

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.07.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.01.16 Bulletin 16/03.

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 :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE PAUL SABATIER - TOULOUSE III Etablissement public — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR.

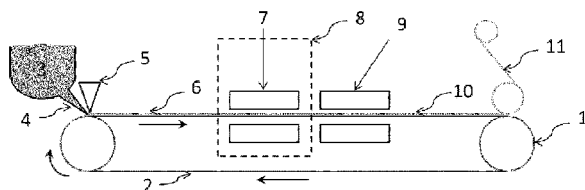
72 Inventeur(s) : LONJON ANTOINE, DANTRAS ERIC et LACABANNE COLETTE.

73 Titulaire(s) : UNIVERSITE PAUL SABATIER - TOULOUSE III Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

74 Mandataire(s) : IPSILON - BREMA-LOYER Société par actions simplifiée.

54 PROCEDE DE PREPARATION D'UNE STRUCTURE COMPOSITE STRATIFIEE ELECTRIQUEMENT CONDUCTRICE.

57 L'invention est relative à un procédé de préparation d'un film composite électriquement conducteur comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et des particules électriquement conductrices choisies parmi a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges; et b) les nanoparticules métalliques filiformes; à un procédé de préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice comprenant un tel film composite électriquement conducteur; audit film composite électriquement conducteur; à ladite structure composite stratifiée électriquement conductrice; ainsi qu'à leurs utilisations.



L'invention concerne un procédé de préparation d'un film composite électriquement conducteur et d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice comprenant un tel film composite électriquement conducteur, ledit film composite électriquement conducteur, ladite structure composite stratifiée électriquement conductrice, ainsi que leurs utilisations.

La présente invention s'applique typiquement, mais non exclusivement aux domaines de l'automobile, du ferroviaire, de l'aéronautique, de l'aérospatiale (e.g. satellites électroniques), de l'informatique et de l'électronique, dans lesquels des pièces composites électriquement conductrices, et en particulier des structures composites stratifiées électriquement conductrices, sont utilisées en remplacement de pièces métalliques massives.

En effet, de par leur faible poids, leur faible coût de production et leurs propriétés mécaniques ajustables (notamment en termes de flexibilité), ces pièces composites sont de plus en plus utilisées pour fabriquer par exemple, des pièces de support ou des structures de véhicule (châssis, plaques, etc...). A cela s'ajoute d'autres avantages par rapport aux structures métalliques massives tels qu'une meilleure résistance à la fatigue et l'absence de corrosion.

Toutefois, ces pièces composites doivent être suffisamment conductrices (e.g. conductivités supérieures à 0,1 S/m) pour pouvoir remplacer des pièces métalliques. A titre d'exemple, dans le domaine de l'aéronautique, elles doivent être capables d'évacuer la charge électrique, et d'éviter les dommages structuraux liés à la foudre. En effet, l'impact de la foudre sur une ou plusieurs pièces composites d'un avion peut entraîner une dégradation de sa structure, mais également son dysfonctionnement (survoltage au sein des systèmes électriques, étincelage et dégazage au niveau des fixations, étincelage en bords de pièces composites, effets critiques dans les zones carburant).

Les méthodes de fabrication de structures composites stratifiées sont nombreuses et sont mises en œuvre soit à partir de fibres sèches (e.g. fibres

seules) et d'une résine polymère sous forme de film ou sous forme liquide, soit à partir de préimprégnés. Les méthodes les plus courantes sont le moulage au sac en autoclave (i.e. marouflage), le moulage par compression, le moulage par transfert de résine (également bien connu sous l'anglicisme « *Resin Transfer Molding* » ou RTM), et l'infusion d'une résine sous forme de film ou sous forme liquide (également bien connues respectivement sous les anglicismes « *Resin Film Infusion* » ou RFI, et « *Liquid Resin Infusion* » ou LRI).

Les structures composites stratifiées sont le plus souvent fabriquées à partir de résines polymères thermodurcissables (e.g. résines époxydes, phénoliques, vinylesters, polyesters, polyimides, etc...). En effet, ces résines se présentent généralement en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans un solvant. Une fois la réticulation effectuée, ces structures sont résistantes aux solvants et facilement manipulables. Cependant, ces structures composites stratifiées présentent le désavantage d'être peu résistantes aux chocs. Par ailleurs, une fois la polymérisation de la résine polymère thermodurcissable effectuée, les structures composites stratifiées ne sont plus transformables, ce qui empêche leur recyclage et/ou la réparation de certains défauts qui seraient apparus pendant leur fabrication.

Ainsi, l'attention s'est portée vers l'utilisation spécifique de résines polymères thermoplastiques [e.g. polyéthersulfones (PES), polyétherimides (PEI), polyétheréthercétones (PEEK), ou polysulfures de phénylène (PPS)] qui présentent une meilleure résistance aux chocs et une remise en forme possible après fusion. A titre d'exemple, Groupe *et al.* [*Plastics, Rubber and Composites*, **2010**, 39, 3-5, 208-215] ont décrit la préparation d'une structure composite stratifiée de type [PPS/fibres de verre]_n en empilant des empilements unitaires comprenant des couches successives de fibres de verre continues et de films de PPS, séparés par des plaques étamés d'acier ou d'aluminium ou des feuilles de polytétrafluoroéthylène (PTFE), en pressant à chaud l'empilement formé, puis en refroidissant. Toutefois, la structure obtenue n'est pas suffisamment conductrice (e.g. conductivités inférieures à 0,1 S/m).

Cytec Technology Corp. a mis au point un préimprégné PEEK/fibres de carbone (commercialisé sous la référence APC-2/AS4) sous forme de nappe unidirectionnelle (UD) contenant 60% de fibres de carbone en volume environ. Une nappe unidirectionnelle (parfois appelée ruban) est constituée de fibres de carbone parallèles entre elles orientées dans une seule direction. La cohésion entre les fibres de carbone est assurée par le PEEK. Des structures composites stratifiées peuvent alors être obtenues par empilement de ces nappes UD dans différentes directions, puis consolidation par effet de la température et parfois de la pression. Afin de rendre la structure composite stratifiée suffisamment conductrice, une grille métallique (e.g. de cuivre ou d'aluminium) est incorporée dans ladite structure. Cependant, il est alors nécessaire d'ajouter un matériau isolant tel qu'un pli de fibres de verre, afin d'éviter une corrosion galvanique liée au contact entre les fibres de carbone et la grille métallique.

