par rapport à la masse solide), est
5 introduite dans le mélange sec de manière à obtenir une barbotine finale de densité comprise entre 1,3 et 2,1. Après une durée d'imprégnation au repos, préférentiellement entre 1h et 6h, l'ensemble est mélangé à nouveau. La barbotine est ensuite laissée à maturation pendant au moins
10 6h avant utilisation pour que, le cas échéant, l'action dispersante et stabilisante des surfactants soit optimale.

Afin d'obtenir le produit de combinaison final correspondant au matériau composite selon l'invention, la pâte plastique est infiltrée sous pression avec la
15 barbotine.

Selon une forme de réalisation préférée, ladite infiltration peut être réalisée par CSP, baroïde, ou tout autre technique équivalente connue de l'Homme de l'art.

L'invention a donc pour objet un matériau composite
20 qui comprend i) une pâte plastique constituée d'argiles, de fibres cellulosiques courtes et de fibres cellulosiques longues, et ii) une barbotine constituée d'argiles et de fibres cellulosiques courtes, ladite pâte plastique étant infiltrée par ladite barbotine de manière à obtenir le
25 matériau composite.

C'est la combinaison de ces deux formulations par infiltration de la pâte plastique avec la barbotine qui permet de garantir l'obtention du matériau composite selon l'invention.

30 Après l'infiltration, et éventuellement une mise en forme appropriée à l'utilisation souhaitée, un séchage est effectué, préférentiellement entre 20°C et 100°C sous

atmosphère contrôlée (humidité relative entre 40% et 80%), pendant une durée pouvant aller de 2h à 7 jours.

Selon un aspect préféré de l'invention, le matériau composite présente une résistance maximale en flexion 3 points d'au moins 1 MPa.

De manière préférée, ladite résistance mécanique en flexion 3 points du matériau composite selon l'invention, au terme du séchage, est comprise entre 2 et 10 MPa.

La détermination de la résistance mécanique peut être réalisée par toute technique connue de l'Homme de l'art. A titre préféré, mais non limitatif, la résistance mécanique en flexion 3 points est déterminée selon le protocole et les standards de la norme ISO 5628.

Selon un deuxième aspect préféré de l'invention, le matériau composite selon l'invention est suffisamment résistant à l'infiltration de l'eau (durabilité vis-à-vis de l'eau) et doit pouvoir résister à l'infiltration de l'eau sous inondation pendant au moins 1h jusqu'à 10h.

Selon un aspect avantageux, le matériau composite selon l'invention présente une résistance à l'infiltration de l'eau pendant au moins 2 heures.

La détermination de la résistance à l'infiltration de l'eau peut être réalisée par toute technique connue de l'Homme de l'art. A titre préféré, mais non limitatif, la résistance à l'infiltration de l'eau est déterminée selon le protocole et les standards de la norme NF EN 20535.

Un troisième aspect préféré de l'invention repose sur le caractère non inflammable du matériau composite. De manière préférée, ledit matériau composite appartient à la classe M0 suivant la spécification européenne, norme NF EN

60695-11-10/A1.

Selon encore un autre aspect avantageux de l'invention, le matériau composite présente une résistance à la chaleur ΔT d'au moins 350°C.

5 La perméabilité gazeuse importante finale du matériau composite selon l'invention est également un paramètre clé qui assure la circulation continue et contrôlée de flux gazeux. Ce caractère respirant est par exemple très important dans la conservation et la protection des
10 documents anciens et du patrimoine.

Selon un aspect supplémentaire, l'invention a pour objet un procédé pour la préparation d'un matériau composite pour une utilisation comme barrière de protection contre le feu et/ou l'eau, ledit procédé comprenant les
15 étapes de :

a) préparation d'une pâte plastique comprenant entre 30 et 95% en masse d'argile, entre 1 et 50% en masse de fibres cellulosiques courtes, entre 1 à 30% en fibres cellulosiques longues et entre 20 et 200% d'eau par rapport
20 à la masse solide ;

b) préparation d'une barbotine comprenant entre 30 et 95% en masse d'argile, entre 1 et 50% en masse de fibres cellulosiques courtes et de l'eau en quantité suffisante pour obtenir une densité comprise entre 1,3 et 2,1 ;

25 c) infiltration sous pression de la pâte plastique obtenue à l'étape a) avec la barbotine obtenue à l'étape b).

De manière préférée, ladite étape d'infiltration est réalisée sous une pression comprise entre 30 et 50 bars.

