



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 36634 B1

(51) Cl. internationale :
B32B 27/32; B32B 23/00

(43) Date de publication :
30.06.2016

(21) N° Dépôt :
36634

(22) Date de Dépôt :
30.12.2013

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
BOUHFID RACHID

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **NOUVEAU MATERIAU COMPOSITE A MATRICE THERMOPLASTIQUE RENFORCEE PAR LES FIBRES DE HENNA**

(57) Abrégé : La présente invention présente un composite sous forme d'un mélange-granule composé de matrice thermoplastique, les fibres issues des tiges de Henne et un comptabilisant pour améliorer l'adhésion à l'interface.

Abrégé :

La présente invention présente un composite sous forme d'un mélange-granulé composé de matrice thermoplastique, les fibres issue des tiges de Henné et un comptabilisant pour améliorer l'adhésion à l'interface.

Nouveau matériau composite à matrice thermoplastique renforcée par les fibres de Henna

Domaine de l'invention :

La présente invention concerne la mise au point d'un matériau composite renforcé par les fibres naturelles issues de la tige du Henné et à matrice thermoplastique avec des propriétés mécaniques et thermiques améliorées. Il peut être utilisé dans le domaine de la plasturgie.

Etat de l'art de l'invention :

Au cours des dernières années, des efforts considérables ont été faits pour l'étude de la possibilité d'utilisation des fibres naturelles comme renfort dans les composites thermoplastiques. Les fibres naturelles sont en train d'émerger pour remplacer les fibres synthétiques classiques [Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S. *Compos. Part A – Appl. S.* 2004, 35, 371–376] pour diverses applications, telles que les matériaux de construction, les pièces automobiles, les industries de l'emballage, des applications biomédicales [Parida, C., Das, S.C., Dash, S.K. *Procedia Chemistry* 2012, 4, 53–59; Arrakhiz, F.Z., El Achaby, M., Bouhfid, R., Vaudreuil, S., Essassi, M., Qaiss, A. *Mater. Design* 2012, 35, 318–322 ; Arrakhiz, F.Z., El Achaby, M., Kakou, A.C., Vaudreuil, S., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Fassi-Fehri, O., Qaiss, A. *Mater. Design* 2012, 37, 379–383]. L'utilisation de ces charges lignocellulosiques est due à leur morphologie fibrillaire, de faible densité, une bonne isolation thermique et les propriétés mécaniques [Van de Velde, K., Kietkens, P. *Polym. Test.* 2001, 20, 885–893 ; Essabir, H., Nekhlaoui, S., Malha, M., Bensalah, M.O., Arrakhiz, F.Z., Qaiss, A., Bouhfid, R. *Mater. Design* 2013, 51, 225–230]. Malgré les avantages des fibres naturelles dans les thermoplastiques, la préparation des polymères-fibres composites est handicapée par le caractère fortement hydrophile des fibres.

cellulose, hémicellulose et de lignine [Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B. *Chem. Eng. J.* 2011, 175, 260–270 ; Elkhaoulani, A., Arrakhiz, F.Z., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Qaiss, A. *Mater. Design* 2013, 49, 203–208] conduisant à leur caractère hydrophile, ces fibres sont associés à une faible compatibilité avec les polymères hydrophobes [Tajvidi, M., Ebrahimi, G.. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003,88,941–946 ; Torres, F.G., Cubillas, M.L.. *Polym. Test.* 2005, 24, 694–698]. Pour remédier à la mauvaise compatibilité entre la matrice polymère et la surface des fibres naturelles, des traitements physiques ou chimiques doivent être appliqués afin d'améliorer l'adhérence à l'interface entre la fibre et la matrice. A cet effet, l'utilisation de compatibilisant et de traitement de surface des fibres (traitement Alcalin) ont reçu une attention considérable en raison de leur efficacité dans la modification de l'interface en créant une bonne affinité entre les différents constituants des composites [Sawpan, M.A., Pickering, K.L., Fernyhough, A.. *Compos. Part A. – Appl. S.* 2011, 42, 888–895; Arrakhiz, F.Z., El Achaby, M., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Essassi, E.M., Qaiss, A. *Mater. Design* 2012, 40, 528–535; Mizanur Rahman, M., Khan, M.A. *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67, 2369–2376].

