

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38452 A1** (51) Cl. internationale : **C08L 23/06; C08L 1/00**  
(43) Date de publication : **28.04.2017**

---

(21) N° Dépôt : **38452**  
(22) Date de Dépôt : **30.09.2015**  
(71) Demandeur(s) : **MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation & Research), 303 BUSINESS CENTER TECHNOLIS RABATSHORE 11000 RABAT-SALE RABAT-SALE (MA)**  
(72) Inventeur(s) : **Qaiss Abou el kacem ; Bouhfid Rachid**  
(74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **Matériau composite à renforcement hybride**  
(57) Abrégé : La présente invention concerne la mise au point de nouveau matériau composite renforcé d'une façon hybride par une combinaison de produits organiques et inorganiques et à matrice thermoplastique avec des propriétés mécaniques et thermiques améliorées. Il peut être utilisé dans le domaine de la plasturgie. Le renfort est constitué de fibres naturelles et de l'argile.

**Matériau composite à renforcement hybride****Abrégé :**

5

La présente invention concerne la mise au point de nouveau matériau composite renforcé d'une façon hybride par une combinaison de produits organiques et inorganiques et à matrice thermoplastique avec des propriétés mécaniques et thermiques améliorées. Il peut être utilisé dans le domaine de la plasturgie. Le renfort est constitué de fibres naturelles et

10 de l'argile.

## Matériau composite à renforcement hybride

### Domaine de l'invention :

5

La présente invention concerne la mise au point de nouveau matériau composite renforcé d'une façon hybride par une combinaison de produits organiques et inorganiques et à matrice thermoplastique avec des propriétés mécaniques et thermiques améliorées. Il peut être utilisé dans le domaine de la plasturgie.

10

### Etat de l'art de l'invention :

Dans les quelques dernières années, l'utilisation de charges différentes dans l'industrie des plastiques augmentant de manière significative à l'introduction de nouveaux matériaux composites et de produits [1-3]. Aujourd'hui, ces charges peuvent être divisées en deux catégories: les charges organiques et inorganiques. Il est bien connu que des charges minérales telles argile, le talc, le noir de carbone, le graphène, et le carbonate de calcium, peuvent réduire les coûts tout en améliorant les performances mécaniques des composites [3-5]. L'utilisation de l'argile comme renfort dans des composites polymères

15

reçu un large intérêt que matériau innovant en raison de leur potentiel d'amélioration thermique, barrière, les propriétés physiques et mécaniques, tout en réduisant les coûts par rapport à d'autres types de matériaux de renforcement [6-12]. D'autre part, des charges organiques comme renfort dans des composites polymères représentent l'une des industries les plus dynamiques d'aujourd'hui [13-16]. Ces bio-charges présentent un

20

grand potentiel pour les composites renforcés en raison de la conscience en terme d'exigences environnementales [17-18]. Ces charges ont certains avantages par rapport aux charges synthétiques (carbone et verre) telles que la biodégradabilité, la recyclabilité, abondant, rigidité, résistance aux chocs, une faible densité et les propriétés mécaniques spécifiques compétitifs [19-21]. Cependant, les principaux inconvénients des bio-charges

25

sont la mauvaise compatibilité entre les charges et la matrice, tendance à former des agrégats pendant le traitement et pauvres la résistance à l'humidité [21-26]. Ces renforts

30

sont donc incompatibles avec la matrice thermoplastique hydrophobe, comme polyoléfine et avoir une faible résistance à l'humidité [27, 28]. Il est alors nécessaire d'améliorer l'adhérence interfaciale entre le renfort et la matrice de polymère. L'importance des interactions interfaciales entre la matrice polymère et la charge a été largement reconnu dans l'amélioration de stabilité hygrothermique et des propriétés mécaniques des composites de polymère [29-31]. C'est pourquoi plusieurs méthodes ont été appliquées pour éliminer l'incompatibilité en utilisant des agents de couplage [13, 32] et / ou modification chimique de la surface des charges [20, 21, 33].