Cytec Technology Corp. propose également dans la demande internationale WO2013/032620 de préparer une structure composite stratifiée en empilant des préimprégnés sur lesquels peuvent être déposés des feuilles métalliques, mèches, flocons, fibres ou particules d'un matériau métallique choisi parmi l'aluminium, le cuivre, le titane, le nickel et l'acier inoxydable, afin d'améliorer la conductivité électrique de la structure. Cependant, il n'est pas précisé comment sont déposés ces éléments métalliques. En outre, lorsque ces éléments métalliques ne possèdent pas de facteur de forme, ils doivent être introduits en quantités supérieures à 15% en volume, induisant une dégradation des propriétés mécaniques de la structure composite stratifiée.

Le dépôt de particules métalliques se fait généralement par dépôt chimique en phase vapeur ou « *Chemical Vapor Deposition* » (i.e. CVD), par dépôt physique en phase vapeur ou « *Physical Vapor Deposition* » (i.e. PVD) ou par dépôt chimique par voie aqueuse. Cependant, ces techniques de dépôt nécessitent un appareillage sophistiqué et onéreux et/ou l'adhérence de la couche métallique sur le préimprégné n'est pas suffisante pour les applications précitées.

Enfin, Boyer *et al.* [Comptes rendus des JNC, Poitiers 2011, « *Comportement mécanique et électrique d'un composite PEEK/fibres de*

carbone/nanotubes de carbone »] ont décrit une structure composite stratifiée comprenant des couches successives de préimprégnés PEEK/fibres de carbone et de films composites PEEK/nanotubes de carbone (NTC). La présence des couches de film composite PEEK/NTC permet d'améliorer la conductivité

5 électrique transverse de la structure (i.e. dans le sens de son épaisseur ou dans le sens perpendiculaire aux fibres de carbone). Le film composite est préparé par extrusion à chaud d'un mélange de PEEK et de NTC à l'aide d'une extrudeuse bis-vis pour former des granulés, et par mise en forme des granulés sous presse à chaud. En effet, les méthodes de mélange et/ou de

10 mise en forme de mélange d'une résine polymère thermoplastique avec des particules conductrices généralement utilisées pour fabriquer un composite sous forme de film ou de pastille mettent en œuvre la résine polymère thermoplastique à l'état fondu et requièrent donc l'utilisation de très hautes températures (300 à 400°C). Cependant, ces méthodes telles que l'extrusion,

15 l'injection par moulage, le moulage ou le pressage à chaud induisent des coûts de production élevés, et elles ne sont pas adaptées, en particulier lorsque les particules conductrices présentent un facteur de forme élevé (e.g. nanotubes de carbone, fibres de carbone). En effet, le mélange par extrusion entraîne des forces de cisaillement qui cassent lesdites particules,

20 diminuent leur facteur de forme, ainsi la conductivité finale du composite ; et la mise en forme sous presse, par injection par moulage ou par extrusion oriente les particules conductrices de facteur de forme élevée dans le sens de la matière, ce qui diminue la dispersion homogène desdites particules dans le composite, et ainsi sa conductivité finale. En outre, l'augmentation du taux

25 volumique de particules conductrices afin d'améliorer la conductivité dégrade les propriétés mécaniques de la structure.

Ainsi, l'ensemble des techniques existantes propose des structures composites stratifiées qui n'ont pas les propriétés mécaniques et/ou électriques suffisantes pour être utilisées dans les domaines d'application

30 précités.

Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur précité et de fournir un procédé de préparation d'un film

composite électriquement conducteur à base de résine polymère thermoplastique et de particules électriquement conductrices, ledit procédé étant économique, facile à mettre en œuvre, pouvant être utilisé avec tout type de résine polymère thermoplastique et permettant de conserver de
5 bonnes propriétés mécaniques.

En outre, un autre but de la présente invention est de mettre au point un procédé de préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice à base de résine polymère thermoplastique, de particules électriquement conductrices, et de fibres longues ou continues, ledit procédé
10 étant économique, facile à mettre en œuvre, et pouvant être utilisé avec tout type de résine polymère thermoplastique et permettant de conserver de bonnes propriétés mécaniques.

Enfin, les autres buts de l'invention sont de fournir un film composite électriquement conducteur à base de résine polymère thermoplastique et de
15 particules électriquement conductrices à facteur de forme élevé, ainsi qu'une structure composite stratifiée électriquement conductrice à base de résine polymère thermoplastique, de particules électriquement conductrices à facteur de forme élevé, et de fibres longues ou continues, présentant une conductivité électrique suffisante pour qu'ils puissent être utilisés dans les applications de
20 pointe précitées.

Ces buts sont atteints par l'invention qui va être décrite ci-après.

L'invention a donc pour premier objet un procédé de préparation d'un film composite électriquement conducteur comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et des particules électriquement conductrices
25 choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ledit film composite électriquement conducteur imprégnant
30 éventuellement des fibres,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

1) une étape de préparation d'une suspension comprenant un solvant et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

5 a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ladite suspension comprenant de 0,06% à 0,5% en volume environ desdites particules électriquement conductrices par rapport au volume total de
10 la suspension,

2) une étape de mélange d'une poudre de résine polymère thermoplastique de granulométrie inférieure ou égale à 50 µm environ avec la suspension préparée à l'étape précédente pour obtenir une suspension homogène, ladite suspension homogène comprenant de 7% à
15 20% en volume environ de ladite résine polymère thermoplastique par rapport au volume total de la suspension,

3) une étape de dépôt de la suspension homogène de l'étape précédente sur un support antiadhésif ou fibreux,

4) une étape de séchage,

20 5) une étape de traitement thermique à une température supérieure ou égale à la température de fusion de la résine polymère thermoplastique lorsque celle-ci est sous forme semi-cristalline ou supérieure ou égale à sa température de transition vitreuse lorsque celle-ci est sous forme amorphe, afin d'obtenir un film composite électriquement conducteur déposé sur ledit
25 support antiadhésif ou imprégnant ledit support fibreux, et

6) une étape de retrait du film composite électriquement conducteur du support lorsque le support est un support antiadhésif.