Description de l'invention :

La présente invention concerne la préparation d'un composite renforcé par des fibres issues de la tige du Henné, cette préparation comprenant les étapes suivantes :

- 1- Le broyage des tiges du Henné en utilisant un broyeur à couteaux muni d'un tamis qui dépend de la taille des fibres voulu. Dans notre cas et à titre d'exemple on utilisé un tamis de 500 μm , ce qui nous a permis l'obtention d'un diamètre moyen de 500 μm et une longueur moyenne de 1500 μm .
- 2- Les fibres broyées de tige de Henné ont été maintenues pendant 48 heures dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1,6 mol/L (traitement alcalin), puis traitée avec de l'acide acétique (100 ml) pour neutraliser la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium restant. Ces fibres ont été finalement séchées à l'air pendant 24 heures.

utilisation. Le traitement alcalin élimine une certaine quantité de la lignine, de la cire et les huiles qui recouvrent la surface externe des fibres qui pourraient limiter l'adhérence avec la matrice polymère.

- 3- L'extrusion de mélange matrice polymère et les fibres traitées pour obtenir un mélange sous forme de granulés dont le pourcentage massique des fibres varie entre 0 et 40%. Les fibres sont introduites dans l'extrudeuse une fois que la matrice est à l'état fondu (feeder 2) pour minimiser le temps de séjour des fibres dans le cylindre d'extrusion et pour éviter la dégradation des fibres.

Brève description des figures:

Figure 1 : Morphologie des fibres de tige de Henné broyées et la distribution de diamètre et longueur.

Figure 2 : procédé d'extrusion sous forme de granules de composite.

Figure 3 : (a) Le module de Young (b), la contrainte maximale et (c) la déformation à la contrainte maximale en fonction du pourcentage des fibres pour les deux séries, avec et sans compatibilisant.

Figure 4 : L'analyse thermogravimétrique des composites avec et sans compatibilisant

Exemple de réalisation de l'invention :

Préparation d'un matériau composite à matrice polypropylène et à fibre issue de tige de Henné :

La tige de Henné a été broyée avec un broyeur à couteau muni d'un tamis de 500 μm .

Les fibres broyées ont subi un traitement alcalin à la soude pendant 48 heures, suivi d'un traitement à l'acide acétique.

Les fibres traitées ont été séchées à l'air libre.

Le matériau composite sous forme de granulés et qui est un mélange entre la matrice polymère de polypropylène (PP) et les fibres issue de tige de Henné est obtenu par mélange à l'état fondu par le procédé extrusion dont les vis sont configurées de telle sorte à assurer un mélange dispersif et distributif. L'introduction des fibres est faite à une étape d'extrusion où le polymère est déjà à l'état fondu pour minimiser le temps de séjour des fibres dans l'extrudeuse. A la sortie de la filière le matériau est refroidi à l'eau ou à l'air puis granulé, ce qui permet ainsi l'obtention du matériau composite objet de l'invention sous forme de granulés.

Un compatibilisant a été utilisé à des pourcentages de 0 à 8% en poids pour améliorer l'adhérence à l'interface et pour remédier au caractère fragile apporté par l'ajout des fibres. Le compatibilisant est l'Anhydride Maléique avec un support polymérique de type tribloc Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène (SEBS-*g*-MA) et qui a un caractère caoutchoutique.

Le tableau 1 présente les deux séries de matériaux composites préparés avec et sans compatibilisant.

Tableau 1 : série de mélanges

Sans compatibilisant		Avec compatibilisant	
% en poids de Matrice PP	% en poids de Fibres	% en poids de Matrice PP à 8% en poids de SEBS- <i>g</i> -MA	% en poids de Fibres
95	5	95	5
90	10	90	10
85	15	85	15
80	20	80	20
75	25	75	25
70	30	70	30

Le procédé d'injection a été utilisé pour vérifier la possibilité de mise en œuvre du composite, ainsi développé et pour la préparation de différents échantillons pour les différents tests.

La mise en œuvre par injection a été vérifiée pour les deux séries et à différents pourcentages de fibre issue de la tige de Henné.

Propriétés mécaniques et thermiques

L'ajout des fibres issue de la tige de Henné a permis une amélioration de la rigidité mécanique du composite jusqu'à un pourcentage de 20 % suivi d'une baisse tout en restant supérieur au polymère vierge (sans fibres). La contrainte maximale et qui reflète l'état d'adhérence n'a pas été trop affectée par l'ajout des fibres dans la série avec compatibilisant. La figure 3 présente les résultats de la rigidité (Young Modulus), de la contrainte maximale (Tensile Strength) et de la déformation à la contrainte maximale (strain at yield) en fonction du pourcentage en poids des fibres.

