

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) DEMANDE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 37965 A1

(51) Cl. internationale :
C08L 63/00

(43) Date de publication :
31.10.2016

(21) N° Dépôt :
37965

(22) Date de Dépôt :
31.03.2015

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

(72) Inventeur(s) :
Qaiss Abou el kacem ; Rachid Bouhfid

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **Composite stratifié à renfort synthétique et à résine thermodurcissable dopée de graphène.**

(57) Abrégé : La présente invention présente un nouveau matériau composite stratifié composé de t issu de fibres synthétiques imprégnées dans une résine thermodurcissable dopée de graphène à une échelle nanométrique. L'addition de graphène comme étant un renfort nanométrique améliore les propriétés mécaniques et thermiques de la résine thermodurcissable.

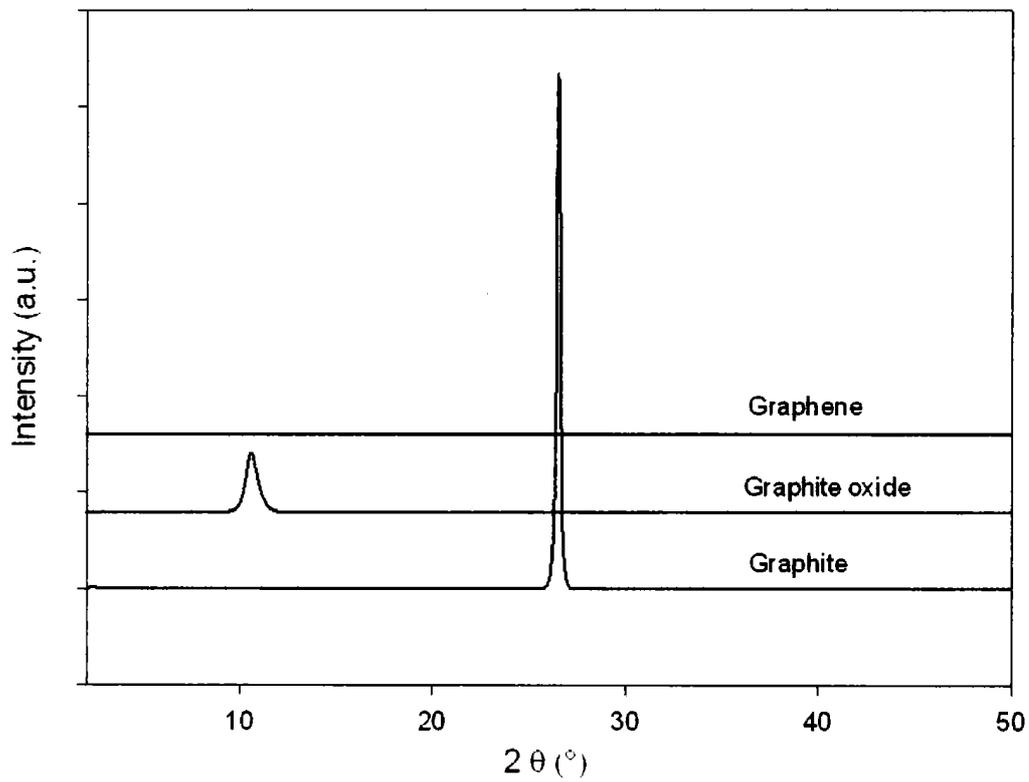


Figure 1.

Composite stratifié à renfort synthétique et à résine thermodurcissable dopée de graphène

Domaine de l'invention :

La présente invention concerne l'élaboration d'un nouveau matériau composite stratifié, résultant de l'imprégnation de tissus de fibres synthétiques dans une résine thermodurcissable dopée de graphène. Le stratifié est constitué d'un ou plusieurs tissus de fibres synthétiques, l'imprégnant est une résine thermodurcissable dopée de graphène. L'addition de graphène comme étant un renfort nanométrique améliore les propriétés mécaniques et thermiques de la résine thermodurcissable.