Lorsque le support est un support antiadhésif, l'étape 6) permet de conduire à un film composite électriquement conducteur autosupporté
30 comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et de 1% à 10%

en volume environ de particules électriquement conductrices par rapport au volume total du film composite électriquement conducteur.

Dans un mode de réalisation particulier, le film composite électriquement conducteur autosupporté comprend de 1 à 5% en volume environ de particules électriquement conductrices, et de préférence de 2 à 4% en volume environ de particules électriquement conductrices par rapport au volume total dudit film composite électriquement conducteur autosupporté. L'utilisation de ces petites quantités de particules électriquement conductrices permet de conduire à un film composite électriquement conducteur faiblement chargé autosupporté, tout en conservant ses propriétés mécaniques.

Il convient de noter que l'utilisation d'une quantité de particules électriquement conductrices supérieure à 10% en volume dans le film composite électriquement conducteur autosupporté peut conduire à une dégradation de ses propriétés mécaniques.

Lorsque le support est un support fibreux, l'étape 5) permet de conduire à un film composite électriquement conducteur imprégnant ledit support fibreux (i.e. les fibres dudit support fibreux). On obtient donc un préimprégné composite électriquement conducteur comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, de 1 à 10% en volume environ de particules électriquement conductrices, et de 10 à 70% en volume environ de fibres, par rapport au volume total du préimprégné composite électriquement conducteur.

Dans un mode de réalisation particulier, le préimprégné composite électriquement conducteur comprend de 1 à 5% en volume environ de particules électriquement conductrices et de 10 à 70% en volume environ de fibres, par rapport au volume total du préimprégné composite électriquement conducteur, et de préférence de 2 à 4% en volume environ de particules électriquement conductrices et de 10 à 70% en volume environ de fibres, par rapport au volume total dudit préimprégné composite électriquement conducteur. L'utilisation de ces petites quantités de particules électriquement conductrices permet de conduire à un préimprégné composite électriquement conducteur faiblement chargé, tout en conservant ses propriétés mécaniques.

Il convient de noter que l'utilisation d'une quantité de particules électriquement conductrices supérieure à 10% en volume dans le préimprégné composite électriquement conducteur peut conduire à une dégradation de ses propriétés mécaniques.

5 Ainsi, le procédé de l'invention permet d'obtenir en peu d'étapes un film composite électriquement conducteur à base de résine polymère thermoplastique et de particules électriquement conductrices, tout en évitant les procédés tels que ceux décrits dans l'art antérieur qui mettent en œuvre au moins une étape de mélange d'une résine polymère thermoplastique à l'état
10 fondu avec des particules électriquement conductrices. Par ailleurs, le procédé de l'invention évite toute étape de mise en forme qui aurait pour conséquence de dégrader ses propriétés de conduction volumique ou transverse telles que l'extrusion, le pressage à chaud ou le moulage par injection.

Dans la présente invention, l'expression « suspension » signifie une
15 dispersion d'un solide (poudre) insoluble (ou pratiquement insoluble) et finement divisé dans un milieu liquide. C'est donc un système hétérogène constitué d'une phase continue externe liquide (solvant) et d'une phase interne solide.

Le solvant de l'étape 1) peut être choisi parmi les solvants
20 hydrocarbonés tels que les alcanes, les alcènes, le toluène ou le xylène, les solvants oxygénés tels que les alcools, les cétones, les acides, les esters, le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), les solvants chlorés, l'eau, et leurs mélanges.

Le solvant de l'étape 1) est de préférence un solvant que l'on peut
25 aisément évaporer, afin de faciliter le séchage de l'étape 4).

Le solvant de l'étape 1) particulièrement préféré est un alcool tel que l'éthanol.

Le solvant de l'étape 1) doit être inerte vis-à-vis des particules électriquement conductrices et de la résine polymère thermoplastique.

30 Dans un mode de réalisation particulier, le graphène est sous forme de particules dont la taille moyenne varie de 2 environ à 100 nm environ.

Les nanotubes de carbone sont notamment une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Plus particulièrement, les nanotubes de carbone sont des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés à leur extrémité par des demi-sphères semblables à des
5 fullerènes.

Dans la présente invention, les nanotubes de carbone comprennent aussi bien les nanotubes monoparois ou monofeuillets (en anglais : *Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT*) comprenant un seul feuillet de graphène et les
10 nanotubes multiparois ou multifeuillets (en anglais : *Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT*) comprenant plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres à la manière des poupées russes, ou bien un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même.

Dans un mode de réalisation particulier, les nanotubes de carbone présentent un diamètre moyen allant de 1 à 50 nm environ.

15 Les nanotubes de carbone peuvent avoir une longueur allant de 1 à 10 μm environ.

Les nanofibres de carbone (ou fibrilles de carbone) se composent de zones graphitiques plus ou moins organisées (ou empilements turbostratiques) dont les plans sont inclinés à des angles variables par rapport à l'axe de la
20 fibre. Ces empilements peuvent prendre la forme de plaquettes, d'arêtes de poisson ou de coupelles empilées pour former des structures ayant un diamètre moyen allant généralement de 100 nm à 500 nm environ, voire plus.

Les nanofibres de carbone peuvent avoir une longueur allant de 1 à 10 μm environ.

25 Le métal desdites nanoparticules métalliques filiformes peut être un métal inoxydable, c'est-à-dire qui ne réagit pas avec le dioxygène de l'air pour former une couche dite « de passivation ».

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le métal est choisi parmi l'argent, l'or, le platine et le mélange de deux ou trois desdits
30 métaux.

Le métal particulièrement avantageux est l'argent.

Dans la présente invention, l'expression « nanoparticules filiformes » signifie des particules présentant :

5 - une longueur (L_1), s'étendant selon une direction principale d'allongement,

10 - deux dimensions (D_1) et (D_2), dites dimensions orthogonales, s'étendant selon deux directions transversales orthogonales entre elles et orthogonales à ladite direction principale d'allongement, lesdites dimensions orthogonales (D_1 , D_2) étant inférieures à ladite longueur (L_1) et inférieures à 500 nm, et,

- deux rapports (F_1) et (F_2), dits facteurs de forme, entre ladite longueur (L_1) et chacune des deux dimensions orthogonales (D_1) et (D_2), lesdits facteurs de forme (F_1 , F_2) étant supérieurs à 50.

15 L'expression « facteur de forme » signifie le rapport entre la longueur (L_1) d'une nanoparticule filiforme, et l'une des deux dimensions orthogonales (D_1 , D_2) de ladite nanoparticule filiforme.