Les propriétés thermiques ont été évaluées par l'analyse thermogravimétrique et qui nous a renseignés sur la température de dégradation des matériaux développés. Il a été observé une amélioration de la dégradation du matériau par l'ajout des fibres et ce par l'augmentation de la température de dégradation (figure 4).

Revendications :

1. Matériau composite comprenant une matrice à base de polyoléfine et un compatibilisant **caractérisé en ce que** le renfort est des fibres issues de tige de Henné broyées et traitées à la soude.
2. Matériau selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les fibres issues des tiges de Henné sont ajoutées à la matrice polymère avec des pourcentages de 0 à 40% en poids.
3. Matériau selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les fibres issues des tiges de Henné avec un diamètre moyen de 50 à 500 μ m et une longueur moyenne de 500 à 2500 μ m.
4. Matériau selon les revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** les fibres issues des tiges de Henné, sont fonctionnalisées par différentes fonctions (chaîne aliphatique, silane, ester) pour assurer une bonne adhérence à l'interface matrice-fibre.
5. Matériau selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la proportion du compatibilisant est comprise entre 0 et 8% en poids.
6. Matériau selon les revendications 1 et 5 **caractérisé en ce que** le compatibilisant est parmi le groupe «anhydride maléique, silane, des chaînes alkyles, ester d'acide gras»
7. Matériau selon la revendication 6 **caractérisé en ce que** le support polymérique du compatibilisant est choisi parmi : styrène éthylène butadiène styrène, Polyéthylène, polypropylène.
8. Matériau selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la matrice polyoléfine est choisie parmi le groupe= {le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyéthylène à basse densité LDPE, le polyéthylène à haute densité HDPE, le polyéthylène linéaire à basse densité LLDPE}.

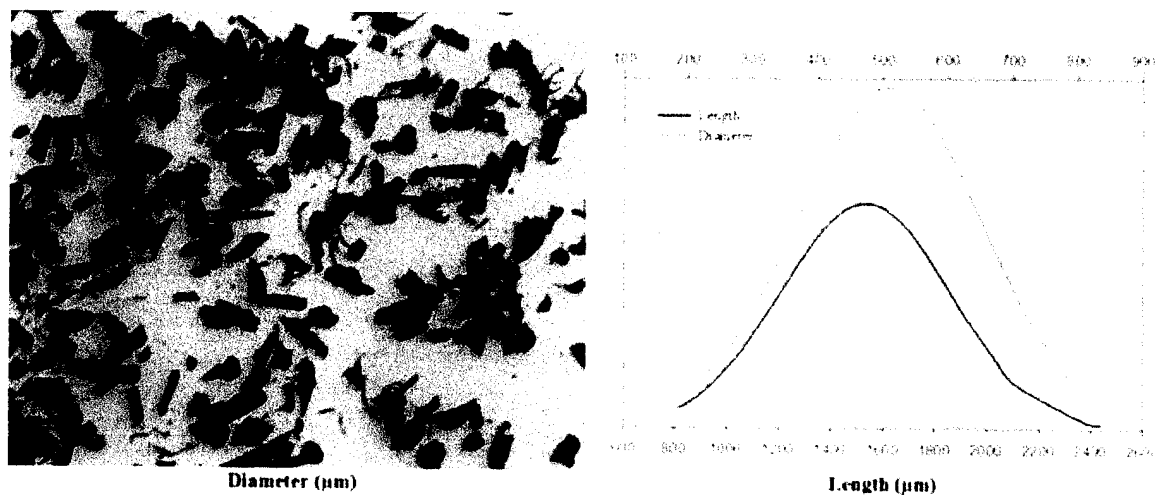


Figure 1 : Morphologie des fibres de tige de Henné broyées et la distribution de diamètre et longueur