Etat de l'art de l'invention :

Les matériaux composites disposent de plusieurs avantages par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, haute résistance et rigidité, maintenance réduite et liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains matériaux grâce à leurs propriétés mécaniques et thermiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et aux feux. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. En raison de ces avantages on les trouve dans de nombreuses applications telles que l'aérospatiale, les applications de haute performance automobile, électricité, marine, équipements de loisirs et de la construction etc...

Les résines thermodurcissables sont préférées comme matrices pour les matériaux composites structuraux à haute performance et d'autres applications industrielles, en raison de leur bonne résistance mécanique, isolation électrique, et au traitement facile. Il est bien

connu que l'incorporation des charges multifonctionnelles dans les résines thermodurcissables peut améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux résultants. Pour les composites stratifiés à base de résine thermodurcissables et fibres ont été utilisés comme matériaux de remplissage pour améliorer les propriétés globales du composite.

De nombreux Travaux de recherche ont été consacrés au développement de matériaux composites stratifiés à base de matrice polymère dont on cite :

L'étude de **Jin Zhang [1]** concerne l'influence d'empilement sur les propriétés mécanique des composites hybrides stratifiés comprenant des renforts avec différente rigidité. Les composites stratifiés hybrides ont été fabriqués avec des tissus tissés de fibres de verres et carbone dans une matrice époxy. Les essais statiques, y compris la tension, compression et la flexion à trois points ont été effectués sur les composites à différents rapports et empilement de fibres de verres et carbone. Les résultats montrent que le composite hybride stratifié avec 50% de renfort en fibres de carbone fournir les meilleures propriétés de flexion lorsque les couches de carbone sont à l'extérieur, tandis que l'alternance carbone / verre fournit la plus haute résistance à la compression. La résistance à la traction est insensible à la séquence d'empilage.

Le travail de **N. Guermazi et al [2]** présente la fabrication et la caractérisation des composites stratifiés utilisés dans le domaine d'aéronautique. Trois type de composites ont été fabriqué à savoir : fibre de verre/ époxy, fibre de carbone/ époxy et composites hybride verre/carbone/époxy. Le comportement thermique et mécanique en termes d'absorption de l'humidité, stabilité thermique, résistance à la traction, résistance à la flexion, a été étudié. Les effets du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques de chaque groupe

composite a été également étudié. Les principaux résultats indiquent qu'après immersion dans l'eau, tous les composites ont montré une absorption de l'humidité en particulier pour le composite verre/époxy. L'analyse thermogravimétrique a montré que le composite hybride présente la meilleure stabilité thermique. Les propriétés mécaniques du composite carbone/époxy, étaient plus élevées que celles du verre/époxy, et la structure hybride présentait des propriétés intermédiaires.

Le travail de **Malha et al [3]** concerne un matériau composite stratifié à base de fibres naturelles de doum et une matrice polypropylène. Les fibres tissées ont été traitées et la matrice a été comptabilisée avec un agent de couplage (SEBS-*g*-MA) pour assurer une bonne compatibilité entre les fibres et le polymère. L'objectif du travail était l'étude de l'effet de comptabilisation et l'angle de tissage (orientation des fibres) (0, 15, 30 et 45°) sur les propriétés thermiques et mécaniques du composite stratifié. Les résultats ont montré que les propriétés de traction étaient largement plus élevées dans la direction orthogonale (0°) par rapport aux autres angles (15, 30 et 45°). L'analyse thermique mécanique dynamique (DMTA) a montré que le module dynamique complexe diminue avec l'augmentation de l'angle d'orientation de 0° à 45°.

Le travail de **Selmy A.I. et al [4]** concerne l'élaboration et la caractérisation de deux types de composites à résine époxy renforcée de fibres de verres stratifiés, l'un avec une orientation unidirectionnelle et l'autre avec orientation aléatoire. La fraction volumique des fibres était 37% et l'épaisseur d'échantillons de 5.5 mm. En terme de fatigue le composite à fibres unidirectionnelles est environ cinq fois supérieure à celle des fibres orientées aléatoirement.