#### 10 **Description de l'invention :**

La présente invention concerne la préparation d'un nouveau composite renforcé pour la première fois par une combinaison de charges organique et inorganique qui sont des fibres naturelles et argile avec une matrice thermoplastique. Cette préparation comprenant les étapes suivantes :

- 15 1- Le broyage de la fibre naturelle de palmier à huile 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  $\mu\text{m}$  ce qui nous a permis l'obtention d'un diamètre moyen de 50  $\mu\text{m}$  et une longueur moyenne de 500  $\mu\text{m}$ .
- 20 2- Les fibres broyées de palmier à huile 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 avant une nouvelle utilisation. Le traitement alcalin élimine  
25 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'argile est purifiée et broyée et la granulométrie finale est d'environ 5 $\mu\text{m}$ .
- 30 4- L'extrusion de mélange matrice polymère et les fibres traitées et l'argile purifiée pour obtenir un mélange sous forme de granulés dont le pourcentage totale des

deux charges de renforcement est d'environ 25% en masse. L'argile et le polymère sont introduits en première étape puis les fibres sont introduites dans l'extrudeuse une fois que la matrice est à l'état fondu 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:** Images du MEB du composite à 25% en masse de renforcement: (a) composite HDPE/Argile, (b) composite HDPE/ 25% de fibres de palmier à huile et (c, d) composite HDPE/ 12. % Argile-12.5% fibres de palmier à huile.

**Figure 2:** (a) La contrainte maximale et le module de Young (b) l'allongement à la contrainte maximale en fonction du pourcentage des fibres de palmier à huile et d'argile.

#### Exemple de réalisation de l'invention :

##### Préparation d'un matériau composite à matrice polyéthylène haute densité et des fibres de palmier à huile et l'argile de type illite :

Les fibres de palmier à huile ont été broyées avec un broyeur à couteau muni d'un tamis de 500  $\mu\text{m}$ .

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

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

L'argile a été purifiée et la granulométrie a été contrôlée à une moyenne de 5 $\mu\text{m}$ .

Le matériau composite sous forme de granulé et qui est un mélange entre la matrice polymère de polyéthylène haute densité (PEHD) et les fibres de palmier à huile et l'argile 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 de l'argile est faite en première étape avec le polymère et 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

Specimen	HDPE (wt. %)	Oil palm fiber (wt. %)	Bayada (wt. %)
HDPE-g-SEBS-g-MA	100	0	0
25:0	75	25	0
18.75:6.25	75	18.75	6.25
12.5:12.5	75	12.5	12.5
6.25:18.75	75	6.25	18.75
0:25	75	0	25

matériau composite à renforcement hybride objet de l'invention sous forme de granules.

Un compatibilisant a été utilisé à 8% en poids pour améliorer l'adhérence à l'interface et pour remédier au caractère fragile apporté par l'ajout de l'argile et des fibres. Le  
 5 compatibilisant est un tribloc Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene greffé Anhydride Maléique (SEBS-g-MA) et qui a un caractère caoutchoutique.

Le tableau 1 présente la série de matériaux composites à renforcement hybride

10

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 toute la série à différentes  
 15 combinaisons de pourcentages de fibre de palmier à huile et d'argile.

### Propriétés morphologiques

La figure 1 montre l'état de dispersion et distribution des charges dans la matrice polymérique, ce qui nous permet de confirmer la possibilité de mise en œuvre et l'efficacité de l'agent couplant comme compatibilisant aussi bien entre la matrice polymérique et l'argile et les fibre de palmier à huile.

5

### Propriétés mécaniques et thermiques

L'ajout aussi bien des fibres que de l'argile a permis une amélioration de la rigidité mécanique du composite avec une combinaison optimale entre les fibres de palmier à huile et de l'argile de 50/50% (12.5% de fibres et 12.5% d'argile). La contrainte maximale et qui reflète l'état d'adhérence n'a pas été affectée par l'ajout des ni des fibres de palmier à huile ni de l'argile. La figure 2 présente les résultats de la rigidité (Young Modulus) et de la contrainte maximale (Tensile Strength) en fonction du pourcentage en poids des fibres de palmier à huile et de l'argile.