20 Selon une forme de réalisation préférée, les deux dimensions orthogonales (D_1 , D_2) d'une nanoparticule filiforme sont le diamètre (D) de sa section droite transversale. On parle alors de « nano-bâtonnet » ou de « nano-fil ».

Une nanoparticule filiforme peut en outre être un « ruban » dans lequel les deux dimensions orthogonales de la nanoparticule filiforme selon l'invention sont sa largeur (L_2) (première dimension orthogonale) et son épaisseur (E) (deuxième dimension orthogonale).

25 Plus particulièrement, des nanoparticules métalliques filiformes selon l'invention sont avantageusement caractérisées par l'une au moins des caractéristiques suivantes :

30 - les deux dimensions orthogonales (D_1 , D_2) des nanoparticules filiformes sont comprises entre 50 nm et 250 nm environ, et de préférence entre 100 nm et 200 nm ;

- la longueur (L_1) est comprise entre 1 μm et 150 μm environ, et de préférence entre 25 μm et 70 μm environ ;

- les facteurs de forme (F_1, F_2) sont compris entre 100 et 200 environ, et de préférence de l'ordre de 150 environ.

5 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, les particules électriquement conductrices ont un facteur de forme supérieur ou égal à 50, et de préférence supérieur ou égale à 100. De telles particules électriquement conductrices sont choisies parmi :

10 a') les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leur mélange ; et

b') les nanoparticules métalliques filiformes.

Les nanoparticules métalliques filiformes sont tout particulièrement préférées.

15 En effet, les inventeurs de la présente demande ont découvert que l'utilisation de quantités volumiques allant de 1 à 10% environ de nanoparticules métalliques filiformes permet d'obtenir un film composite suffisamment conducteur, alors qu'il faut au moins 15 à 20% en volume de particules métalliques sous forme de particules sphériques, de flocons, ou de poudre, pour pouvoir obtenir une conductivité équivalente. Cependant, avec
20 de telles proportions volumiques, une dégradation des propriétés mécaniques est observée.

Les nanoparticules métalliques filiformes de l'invention possèdent deux caractéristiques primordiales pour l'élaboration de films composites électriquement conducteurs faiblement chargés. Leur facteur de forme est
25 élevé (entre 50-200), ce qui permet d'atteindre des seuils de percolation pour de faibles quantités de charge conductrice. De plus, ces nanoparticules filiformes étant métalliques, elles possèdent la conductivité intrinsèque du métal qui les constitue.

La suspension de l'étape 1) peut comprendre en outre des particules
30 métalliques différentes des nanoparticules métalliques filiformes.

Le métal de ces particules métalliques a la même définition que le métal des nanoparticules métalliques filiformes.

Le métal de ces particules métalliques est de préférence identique au métal des nanoparticules métalliques filiformes.

- 5 Lesdites particules métalliques peuvent être sous la forme de particules métalliques sphériques nanométriques et/ou micrométriques, de poudre ou de flocons.

Selon une forme de réalisation préférée, la suspension de l'étape 1) ne comprend pas de pigment et/ou de colorant. En effet, les pigments
10 (e.g. charges inorganiques) et/ou colorants généralement utilisés peuvent altérer les propriétés mécaniques du film conducteur.

L'étape 1) peut être effectuée à l'aide d'une agitation mécanique et/ou d'ultrasons, notamment à une fréquence allant de 20 kHz à 170 kHz environ, et à une puissance pouvant aller de 5 W à 500 W environ par pulse de
15 5 secondes.

La résine thermoplastique de l'étape 2) peut être choisie parmi les polyaryléthercétone (PAEK) tels que les polyétheréthercétone (PEEK), les polyéthercétonecétone (PEKK), les polyétheréthercétonecétone (PEEKK), les polyéthercétone (PEK), ou les polyéthercétoneéthercétonecétone (PEKEKK) ;
20 les polysulfures de phénylène (PPS) ; les polyétherimides (PEI) ; les polyéthersulfones (PES) ; les polysulfones (PS) ; les polyamides (PA) tels que le nylon ; les polyimides (PI) ; les polyamide-imides (PAI) ; les polycarbonates (PC) ; les polyfluorures de vinylidène (PVdF) ; les copolymères de polyfluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène [P(VdF-TrFE)] ou
25 d'hexafluoropropène [P(VdF-HFP)] ; et leurs mélanges.

La résine thermoplastique de l'étape 2) est de préférence choisie parmi les polyétheréthercétone (PEEK), les polyéthercétonecétone (PEKK), les polysulfures de phénylène (PPS), et les polyamides (PA).

La suspension préparée à l'étape 2) peut présenter une viscosité allant
30 de 1 Pa.s à 33 Pa.s environ, et de préférence allant de 1 Pa.s à 10 Pa.s environ à 25°C. Sauf indications contraires, les valeurs de viscosité données

dans la présente demande, et en particulier la valeur de viscosité de la suspension, ont été déterminées à 25°C, à une fréquence de cisaillement de 0,5 rad.s⁻¹ et mesurées à l'aide d'un rhéomètre rotatif vendu sous la dénomination commerciale ARES par la société Rheometric Scientific équipé
5 d'une cellule de Couette. La durée de mesure rhéologique correspondant à une déformation allant de 0 à 30% est d'environ 300 secondes.

La viscosité de la suspension de l'étape 2) doit être suffisante pour pouvoir former un film conducteur avec une épaisseur homogène, et elle ne doit pas être trop importante pour pouvoir conduire à un film conducteur.

10 Au cours de l'étape 2), la viscosité de la suspension peut être ajustée en ajoutant une quantité appropriée d'un solvant identique à celui utilisé lors de l'étape 1).

La suspension de l'étape 2) comprend de préférence de 7% à 12% en volume environ de résine polymère thermoplastique par rapport au volume
15 total de la suspension.

Dans la suspension de l'étape 2), le rapport de la masse de solvant sur la masse de matières solides totales (i.e. masse de résine polymère thermoplastique + masse de particules électriquement conductrices) peut aller de 0,5 à 4 environ.

20 La résine thermoplastique utilisée dans l'étape 2) n'est pas soluble dans le solvant de l'étape 1).

Elle présente de préférence une granulométrie inférieure ou égale à 30 µm environ, et de préférence encore inférieure ou égale à 20 µm environ.