30 Selon une forme de réalisation de l'invention, ledit procédé est caractérisé en ce que ladite pâte plastique est obtenue par :

a) malaxage à sec d'argile et de fibres cellulosiques courtes, pour obtenir un mélange homogène,

b) malaxage humide du mélange obtenu en a) avec ajout de l'eau et de fibres cellulosiques longues pour obtenir
5 ladite pâte plastique.

Selon une autre forme préférée du procédé selon l'invention, ladite barbotine est obtenue par :

a) mélange à sec d'argile et de fibres cellulosiques courtes,

10 b) ajout d'eau,

c) maturation de la barbotine.

De manière préférée, l'eau additionnée comprend au moins un surfactant. A titre d'exemples non limitatifs, les surfactants utilisés peuvent consister en
15 l'hexamétaphosphate de sodium, le silicate de sodium, le carbonate de sodium ou tout autre agent chimique présentant les mêmes propriétés.

Selon un mode préféré d'exécution de l'invention, ledit procédé comprend, préalablement à l'étape
20 d'infiltration sous pression de la pâte plastique avec la barbotine, une étape de mise en forme de ladite pâte plastique par laminage à température ambiante pour obtenir des préformes d'épaisseur uniforme.

De manière également préférée, ladite étape de mise en
25 forme peut être suivie d'une étape de maturation des préformes sous hygrométrie contrôlée.

Il apparaîtra à l'Homme de l'art que le matériau composite selon l'invention pourra avantageusement être utilisé dans un grand nombre d'applications. Les
30 applications envisagées ci-dessous doivent donc être comprises comme des exemples préférés, mais aucunement comme des exemples limitatifs.

Selon un premier aspect de l'invention, il est envisagé l'utilisation d'un matériau composite selon l'invention pour la préparation d'emballage de protection d'objets.

5 Selon un deuxième aspect de l'invention, il est envisagé l'utilisation d'un matériau composite selon l'invention pour la préparation de paroi ou écran de protection dans le domaine du bâtiment.

10 Selon un troisième aspect de l'invention, il est envisagé l'utilisation d'un matériau composite selon l'invention pour la préparation de boîtiers de protection de systèmes électriques.

Au regard des éléments décrits ci-dessus, il apparaît clairement que le matériau composite selon l'invention est
15 un produit innovant et original alliant des propriétés souvent antagonistes et pouvant de ce fait être utilisé dans divers domaines, entre autre la protection contre le feu et l'eau de documents et d'objets précieux aussi bien personnels que communautaire (patrimoine, héritage..).

20 Les exemples ci-après décrivent certains détails de l'invention.

Exemple 1 : Préparation de la barbotine

25 Mélange mécanique à sec de 10,45 kg d'argiles et de 0,55 kg de pulpe de cellulose (fibres courtes) à une vitesse de 10 rpm pendant 10 min. Puis ajout de 17 L d'eau comportant 1% de silicate de sodium et 0,05% de carbonate de sodium au mélange solide. Homogénéisation/mélangeage de
30 la préparation, après 1h d'imprégnation au repos, au turbo déliteur à 20 rpm pendant 30 min. la barbotine est laissée pour maturation pendant 12h.

Exemple 2 : Préparation de la pâte plastique

Malaxage à sec de 4,35 kg d'argiles avec 0,3 kg de pulpe de cellulose pendant 15 min à 10 rpm; suivi de
5 l'addition de 2,2 L d'eau (20 rpm pendant 20 min). Le malaxage en voie humide se poursuit après l'ajout de 0,2 L d'eau comportant du silicate de sodium et du carbonate de sodium (1,2% et 0,1% par rapport à la masse du solide respectivement). Par la suite 2L d'eau et 0,35 kg de fibres
10 de kapok sont progressivement rajoutées (2kg/h) pendant le malaxage qui dure alors 3h à 35 rpm. La pâte plastique résultante est alors laminée entre deux papiers de feutre et les préformes planes obtenues sont soumises au vieillissement à 25°C sous atmosphère saturée en eau
15 pendant 10 jours.

Exemple 3 : produit final

La pâte plastique obtenue à l'exemple 2, au terme de la maturation, est infiltrée avec la barbotine de l'exemple
20 1 sous une pression de 40 bars. Les produits verts obtenus sont mis à séchés à température ambiante pendant 24h puis à 60°C pendant 24h. Les caractéristiques finales obtenues dans ce cas sont les suivantes : résistance maximale en flexion 3 points de 5,7 MPa, résistance à l'infiltration de
25 l'eau pendant 2h, résistance à la chaleur ΔT de 350°C. Ce qui correspond, pour un produit d'épaisseur 7 mm, au fait qu'après soumission d'une face pendant 1h à une température de 1000°C, à une augmentation de température de la face opposée de 650°C.