15

### Références :

1. Ou R, Xie Y, Wolcott MP, Sui S, Wang Q. Mater Design 2014; 58: 339–45.
- 20 2. Holt GA, Chow P, Wanjura JD, Pelletier MG, Wedegaertner TC. Indus Crop Prod 2014; 52:627–32.
3. Nekhlaoui S, Essabir H, Kunal D, Sonakshi M, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. Polym Compos 2015; 36: 675-84.
4. Xin SH, Wen H M. I J Impt Eng 2015; 75: 40 -52.
- 25 5. Tan T, Santos S. F, Savastano H, Soboyejo Jr W O. J Mater Sci 2012; 47:2864–74.
6. Nekhlaoui S, Essabir H, Bensalah MO, Fassi-Fehri O, Qaiss A, Bouhfid R. Mater Design 2014; 53:741–8.
7. Salleh Md F, Hassan A, Yahya R, Azzahari A D. Compos Part B Eng 2014; 58:259–66.
8. Shinoj S, Visvanathan R, Panigrahi S, Varadharaju N. Biosyst Eng 2011; 109: 1099-07.
- 30 9. Jústiz-Smith N, G, Virgo G, J, Buchanan V, E. Mater char 2008; 59: 1273-8.
10. Najafi S K. Waste Manag 2013; 33:1898–05.

11. Mir S S, Nafsin N, Hasan M, Hasan N, Hassan A. *Mater Des* 2013; 52:251–7.
12. Dehghani A, Ardekani SM, Al-Maadeed MA, Azman H, Wahit M U *Mater Des* 2013; 52: 841–8.
13. El-Shekeil YA, Sapuan SM, Jawaid M, Al-Shuja'a OM. *Mater Design* 2014; 58:130-5.
- 5 14. El-Shekeil YA, Sapuan SM, Algrafi MW. *Mater Design* 2014; 64:330-3.
15. Malha M, Nekhlaoui S, Essabir H, Benmoussa K, Bensalah M-O, Arrakhiz F-Z, Bouhfid R, Qaiss A. *J Appl Polym Sc* 2013; 130: 4347–56.
16. Qaiss A E K, Bouhfid R, Essabir H. In: Hakeem K R, Jawaid M & Rashid U, editors. *Biomass and Bioenergy: Processing and Properties* Springer, International Publishing, 10 Switzerland; 2014, p. 225–44.
17. Qaiss A E K, Bouhfid R, Essabir H. In: Hakeem KR, Jawaid M, Allothman OY, editors. *Agricultural Biomass Based Potential Materials*. Springer International Publishing, Switzerland; 2015 p. 305–39.
18. Essabir H, Hilali E, El Minor H, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. *J Biobased Mater* 15 *Bioenergy* 2015; 9, 350-7.
19. Thakur VK, Thakur MK, Gupta R K. *Inter J Polym Anal Char* 2014; 19: 256-71.
20. Boujmal R, Essabir H, Nekhlaoui S, Bensalah MO, Bouhfid R, Qaiss A. *J Biobas Mater Bioenergy* 2014; 8, 246-52.
21. Naito K. *J Mater Sci* 2013; 48:4163–76.
- 20 22. Isitman N A, Aykol M, Kaynak C. *J Mater Sci* 2012; 47:702–10.
23. Zakikhani P, Zahari R, Sultan MTH, Majid DL. Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced *Mater Design* 2014; 63: 820-8.
24. Unterweger C, Bruggemann O, Furst C. *Comp Sc Tec* 2014; 103: 49-55.
25. El Mechtali F-Z, Essabir H, Nekhlaoui S, Bensalah M-O, Jawaid M, Bouhfid R, Qaiss A. *J Bionic Eng* 2015; 12, 483–94.
26. Herrera R, Erdocia X, Llano-Ponte R, Labidi J. *J Anal Appl Pyrol* 2014; 107: 256-66.
27. Hongli Zhang. *Mater Des* 2014; 59:130-4.
28. Sliwa F, Bounia N, Charrier F, Marin G, Malet F. *Compos Sci Technol* 2012; 72:1733–40.
- 30 29. Sreenivasan V S, Ravindran D, Manikandan V, Narayanasamy R. *Mater Design* 2012; 37:111–21.