L'invention **US7037958** concerne un revêtement époxy pour une utilisation en tant que surface antidérapante pour des applications telles que pont de porte d'avions. Une couche de finition époxy comprenant un mélange durci qui est formulé à partir d'une résine époxy, un agent de durcissement contenant des époxydes, un stabilisant à la lumière ultraviolette, un pigment, un agent de ténacité de fibres de verre, un agrégat abrasif facultatif, un retardateur de feu en option, un agent de durcissement de type amine, et un agent de ténacité du type caoutchouc autre que l'agent de durcissement contenant des époxydes.

Références:

[1] Jin Zhang, Khunlavit Chaisombat, Shuai He, Chun H. Wang .Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures. *Materials and Design* 36 (2012) 75–80.

[2] N. Guermazi, N. Haddar, K. Elleuch, H.F. Ayedi. Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures. *Materials and Design* (2013).

[3]. Mustapha Malha, Souad Nekhlaoui, Hamid Essabir Khalid Benmoussa, Mohammed-Ouadi Bensalah, Fatima-Ezzahra Arrakhiz, Rachid Bouhfid, Abouelkacem Qaiss. *Mechanical and Thermal Properties of Compatibilized Polypropylene Reinforced by Woven Doum*. 130, 6, 2013, 4347–4356

[4] A.I. Selmy , N.A. Azab , M.A. Abd El-baky. Flexural fatigue characteristics of two different types of glass fiber/epoxy polymeric composite laminates with statistical analysis. *Composites: Part B* 45 (2013) 518–527.

Description de l'invention :

La présente invention permet d'améliorer les propriétés mécanique de la résine par dopage avec une charge nanométrique avec de faible des proportions, ce qui améliore la rigidité mécanique et thermique du composite. La présente invention concerne l'élaboration d'un nouveau matériau composite stratifié à base de fibres synthétiques imprégnées dans une résine thermodurcissable dopée de graphène comprenant les étapes suivantes :

- 1- La synthèse d'oxyde de graphène ou graphène.
- 2- L'oxyde de graphène et le graphène ont été analysés par la diffraction des rayons X (Figures 1).
- 3- La résine est choisie parmi le polyester, époxy, vinylester, résines phénol-formaldéhyde. La résine utilisée dans cette innovation pour la préparation des composites est la résine époxy.
- 4- Les fibres sont choisies parmi : Les fibres de carbone, les fibres de verres etc ... Les fibres utilisées dans cette innovation pour la préparation des composites sont des fibres de carbone tissées.
- 5- Le mélange résine/ graphène est préparé par l'ultrason avec des proportions de graphène qui garantissent une viscosité du mélange pour assurer l'imprégnation du renfort.
- 6- Le durcisseur est ajouté au mélange résine/ graphène à une proportion de 30% en masse. L'ultrason assure un mélange dispersif et distributif des nanocharges de graphène dans la matrice.
- 7- Préparation du composite stratifié : Un tissu de fibres à été imprégné dans le mélange résine / graphène.

8- Le durcissement du composite stratifié est sous air ambiant pendant 48h.

9- La réticulation du composite stratifié est sous une température de 120°C pendant 20 min.

Exemple de réalisation de l'invention :

Préparation du composite stratifié imprégné par le mélange argile résine :

Un composite stratifié à quatre couches imprégné dans une résine thermodurcissable dopée de graphène contenant :

- Tissu de fibres de carbone tissées.
- Une résine époxy
- Un durcisseur
- Le graphène.

Les composites stratifiés (fibres/résine/graphène) ont été fabriquées par imprégnation de tissus de fibres de verres dans une résine époxy chargée de nanofeuillets de graphène (**Figures 2**).

Le mélange résine /graphène a été assuré par l'ultrason à un taux de dopage en graphène de 3% en masse pour que la viscosité du mélange permet l'imprégnation du renfort. L'introduction du durcisseur est faite à une étape ou les nanofeuillets de graphène sont bien dispersés dans la résine avec une proportion de 30% en masse (tableau 1). Le mélange résultant est utilisé comme imprégnant d'un tissu de fibres de carbone. Après durcissement sous air ambiant pendant 48h et réticulation à une température de 120°C pendant 20 minutes, on obtient le composite stratifié objet de l'invention (**Figure 3**).

Le tableau 1, récapitule des différents composites stratifiés préparés.