L'étape 2) peut être effectuée à l'aide d'une agitation mécanique et/ou
25 d'ultrasons, notamment à une fréquence allant de 20 kHz à 170 kHz environ, et à une puissance pouvant aller de 5 W à 500 W environ par pulse de 5 secondes.

Cette étape 2) permet d'éviter l'utilisation de méthodes de mélange par voie fondue de la résine polymère thermoplastique avec les particules
30 électriquement conductrices telles que celles décrites dans l'art antérieur. En

effet, comme expliqué ci-dessus, ces méthodes (e.g. extrusion, injection par moulage, moulage à chaud, pressage à chaud, etc...) mettent en œuvre la résine polymère thermoplastique à l'état fondu et induisent des coûts de production élevés, ainsi qu'une dégradation des propriétés électriques des
5 particules électriquement conductrices.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la suspension de l'étape 2) est uniquement constituée de la résine polymère thermoplastique, du solvant et des particules électriquement conductrices.

Selon une première variante de l'invention, le dépôt de l'étape 3) peut
10 être réalisé selon les sous-étapes suivantes :

3a) une étape d'introduction de la suspension homogène de l'étape 2) dans un réservoir comprenant une buse d'injection dans sa partie inférieure, et le maintien de la suspension sous agitation mécanique,

3b) une étape d'application de la suspension sur un support antiadhésif
15 ou fibreux, à l'aide de ladite buse d'injection et d'une racle (e.g. lame souple d'acier) située à la sortie de la buse.

Selon cette première variante, l'étape 3b) permet de former une couche de suspension déposée sur le support antiadhésif ou fibreux.

La racle peut être ajustée en hauteur par rapport au support afin de
20 former une couche de suspension plus ou moins épaisse déposée sur ledit support.

La couche de suspension peut se présenter sous la forme d'une couche de dimension finie ou d'une couche continue.

Pour former une couche de suspension continue, les étapes 3a) et 3b)
25 peuvent être réalisées simultanément.

En outre, l'étape 3b) peut être mise en œuvre à l'aide d'un rouleau permettant de faire défiler en continu le support au niveau de la buse d'injection et sous la racle, à une vitesse donnée.

Lorsque le support est un support fibreux, la couche de suspension
30 vient progressivement imprégner ledit support fibreux.

Selon cette première variante de l'invention, la suspension de l'étape 3a) présente une viscosité allant de préférence de 1 Pa.s à 10 Pa.s environ.

Le support antiadhésif peut être une feuille en polyimide telle que par exemple celle commercialisée sous la référence Upilex[®], ou une feuille de métal qui a été rendue antiadhésive par un traitement adapté, notamment à l'aide d'un agent de démoulage tel que par exemple celui commercialisé sous la référence Cirex Si041WB[®] par Sicomin.

Le support fibreux est un support comprenant des fibres longues ou continues.

Dans l'invention, l'expression « fibres longues » signifie des fibres de d'au moins 1 mm de longueur environ.

Les fibres du support fibreux sont de préférence continues.

Les fibres peuvent être choisies parmi les fibres de carbone, les fibres de verre et les fibres d'aramide. Les fibres de carbone sont préférées.

Les fibres peuvent se présenter sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches) ou tissus surfaciques (tissus, mats).

Un tissu est constitué par l'entrecroisement de fils de chaîne et de fils de trame. Un tissu est équilibré si le poids de chaîne est égal au poids de trame. Il est appelé unidirectionnel (i.e. UD) si le poids de chaîne représente plus de 70% du poids total.

A titre d'exemple, les nappes (appelées rubans dans certains cas) sont constituées de fibres parallèles entre elles orientées dans une seule direction. La cohésion transversale est assurée soit par un ruban adhésif disposé suivant un pas déterminé ; soit par un léger tissage, on obtient alors un tissu unidirectionnel dans lequel la masse de fibres dans le sens chaîne représente 98% de la masse totale et les 2% restants assurent la cohésion transversale.

Les tissus les plus courants sont :

– le taffetas (ou toile) dans lequel les fils de chaîne et de trame s'entrecroisent alternativement ;

– le satin : le fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs fils de trame, à titre d'exemple, dans un satin de 5, le fil de chaîne flotte au-dessus de 4 fils de trame ;

– le sergé dans lequel le fil de chaîne flotte au-dessus de un ou plusieurs fils de trame puis passe en dessous de un ou plusieurs fils de trame, la différence avec le satin vient du décalage des points de tissage entre deux mèches consécutives qui ne se touchent jamais pour du satin.

Les tissus sont plus faciles à manipuler que les nappes et offrent des propriétés intéressantes dans deux directions.

Les mats de fibres sont réalisés par des ensembles de fils dont les longueurs sont généralement de l'ordre de 50 mm.

Selon cette première variante, le support fibreux est de préférence un tissu de fibres, un alignement unidirectionnel de fibres ou un mat de fibres.

Selon une deuxième variante de l'invention, le dépôt peut être réalisé selon les sous-étapes suivantes :

3a') une étape d'introduction de la suspension homogène de l'étape 2) dans un réservoir et son maintien sous agitation mécanique,

3b') une étape d'immersion d'un support fibreux dans la suspension.

Cette deuxième variante permet de former un support fibreux imprégné de ladite suspension.

Selon cette deuxième variante de l'invention, la suspension de l'étape 3a') présente une viscosité allant de préférence de 5 Pa.s à 10 Pa.s environ.

Le support fibreux est tel que défini précédemment.

Selon cette deuxième variante, le support fibreux est de préférence unidirectionnel.

La durée et la température de séchage utilisées lors de l'étape 4) sont adaptées à la nature de la suspension de l'étape 2) (i.e. type de résine polymère thermoplastique, de solvant, etc...).

Le séchage permet d'évaporer le solvant de l'étape 1).

- 5 Il peut être effectué dans une étuve, notamment à une température allant de 25°C à 180°C environ.

L'étape 4) peut durer de 15 min à 15 h environ, et de préférence de 15 min à 1 h environ.

- 10 L'étape 4) permet notamment de conduire à un film mince de poudre agglomérée dans laquelle les particules électriquement conductrices sont enchevêtrées dans la poudre de résine polymère thermoplastique. Cette poudre agglomérée comprend un mélange homogène de poudres de particules électriquement conductrices et de résine polymère thermoplastique. Elle ne comprend alors plus de solvant. Cette poudre peut imprégner le support
15 lorsque celui-ci est fibreux.