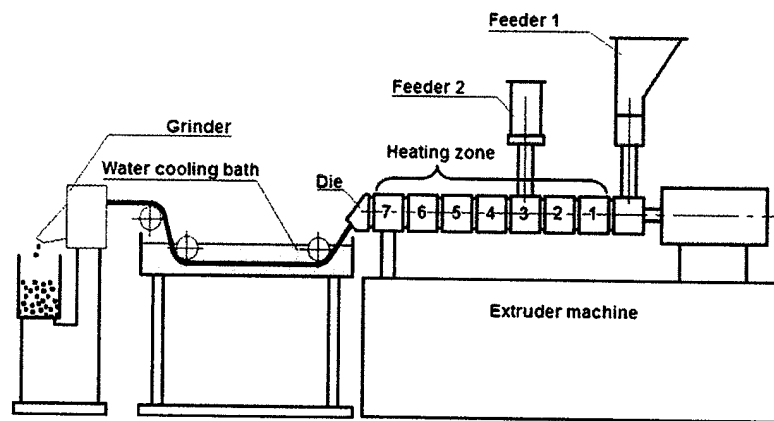


Figure 2 : procédé d'extrusion sous forme de granules de composite

2/3

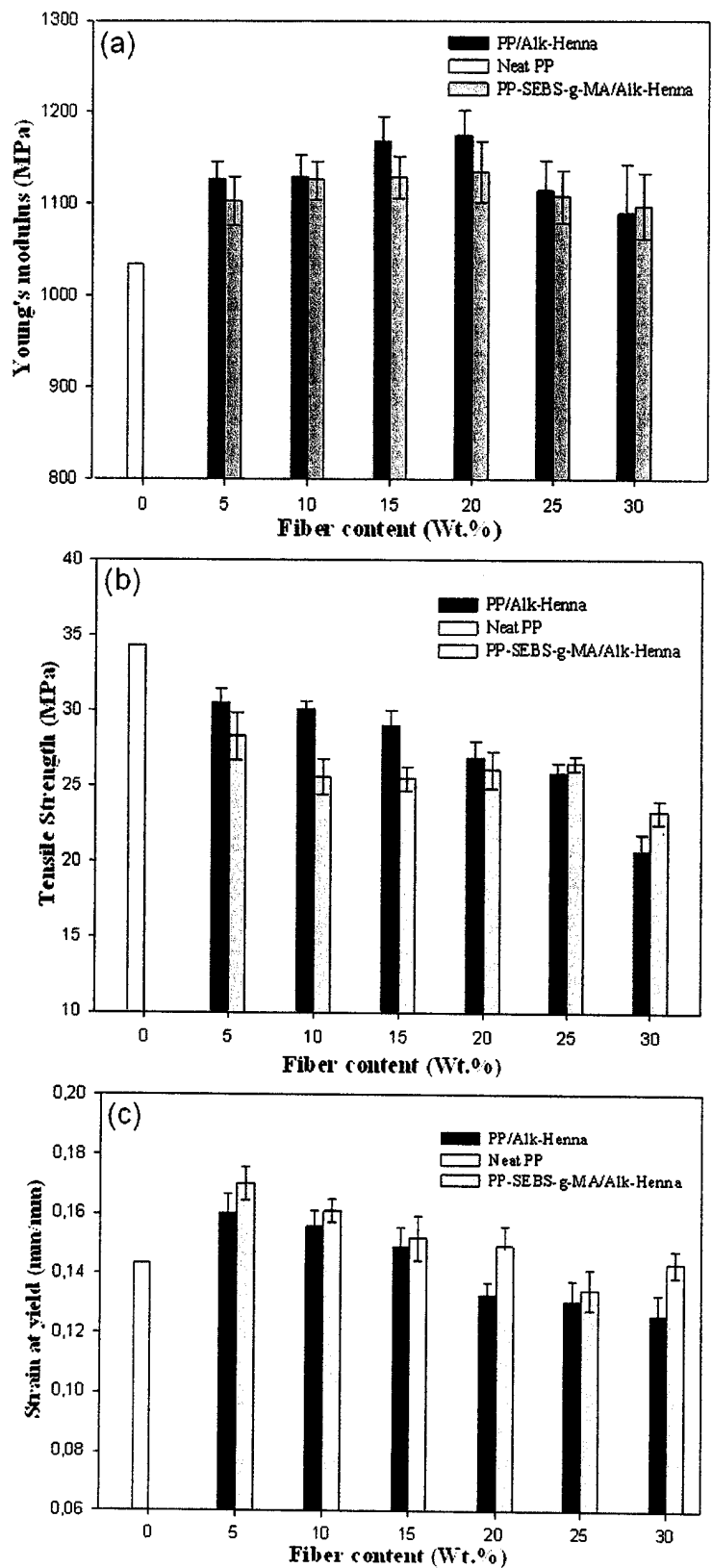


Figure 3 : (a) Le module de Young (b), la contrainte maximale et (c) la déformation à la contrainte maximale en fonction du pourcentage des fibres pour les deux séries avec et sans compatibilisant.