	Résine époxy (% en masse)	Graphène (% en masse)	Durcisseur (% en masse)
Composite sans nanofeuillets de graphène	70	0	30
Composite à 3% en masse de nanofeuillets de graphène	67.9	3	29.1

Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des différents composites ont été déterminées d'après un essai de flexion (tableau 2). Généralement les propriétés mécaniques des composites dépendent de la morphologie des charges (taille et forme), degré de dispersion/distribution des charges et l'adhésion entre charges et matrice.

D'après le tableau 2, l'ajout des nanofeuillets de graphène améliore le module de flexion du matériau, le caractère rigide des particules d'argile influence sur la rigidité des matériaux résultants. D'autre part, l'ajout des nanofeuillets de graphène n'a pas trop affecté la contrainte maximale et la déformation à la contrainte maximale des composites, ce qui a permis de grader le comportement de base en terme de ductilité du matériau. Cette amélioration des propriétés mécaniques est due à la bonne distribution/dispersion des nanofeuillets de graphène et la compatibilité entre le graphène et la résine

Tableau 2 récapitule des propriétés mécanique des composites.

	Module de flexion (MPa)	Contrainte Maximale (MPa)	Déformation à la contrainte maximale (%)
Composite sans nanofeuillets de graphène	53	110	0.77
Composite à 3% en masse de nanofeuillets de graphène	75	95	0.72

Brève description des dessins :

Figure 1. Spectre DRX du graphite, graphite oxyde et le graphène.

Figure 2. Composite stratifié (quatre couches), résine dopée de graphène.

Figure 3. Approche expérimentale pour l'élaboration des composites stratifiés à résine dopée de graphène.

Revendications.

1. Matériau composite stratifié comprenant une résine thermodurcissable, un tissu de fibres (verres, carbon, etc.....) **caractérisé en ce que** la résine thermodurcissable est dopée de nano-charges de graphène ou d'oxyde de graphène.
2. Matériau composite stratifié selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la concentration du graphène est comprise entre 1 et 5% en masse pour que la viscosité du mélange permette l'imprégnation du renfort.
3. Nouveau matériau composite stratifié selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la matrice thermodurcissable est choisie parmi le groupe= {polyester, époxy, vinylester, résines phénol-formaldéhyde}.
4. Matériau composite stratifié selon les revendications 1 à 3 **caractérisée en ce que** la réticulation doit être faite à une température comprise entre 90 et 140°C et une durée (fonction de l'épaisseur du composite) qui permettent la réticulation totale des chaînes polymériques.
5. Procédé de préparation de matériau composite stratifié comprenant une résine thermodurcissable, un tissu de fibres (verres, carbon, etc.....) **caractérisé par les** étapes suivantes :
 - La synthèse d'oxyde de graphène ou graphène.
 - La résine est choisie parmi le polyester, époxy, vinylester, résines phénol-formaldéhyde. La résine utilisée dans cette innovation pour la préparation des composites est la résine époxy.
 - Les fibres sont choisies parmi : Les fibres de carbone, les fibres de verres etc .

- Le mélange résine/ graphène est préparé par l'ultrason avec des proportions de graphène qui garantissent une viscosité du mélange pour assurer l'imprégnation du renfort.
- Le durcisseur est ajouté au mélange résine/ graphène à une proportion de 30% en masse. L'ultrason assure un mélange dispersif et distributif des nanocharges de graphène dans la matrice.
- Préparation du composite stratifié : Un tissu de fibres à été imprégné dans le mélange résine / graphène.
- Le durcissement du composite stratifié est sous air ambiant pendant 48h.
- La réticulation du composite stratifié.