L'étape 5) peut être réalisée à une température allant de 200°C à 400°C environ.

Cette étape 5) peut être réalisée dans un four conventionnel ou un four à infrarouge.

- 20 L'étape 5) peut durer de 5 min à 1 heure environ, et de préférence de 5 à 15 min environ.

L'étape 6) peut être réalisée à l'aide d'un rouleau de récupération.

- Le film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu à l'étape 6) ou le préimprégné composite électriquement conducteur obtenu à
25 l'étape 5) peut être directement utilisé pour la préparation d'une structure composite stratifiée.

Le film composite électriquement conducteur peut être sous la forme d'un film, d'un ruban, ou d'une feuille, continu ou de dimensions finies.

Le préimprégné composite électriquement conducteur peut être sous la forme d'un préimprégné, d'un ruban, ou d'une feuille, continu ou de dimensions finies.

L'épaisseur du film composite électriquement conducteur autosupporté
5 peut aller de 10 μm à 150 μm environ, et de préférence de 50 μm à 100 μm environ.

Au-dessous de 10 μm , une conductivité homogène du film composite électriquement conducteur autosupporté n'est pas garantie, et au-dessus de 150 μm le coût de production du film composite électriquement conducteur
10 autosupporté devient élevé.

L'épaisseur du préimprégné composite électriquement conducteur peut aller de 100 μm à 400 μm environ, et de préférence de 150 μm à 200 μm environ.

Lorsque la suspension de l'étape 1) comprend en outre des particules
15 métalliques différentes des nanoparticules métalliques filiformes, le film autosupporté obtenu à l'étape 6) ou le préimprégné composite électriquement conducteur obtenu à l'étape 5) peut comprendre de 0,5 % à 10 %, et de préférence de 0,2 % à 4 % environ en volume desdites particules métalliques par rapport au volume total du film autosupporté ou du préimprégné
20 composite électriquement conducteur.

Dans l'invention, l'expression « film autosupporté ou préimprégné composite électriquement conducteur » signifie un film autosupporté ou un préimprégné composite présentant une résistivité de surface strictement inférieure à 10000 ohms/carré, notamment lorsque les particules
25 électriquement conductrices sont des nanotubes de carbone, du graphène, des nanofibres de carbone, ou leurs mélanges, de préférence strictement inférieure à 100 ohms/carré, notamment lorsque les particules électriquement conductrices sont de nanoparticules métalliques filiformes, et de préférence encore strictement inférieure à 10 ohms/carré.

30 Selon une forme de réalisation de l'invention particulièrement préférée de l'invention, le support utilisé est un support antiadhésif et les particules

électriquement conductrices sont des nanoparticules métalliques filiformes telles que des nanofils d'argent, de manière à obtenir un film composite électriquement conducteur autosupporté comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et des nanoparticules métalliques filiformes telles
5 que des nanofils d'argent.

Le film autosupporté et le préimprégné composite électriquement conducteur ne comprennent pas de préférence de pigment et/ou de colorant. En effet, les pigments et/ou colorants généralement utilisés peuvent altérer leurs propriétés mécaniques.

10 L'invention a pour deuxième objet un procédé de fabrication d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, des fibres, et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone,
15 et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend l'une des deux étapes suivantes :

i-1) une étape de préparation d'un empilement successif d'au moins un
20 film composite électriquement conducteur autosupporté tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention et d'au moins une couche de fibres, ou

i-2) une étape de préparation d'un empilement d'au moins deux
25 préimprégnés composites électriquement conducteurs, identiques ou différents, tels qu'obtenus dans le procédé conforme au premier objet de l'invention,

et une étape ii) de thermoformage.

La résine polymère thermoplastique et les particules électriquement conductrices sont telles que définies dans le premier objet de l'invention.

30 Les au moins deux préimprégnés composites électriquement

conducteurs sont de préférence identiques.

L'étape ii) de thermoformage est conventionnellement réalisée à une température supérieure ou égale à la température de fusion de la résine polymère thermoplastique lorsque celle-ci est sous forme semi-cristalline ou supérieure ou égale à sa température de transition vitreuse lorsque celle-ci est sous forme amorphe.

En effet, lorsque la résine polymère thermoplastique est sous forme amorphe (e.g. PEI, PI) et qu'elle est chauffée à une température supérieure ou égale à sa température de transition vitreuse, elle se retrouve dans un état caoutchouteux, il devient alors facile de lui donner une nouvelle forme.

En revanche, dans le cas de l'utilisation d'une résine polymère thermoplastique sous forme semi-cristalline (e.g. PPS, PAEK, PA), une température supérieure ou égale à sa température de fusion est requise pour effectuer l'étape ii).

Lorsque les deux préimprégnés composites électriquement conducteurs diffèrent par le type de résine polymère thermoplastique utilisée, l'étape ii) est réalisée à une température supérieure ou égale à la température la plus élevée des températures de fusion et/ou de transition vitreuse des différentes résines polymères thermoplastiques utilisées.

La résine polymère thermoplastique assure la cohésion entre les fibres de manière à répartir les sollicitations mécaniques. Les fibres assurent la fonction de résistance mécanique aux efforts. L'arrangement des fibres, leur orientation, permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure.

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques élastiques, il ne doit y avoir ni glissement, ni séparation entre les différentes phases de la structure.

Les fibres sont telles que définies dans le premier objet de la présente invention.

Dans un mode de réalisation préféré, les fibres de l'étape i-1) se présentent sous la forme d'un tissu de fibres, un alignement unidirectionnel de fibres ou un mat de fibres.

Lors de l'empilement de l'étape i-1), les couches de fibres sont de préférence orientées dans des directions différentes, par exemple selon les orientations successives suivantes : 0°, 45°, 90°, -45°, 0°, 45°, 90°, -45°, etc....

- 5 Lors de l'empilement de l'étape i-2), les préimprégnés composites électriquement conducteurs sont de préférence orientés dans des directions différentes, par exemple selon les orientations successives suivantes : 0°, 45°, 90°, -45°, 0°, 45°, 90°, -45°, etc....

L'étape ii) peut être réalisée à une température allant de 200°C à
10 400°C environ.