30. Kuciel S, Jakubowska P, Kuzniar P. *Compos Part B Eng* 2014; 64:72–7.
31. Shinoj S, Visvanathan R, Panigrahi S, Varadharaju N. *biosyst eng* 2011; 109: 1099-107.
32. Ou R, Xie Y, Walcott M, Sui S, Wang Q. *Mater design* 2014; 58: 339-45.
33. Mansor MR, Sapuan SM, Zainudin ES, Nuraini AA, Hambali A. *Mater Design* 2013;  
5 51:484–92.

**Revendications.**

1. Matériau composite à matrice thermoplastique **caractérisé en ce que** le renfort est une combinaison de produits nanométriques organique et inorganique.
2. Matériau composite à matrice thermoplastique selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les nano-charges sont de l'argile et produit carboné.
3. Matériau composite à matrice thermoplastique selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la concentration totale des nano-charges est comprise entre 3 et 5% en masse.
4. Matériau composite à matrice thermoplastique selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** le renfort à base d'argile est choisi parmi les argiles suivantes : Montmorillonite, Halloysite et sépiolite.
5. Matériau composite à matrice thermoplastique selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** le renfort carboné est choisi parmi les produits suivants: Carbone nanotube, noir de carbone, graphène, oxyde de graphène.
6. Matériau composite à matrice thermoplastique selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la combinaison des renforts nanométrique est basée sur la même morphologie (Montmorillonite/Graphène, Montmorillonite/oxyde de graphène, Halloysite/Nanotube de carbone).
7. Matériau composite à matrice thermoplastique selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la matrice est choisie parmi : polypropylène, polyéthylène à haute densité, polyéthylène à basse densité, polyéthylène téréphtalate, polyamide, acrylonitrile-butadiène-styrène.

8. Matériau composite à matrice thermoplastique selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** chaque renfort est préparé sous forme de masterbatch avec une concentration dans le polymère de 10 à 15% en masse.
9. Matériau composite à matrice thermoplastique selon les revendications 1 à 8 **caractérisé en ce que** la mise œuvre du composite est faite par compoundage à l'état fondu ou par solubilisation dans un solvant approprié à la matrice thermoplastique choisie.