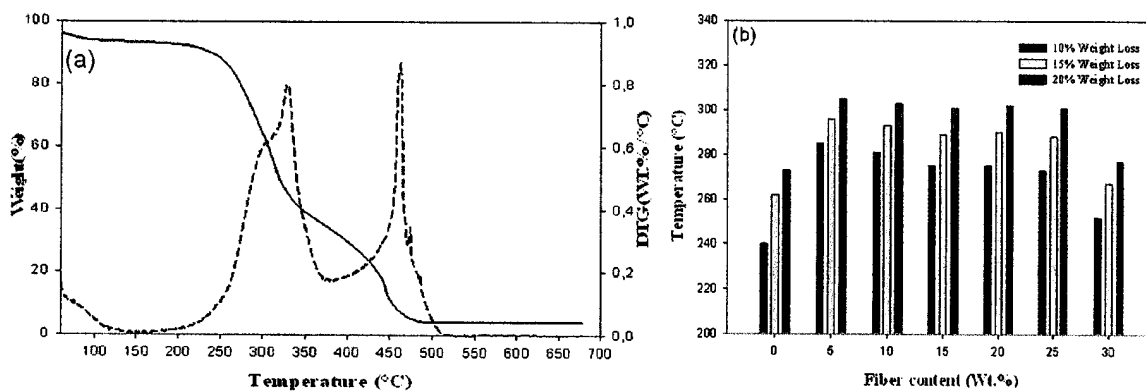


Figure 4 : L'analyse thermogravimétrique des composites avec et sans compatibilisant

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 36634	Date de dépôt : 30/12/2013
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : NOUVEAU MATERIAU COMPOSITE A MATRICE THERMOPLASTIQUE RENFORCEE PAR LES FIBRES DE HENNA	
Classement de l'objet de la demande : CIB : B32B23/00, B32B27/32	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: R. TELLAA	Date d'établissement du rapport : 17/06/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Description/ Description limitée
 - Revendications
 - Planches de dessin
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1 - 8 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1 - 8 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1 - 8 Revendications aucune	Oui Non

D1 : CA2350112
D2 : WO2006119752

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 a pour objet, un procédé pour le renforcement d'une composite polyoléfine par des fibres naturelles, le mélange et préparé dans un premier temps à l'état fondu puis subit un moulage par injection, le dit mélange est constitué de (a) 50 à 80 parties en poids d'une polyoléfine choisie parmi le polyéthylène, le polypropylène et un mélange de polypropylène et un copolymère éthylène-propylène ; (b) 20 à 50 parties en poids de fibre naturelle choisie parmi la farine de bois, thermo pâte mécanique, pâte kraft blanchie, lin et papier journal recyclé, (c) un additif d'imide en une quantité de 0,05 à 5 parties en poids pour 100 parties de la somme des composants (a) et (b) ; (d) ledit composite peut contenir un activateur ou une combinaison d'activateurs choisis parmi le thiazole, le thiurame et des composés dithiocarbamates.

Le document D1 ne divulgue pas l'utilisation de fibre de henné pour le renforcement de la matrice, par conséquent, l'objet des revendications 1 ainsi que les revendications dépendantes 2-8 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23/13.

2. Activité inventive (AI) :

L'objet de la revendication 1 de la présente demande diffère de D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche, en ce que le procédé pour l'obtention du matériau composite comprend une matrice à base de 0 à 40 % de fibres naturelles issues de tige de henné broyées et traitées à la soude en plus de la matrice à base de polyoléfine et d'un comptabilisant.

L'effet technique causé par cette différence est que le produit d'amélioré la rigidité mécanique du composite jusqu'à un pourcentage de 20 %, ainsi que l'amélioration de la dégradation du matériau par l'ajout des fibres de tige de henné et ce par l'augmentation de la température de dégradation.

Le problème technique que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme étant l'amélioration des propriétés mécanique et thermiques d'un matériau composite.

La solution apportée par la présente demande n'est pas évidente à l'égard de l'art antérieur, l'utilisation de fibre naturelle pour le renforcement de la matrice thermoplastique est connue dans l'art antérieur, mais l'utilisation de fibres naturelles issues de tige de henné n'est pas divulguée, d'autant plus que l'amélioration de la rigidité mécanique du composite et l'amélioration de la dégradation du matériau a été démontré dans les essais (figure 3 et 4).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1, ainsi que les revendications dépendantes 2-8 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23/13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.