Cette étape ii) peut être réalisée en chauffant l'empilement sous pression dans une préforme afin de donner la forme finale de la structure composite stratifiée ou à l'aide d'une presse à plateaux chauffants conventionnelle.

- 15 L'étape ii) peut durer de 10 min à 1 heure environ, et de préférence de 15 min à 30 min environ.

L'étape ii) peut être réalisée à une pression allant de 0,1 MPa à 2 MPa environ, et de préférence allant de 0,3 MPa à 1,8 MPa environ.

- 20 Le procédé conforme à la présente invention et en particulier l'étape de thermoformage ii), ne dégrade pas les propriétés électriques du film ou du préimprégné composite électriquement conducteur utilisé dans l'étape i-1) ou i-2). La pression exercée lors de l'étape ii) permet d'incorporer les particules électriquement conductrices au sein des fibres de façon homogène.

25 La structure composite stratifiée peut comprendre de 2 à 128 plis, et de préférence de 4 à 64 plis.

La structure composite stratifiée peut avoir une densité allant de 1,58 à 2 environ, et de préférence allant de 1,65 à 1,75 environ.

- 30 Dans l'invention, l'expression « structure composite stratifiée électriquement conductrice » signifie une structure présentant une conductivité transverse ou volumique supérieure ou égale à 0,1 S/m, de

préférence supérieure ou égale à 10 S/m, et de préférence encore supérieure ou égale à 100 S/m.

L'invention a pour troisième objet un procédé de fabrication d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, des fibres et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

10 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

A) une étape de préparation d'un moins un empilement unitaire, comprenant un premier film composite électriquement conducteur autosupporté tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention, une couche de fibres, et éventuellement un second film composite électriquement conducteur autosupporté tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention,

B) une étape de thermoformage, de manière à former un premier film préimprégné composite électriquement conducteur,

20 C) la répétition des étapes A) et B), de manière à former au moins un deuxième film préimprégné composite électriquement conducteur,

D) une étape de préparation d'un empilement de plusieurs films préimprégnés composites électriquement conducteurs, identiques ou différents, tels qu'obtenus aux étapes B) et C), et

25 E) une étape de thermoformage.

La résine polymère thermoplastique et les particules électriquement conductrices sont telles que définies dans le premier objet de l'invention.

La résine polymère thermoplastique assure la cohésion entre les fibres de manière à répartir les sollicitations mécaniques. Les fibres assurent la

fonction de résistance mécanique aux efforts. L'arrangement des fibres, leur orientation, permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure.

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques élastiques, il ne doit y avoir ni glissement, ni séparation entre les différentes phases de la structure.

5 Les fibres sont telles que définies dans le premier objet de la présente invention.

Dans un mode de réalisation préféré, les fibres de l'étape A) et/ou C) se présentent sous la forme d'un tissu de fibres, un alignement unidirectionnel de fibres ou un mat de fibres.

10 Lesdits premier et second films composites électriquement conducteurs autosupportés utilisés lors de l'étape A) peuvent être identiques ou différents.

Ils sont de préférence identiques.

Lorsque lesdits premier et second films composites électriquement conducteurs autosupportés diffèrent par le type de résine polymère thermoplastique utilisée, l'étape B) est réalisée à une température supérieure ou égale à la température la plus élevée des températures de fusion et/ou de transition vitreuse des différentes résines polymères thermoplastiques utilisées.

L'étape B) de thermoformage peut être réalisée à une température allant de 200°C à 400°C environ.

Cette étape B) peut être réalisée à l'aide d'un rouleau ou d'une presse à bandes chauffées.

L'étape B) peut être réalisée à une pression allant de 0,1 MPa à 2 MPa environ, et de préférence allant de 0,3 MPa à 1,8 MPa environ.

25 L'étape de thermoformage B) ne dégrade pas les propriétés électriques du film composite électriquement conducteur autosupporté utilisé dans l'étape A).

L'étape B) peut durer de 10 min à 1 heure environ, et de préférence de 15 min à 30 min environ.

Le film préimprégné composite électriquement conducteur obtenu à l'étape B) ou C) peut être sous la forme d'un film, d'un ruban, ou d'une feuille, continu ou de dimensions finies.

Lors de l'empilement de l'étape D), les films préimprégnés composites électriquement conducteurs peuvent être orientés dans des directions différentes, par exemple selon les orientations successives suivantes : 0°, 45°, 90°, -45°, 0°, 45°, 90°, -45°, etc....

Les films préimprégnés composites électriquement conducteurs sont de préférence identiques.

10 Lorsque les films préimprégnés composites électriquement conducteurs diffèrent par le type de résine polymère thermoplastique utilisée, l'étape E) est réalisée à une température supérieure ou égale à la température la plus élevée des températures de fusion et/ou de transition vitreuse des différentes résines polymères thermoplastiques utilisées.

15 L'étape E) de thermoformage peut être réalisée à une température allant de 200°C à 400°C environ.

L'étape E) peut être réalisée à une pression allant de 0,1 MPa à 2 MPa environ, et de préférence allant de 0,3 MPa à 1,8 MPa environ.

20 L'étape de thermoformage E) ne dégrade pas les propriétés électriques des films préimprégnés composites électriquement conducteurs préparés aux étapes B) et C).

L'étape E) peut durer de 10 min à 1 heure environ, et de préférence de 15 à 30 min environ.

25 Cette étape E) peut être réalisée en chauffant l'empilement sous pression dans une préforme afin de donner la forme finale de la structure composite stratifiée ou à l'aide d'une presse à plateaux chauffants conventionnelle.

Dans un mode de réalisation particulier, les films préimprégnés composites électriquement conducteurs sont des rubans continus qui sont

chauffés et pressés simultanément en effectuant un enroulement successif de ces rubans autour d'une préforme.

Le procédé de l'invention peut comprendre en outre après l'étape E), une étape F) de consolidation de la structure composite stratifiée dans un autoclave (i.e. étuve sous pression).

Cette étape F) de consolidation correspond à une chauffe de la structure composite stratifiée à une température supérieure à la température de fusion ou de transition vitreuse de la résine thermoplastique polymère et une pression donnée. Cette étape permet de diminuer le taux de porosité contenu dans la structure composite.

La structure composite stratifiée peut comprendre de 2 à 128 plis, et de préférence de 4 à 64 plis.