30

**Exemple 4 : Détermination de la résistance en flexion
3 points**

La détermination de la résistance à la flexion a été réalisée par mise en œuvre du protocole de la norme ISO 5628 (données non représentées).

5 Les résultats obtenus montrent que le matériau composite selon l'invention présente une résistance maximale en flexion 3 points d'au moins 1 Mpa, préférentiellement d'au moins 2 Mpa.

Exemple 5 : Détermination de la résistance à l'infiltration d'eau

10 La détermination de la résistance à l'infiltration d'eau a été réalisée par mise en œuvre du protocole de la norme NF EN 20535 intitulée durabilité vis-à-vis de l'eau (données non représentées).

15 Les résultats obtenus montrent que le matériau composite selon l'invention présente une résistance à l'infiltration d'eau d'au moins 1 heure, préférentiellement d'au moins 2 heures.

Exemple 6 : Détermination de la résistance à la chaleur

20 La détermination de la résistance à la chaleur a été réalisée par mise en œuvre du protocole de la norme NF EN 60695-11-10/A1 (données non représentées).

25 Les résultats obtenus montrent que le matériau composite selon l'invention présente une résistance à la chaleur ΔT d'au moins 350°C

REVENDEICATIONS

- 5 1. Matériau composite pour une utilisation comme
barrière de protection contre le feu et/ou l'eau,
caractérisé en ce qu'il comprend entre 30 et 95% en masse
d'argile non cuite, entre 1 et 50% de fibres cellulosiques
courtes et entre 1 et 30% de fibres cellulosiques longues.
- 10 2. Matériau composite selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'il est dépourvu d'additif.
- 15 3. Matériau composite selon la revendication 1 ou
2, caractérisé en ce que l'argile non cuite comprend des
phyllosilicates sélectionnés parmi les montmorillonites,
les vermiculites, les illites, les chlorites, la saponite,
la beidellite, la glauconite, la kaolinite, la muscovite,
l'halloysite et le talc.
- 20 4. Matériau composite selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites
fibres cellulosiques courtes sont sélectionnées parmi les
produits de recyclage de papiers et de cartons, le coton et
25 les celluloses de synthèse.
- 30 5. Matériau composite selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites
fibres cellulosiques longues consistent en des fibres
naturelles végétales dont les fibres de lin, de jute, de
chanvre, de sisal , de noix de coco, de palme et de kapok.
6. Matériau composite selon l'une quelconque des

revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend i) une pâte plastique constituée d'argiles, de fibres cellulosiques courtes et de fibres cellulosiques longues, et ii) une barbotine constituée d'argiles et de fibres cellulosiques courtes, ladite pâte plastique étant infiltrée par ladite barbotine de manière à obtenir le matériau composite.

7. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une résistance maximale en flexion 3 points d'au moins 1 MPa.

8. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une résistance à l'infiltration de l'eau pendant au moins 2 heures.

9. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une résistance à la chaleur ΔT d'au moins 350°C.

10. Procédé pour la préparation d'un matériau composite pour une utilisation comme barrière de protection contre le feu et/ou l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a) préparation d'une pâte plastique comprenant entre 30 et 95% en masse d'argile, entre 1 et 50% en masse de fibres cellulosiques courtes, entre 1 à 30% en fibres cellulosiques longues et entre 20 et 200% d'eau par rapport à la masse solide ;

b) préparation d'une barbotine comprenant entre 30 et

95% en masse d'argile, entre 1 et 50% en masse de fibres cellulosiques courtes et de l'eau en quantité suffisante pour obtenir une densité comprise entre 1,3 et 2,1 ;

5 c) infiltration sous pression de la pâte plastique obtenue à l'étape a) avec la barbotine obtenue à l'étape b).

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite pâte plastique est obtenue par :

10 a) malaxage à sec d'argile et de fibres cellulosiques courtes, pour obtenir un mélange homogène,

b) malaxage humide du mélange obtenu en 11.a) avec ajout de l'eau et de fibres cellulosiques longues pour obtenir ladite pâte plastique.