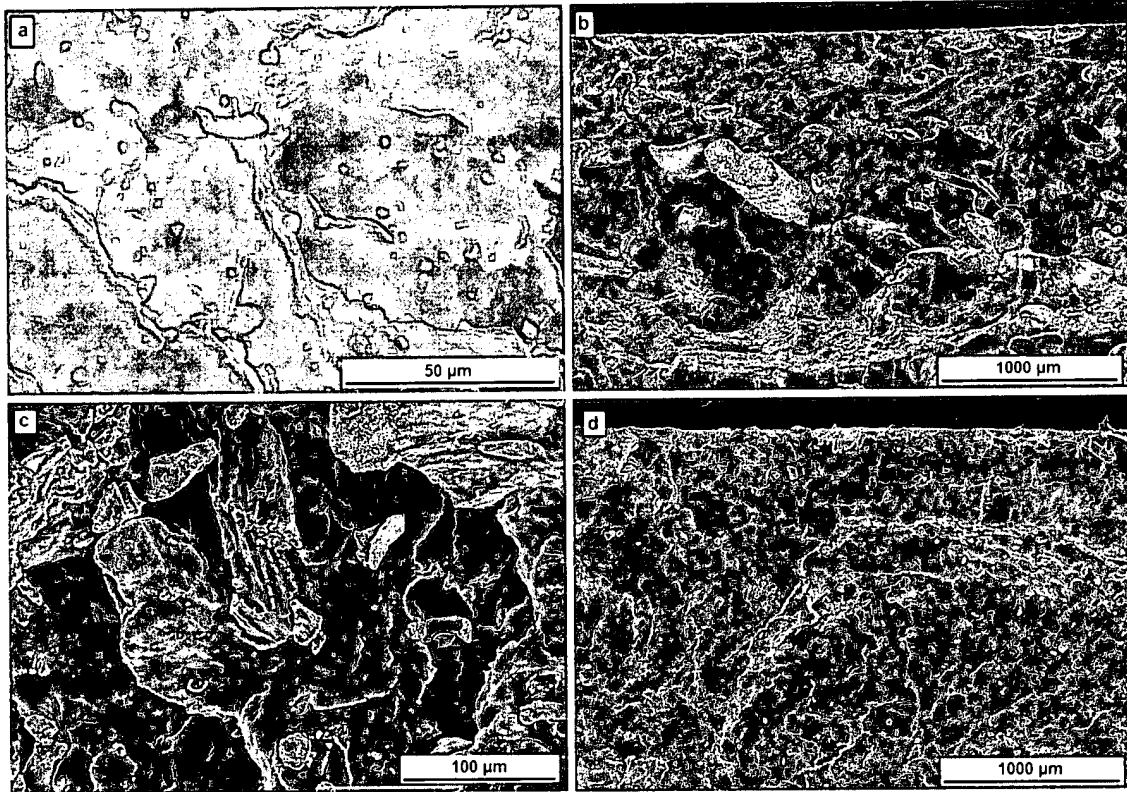


Fig. 1

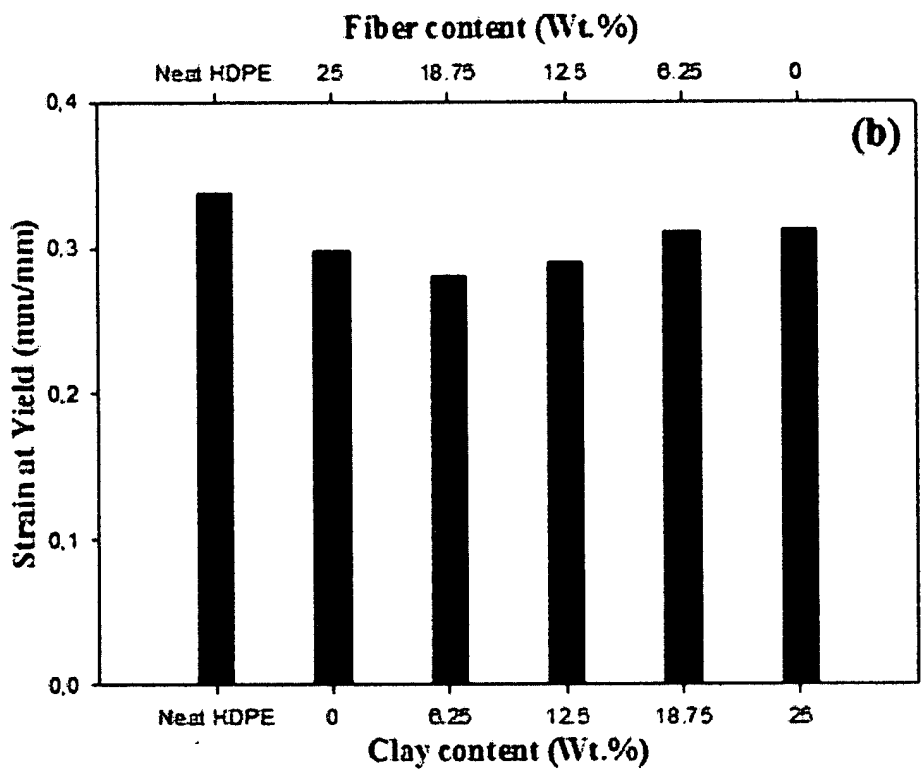
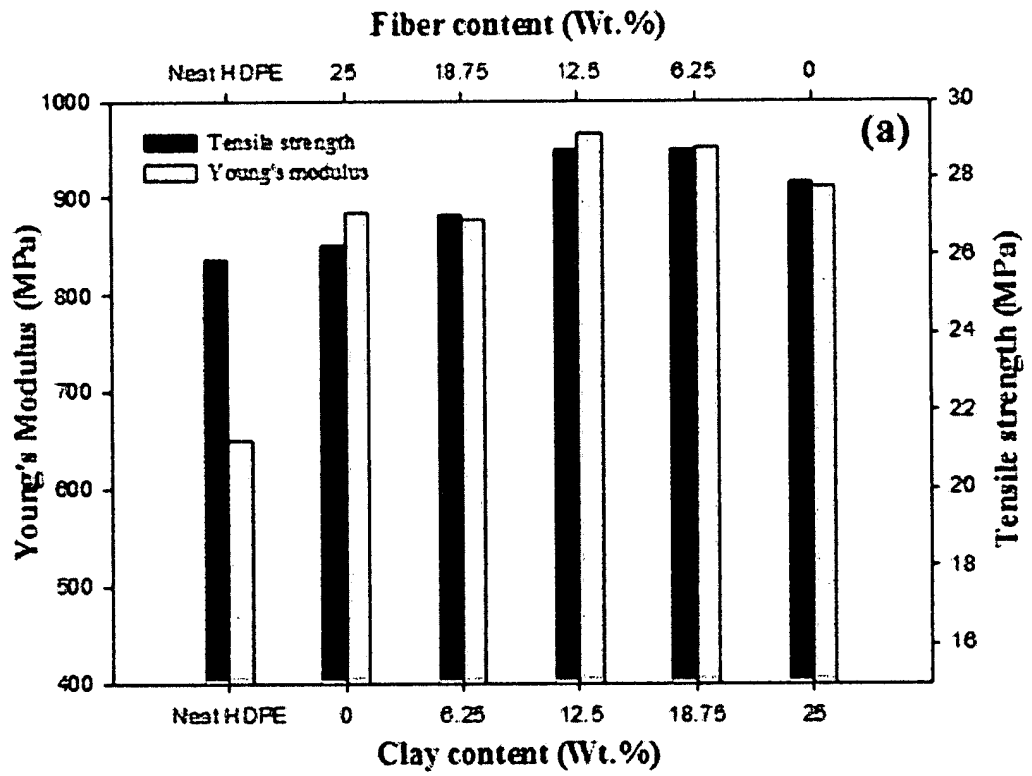