Fig. 2

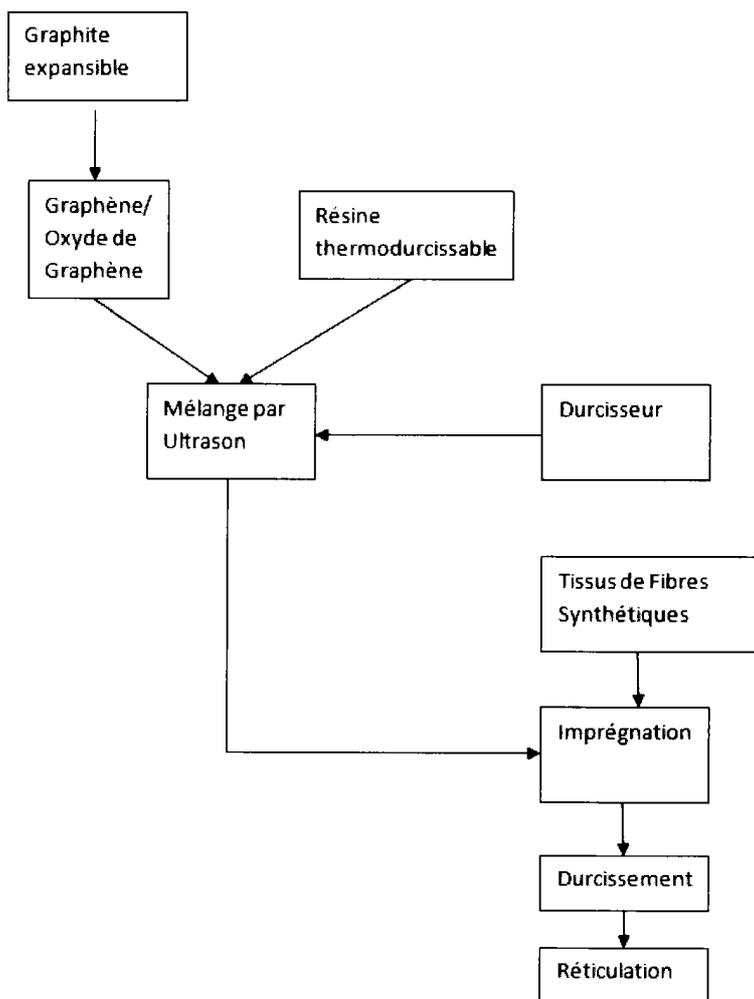


Fig. 3

Composite stratifié à renfort synthétique et à résine thermodurcissable dopée de graphène

Abrégé :

La présente invention présente un nouveau matériau composite stratifié composé de tissu de fibres synthétiques imprégnées dans une résine thermodurcissable dopée de graphène à une échelle nanométrique. L'addition de graphène comme étant un renfort nanométrique améliore les propriétés mécaniques et thermiques de la résine thermodurcissable.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكة الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37965	Date de dépôt : 31/03/2015
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Composite stratifié à renfort synthétique et à résine thermodurcissable dopée de graphène	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
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	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: S.BENCHEKROUN	Date d'établissement du rapport : 24/05/2015
Téléphone: (212) 5 22 58 64 14/00	
Email : benchekroun@ompic.ma	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

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

- Description
8 Pages
- Revendications
5
- Planches de dessin
2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C08L63/00, C08L63/10, C08K3/04

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	CN103254572, UNIV JIAXING, 21 Aout 2013 Revendication 1-4 Exemple 4	1-5
X	WO2012066244, Arkema France, 24 MAI 2012 Revendication 4	1-5
X	WO2014060685, Arkema France, 24 Avril 2012 Revendications 1-4	1-5

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-5	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-5	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN103254572
D2 : WO2012066244
D3 : WO2014060685

1. Nouveauté (N) & Activité inventive (AI):

(Les références entre parenthèses renvoient au document D1)

Le document D1 décrit un matériau composite comprenant une résine époxy, les fibres de verre et une charge inorganique dopée d'oxyde de graphènes. (revendication 1, 2). La concentration du graphènes est comprise entre 0.001 et 2% en masse.

Le procédé de préparation du matériau composite comprend :

- Un mélange résine/graphènes par ultrason (300-1000W) pendant 5h ;
- Ajouter un agent de durcissement sous agitation magnétique à température ambiante pendant 10-20min (revendication 4)

D'où l'objet de la revendication indépendante 1 n'est pas nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, et donc n'implique pas d'activité inventive au sens de l'article 28 de ladite loi.

Les revendications dépendantes 2-5 ne semblent pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui, combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées, nouvelles ou impliquent une activité inventive à l'égard du document D1.

2. 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.