15

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite barbotine est obtenue par :

a) mélange à sec d'argile et de fibres cellulosiques courtes,

20 b) ajout d'eau,

c) maturation de la barbotine.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'eau additionnée comprend
25 au moins un surfactant.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend préalablement à l'étape d'infiltration sous pression de la pâte plastique avec la barbotine, une étape de mise en forme de ladite
30 pâte plastique par laminage à température ambiante pour obtenir des préformes d'épaisseur uniforme, et

éventuellement maturation des préformes sous hygrométrie contrôlée.

15 15. Utilisation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou d'un matériau composite obtenu par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, pour la préparation d'emballage de protection d'objets.

10 16. Utilisation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou d'un matériau composite obtenu par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, pour la préparation de paroi ou écran de protection dans le domaine du
15 bâtiment.

17. Utilisation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou d'un matériau composite obtenu par mise en œuvre du procédé selon l'une
20 quelconque des revendications 10 à 14, pour la préparation de boîtiers de protection de systèmes électriques.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement
national

 FA 756643
FR 1102899

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	"ARGILUS - ENDUIT MONOCOUCHE", Naturel21 , novembre 2010 (2010-11), XP002675973, Extrait de l'Internet: URL:http://www.naturel21.com/upload/file/fiches-techniques/Argilus%20-%20Fiche%20technique%20Enduit%20monocouche.pdf [extrait le 2012-05-11] * composition, propriétés, qualités environnementales *	1-17	C04B33/36 C04B35/66
X	US 4 947 611 A (OTSUKA MICHIO [JP]) 14 août 1990 (1990-08-14) * colonne 1, ligne 8 - colonne 4, ligne 38 *	1-17	
X	"Valentines and Scarva Earthstone Clay Descriptions and Glossary", CMT Potters Supplies , 23 février 2009 (2009-02-23), pages 9-12, XP002675974, Extrait de l'Internet: URL:http://www.ctmpotterssupplies.co.uk/New_Folder/WebCTMclayandglossary.pdf [extrait le 2012-05-11] * T.S Flax paper clays (Scarva);Scarva T.S Flax paper clay- tips sheet; Flax paper clay pouring slips *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09K C04B E04C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 mai 2012		Martinez Marcos, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 756643
FR 1102899

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	"L'argile-kapok c'est bien l'argile-coton c'est mieux ...hum en attendant l'argile-lin !", Argile cellulose Paperclay 7 février 2009 (2009-02-07), XP002675975, Extrait de l'Internet: URL:http://argilecellulose.unblog.fr/2009/02/07/largile-kapok-cest-bien-largile-coton-cest-mieux-hum-en-attendant-largile-lin/[extrait le 2012-05-14] * le document en entier *	1-14	
A	AT 11 690 U1 (EMOT ON TON INNENPUTZ GMBH [AT]) 15 mars 2011 (2011-03-15) * alinéas [0001], [0002], [0009] - [0014], [0019], [0025] - [0026] *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		15 mai 2012	Martinez Marcos, V
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 756643
FR 1102899

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:

-

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:

1-17

Raison pour la limitation de la recherche:

Les présentes revendications 1-17 concernent un matériau composite qui n'est pas clairement défini. Les termes "court" et "long" ont un sens relatif qui n'est pas bien établi, et ils laissent subsister un doute quant à la signification des caractéristiques techniques auxquelles ils se rapportent, c'est à dire à la signification des fibres courtes et longues.

L'utilisation de ce termes est considérée comme conduisant à un manque de clarté, étant donné que les revendications ne définissent par clairement les matériaux qu'elles couvrent. Les revendications 1-17 ne peuvent donc être comparées avec l'état de la technique. Par conséquent, la demande ne satisfait pas à l'exigence de clarté.

Le manque de clarté est tel qu'une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet exposé dans les revendications 1-17. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée aux exemples des matériaux composites comprenant des fibres courtes et des fibres longues pour lesquels la description fournit une définition claire. Concrètement, aux matériaux composites comprenant des fibres courtes sélectionnées parmi les produits de recyclage de papiers et de cartons, le coton et les celluloses de synthèse; et des fibres longues sélectionnées parmi les fibres de lin, de jute, de chanvre, de sisal, de noix de coco, de palme et de kapok.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1102899 FA 756643**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-05-2012**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4947611	A	14-08-1990	CN 1034970 A	23-08-1989
			JP 1187242 A	26-07-1989
			US 4947611 A	14-08-1990

AT 11690	U1	15-03-2011	AUCUN	