Fig. 2

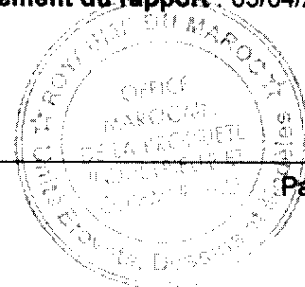
ROYAUME DU MAROC  
\*\*\*\*\*  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية 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)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 38452	Date de dépôt : 30/09/2015
Déposant : MASclR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation & Research)	
Intitulé de l'invention : Matériau composite à renforcement hybride	
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 cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
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: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 05/04/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



<b>Partie 1 : Considérations générales</b>		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Description</u> 5 Pages</li> <li>• <u>Revendications</u> 9</li> <li>• <u>Planches de dessin</u> 2 Pages</li> </ul>		
<b>Partie 2 : Rapport de recherche</b>		
<b>Classement de l'objet de la demande :</b>		
CIB : C08L1/00, C08L23/06		
<b>Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :</b>		
EPOQUE, Orbit		
<b>Catégorie*</b>	<b>Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</b>	<b>N° des revendications visées</b>
X	WO2011130780; EDWARDS PETER WALKER ; 27-10-2011 Description	1-9
X	WO2008057390; DOW REICHHOLD SPECIALTY LATEX et AL ; 15-05-2008 Description	1-9
E	WO2016042306; IMERYS MINERALS LTD ; 24-03-2016 Description	1-9
<b>*Catégories spéciales de documents cités :</b>		
<p>-« 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</p> <p>-« 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</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« 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</p> <p>-« 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</p>		

**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 1-9	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 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 : WO2011130780

D2 : WO2008057390

**1. Nouveauté (N) et Activité Inventive (AI) :**

Le document D1 divulgue un matériau composite à base de produits nanométriques organique et inorganique qui peut être composé de fibre de palmier (produit organique), la montmorillonite et le carbone noir (charge inorganique) et un polymère qui peut être le polyéthylène ou le polypropylène.

Le document D2 divulgue un matériau composite à base de produits nanométriques organique et inorganique qui peut être composé de fibre de palmier (produit organique), la montmorillonite et le carbone noir (charge inorganique) et un polymère qui peut être le polyéthylène.

Donc, l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-9 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle se réfèrent, définit un objet qui satisfasse aux exigences de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 1-9 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**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.