La structure composite stratifiée peut avoir une densité allant de 1,58 à 2 environ, et de préférence allant de 1,65 à 1,75 environ.

L'invention a pour quatrième objet un film composite électriquement conducteur autosupporté comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et de 1% à 10% en volume environ, par rapport au volume total du film composite électriquement conducteur autosupporté, de particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes.

La résine polymère thermoplastique et les particules électriquement conductrices sont telles que définies dans le premier objet de l'invention.

L'invention a pour cinquième objet un préimprégné composite électriquement conducteur comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, de 10% à 70% en volume environ de fibres, et de 1% à 10% en volume environ, par rapport au volume total du préimprégné composite électriquement conducteur, de particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes.

La résine polymère thermoplastique, les particules électriquement
5 conductrices et les fibres sont telles que définies dans le premier objet de l'invention.

L'invention a pour sixième objet une structure composite stratifiée électriquement conductrice comprenant l'un quelconque des empilements suivants :

10 - un empilement successif d'au moins un film composite électriquement conducteur autosupporté tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention ou conforme au quatrième objet de l'invention, et d'au moins une couche de fibres, ou

15 - un empilement d'au moins deux préimprégnés composites électriquement conducteurs, identiques ou différents, tels qu'obtenus dans le procédé conforme au premier objet de l'invention, ou conforme au cinquième objet de l'invention, ou

20 - un empilement d'au moins deux empilements unitaires, identiques ou différents, comprenant un premier film composite électriquement conducteur autosupporté tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention ou conforme au quatrième objet de l'invention, une couche de fibres, et éventuellement un second film composite électriquement conducteur autosupporté tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention ou conforme au quatrième objet de l'invention.

25 L'invention a pour septième objet l'utilisation d'un film composite électriquement conducteur tel qu'obtenu dans le procédé conforme au premier objet de l'invention ou conforme au quatrième objet de l'invention pour conférer de la conductivité électrique à une structure composite ou à un préimprégné composite, ou améliorer leur conductivité électrique.

L'invention a pour huitième objet l'utilisation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice telle qu'obtenue dans le procédé conforme au deuxième ou au troisième objet de l'invention, ou conforme au sixième objet de l'invention pour remplacer des structures massives
5 métalliques, notamment dans le domaine de l'aéronautique, ou pour fabriquer des pièces de support ou des structures de véhicule (châssis, plaques, etc...).

La présente invention est illustrée par les exemples ci-après, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

10 Les matières premières utilisées dans les exemples, sont listées ci-après :

- résine polyéthercétonecétone (PEKK), Kepstan[®] 6003, Arkema, poudre de granulométrie de 20 µm environ, Arkema,

- résine polysulfure de phénylène (PPS) : Fortron[®] 0205B4, poudre de
15 granulométrie de 20 µm environ, Celanese,

- Ethanol, pureté 99,8%, Sigma Aldrich,

- nanotubes de carbone multiparois (en anglais : *Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT GRAPHISTRENGTH*), Graphistrength C100[®], Arkema,

- noir de carbone, Sigma Aldrich, < 500 nm,

- tissus de fibres de carbone, Hexforce G0904 D1070 TCT, 193 g/m², Taffetas d'Hexcel,

- support antiadhésif : feuille en polyimide Upilex[®], ou feuille de métal rendue antiadhésive à l'aide d'un agent de démoulage Cirex Si041WB[®] de Sicomin,

25 Sauf indications contraires, toutes ces matières premières ont été utilisées telles que reçues des fabricants.

L'appareil à ultrasons utilisé dans les exemples ci-après est vendu sous la dénomination commerciale Vibracell 65115 par Fisherbioblock.

EXEMPLE 1**Préparation d'un film composite électriquement conducteur conforme à l'invention et préparée selon le procédé conforme à l'invention**

Une suspension de 2861 ml comprenant 207,1 g de nanofils d'argent et de l'éthanol a été préparée. Les nanofils d'argent ont été préalablement préparés selon un procédé de croissance en solution à partir de nitrate d'argent (AgNO_3) et de polyvinylpyrrolidone (PVP) tel que décrit par Sun Y.G. *et al.*, « *Crystalline silver nanowires by soft solution processing* », Nano Letters, 2002. **2**(2): p. 165-168, avec un ratio PVP/ AgNO_3 de 1,53. Les nanofils d'argent obtenus présentent une longueur allant de 10 à 100 μm environ, et une largeur allant de 120 à 400 nm environ.

La suspension de nanofils d'argent a été mélangée avec 1000 g de résine polymère thermoplastique Kepstan[®] 6003 à l'aide d'une agitation mécanique (hélice à 100 tours par minute) et d'ultrasons à une fréquence de 50 kHz et une puissance de 25 W par pulse de 5 secondes. Une suspension homogène comprenant l'éthanol, la résine PEKK, et les nanofils d'argent a ainsi été obtenue. La suspension présentait une viscosité de 3 Pa.s environ.

La suspension a été introduite dans un réservoir comprenant une buse d'injection dans sa partie inférieure, et a été appliquée sur le support antiadhésif Upilex[®] ou Cirex Si041WB[®] à l'aide de ladite buse d'injection, et d'une racle située à la sortie de ladite buse.

Pour former une couche de suspension continue, un rouleau permettant de faire défiler en continu le support antiadhésif au niveau de la buse d'injection et sous la racle, a été utilisé. La vitesse du rouleau était de 2 cm/seconde environ.

La couche de suspension a ensuite été séchée à une température de 150°C environ et traitée thermiquement dans un four conventionnel à une température de 350°C environ pendant 5 minutes environ pour former un film composite électriquement conducteur déposé sur ledit support antiadhésif. Ledit film composite électriquement conducteur a ensuite été décollé du support antiadhésif pour former un film composite électriquement conducteur

autosupporté comprenant du PEKK et 2,5 % en volume de nanofils d'argent. Il présentait une résistivité de 0,6 ohm/carré.

La figure 1 est une représentation schématique du dispositif utilisé pour réaliser le procédé conforme au premier objet de l'invention.

5 Ledit dispositif comprend un rouleau **1** qui permet de faire défiler en continu un support antiadhésif ou fibreux **2**. Une suspension homogène comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et des particules électriquement conductrices est introduite dans un réservoir **3** comprenant une buse d'injection **4** dans sa partie inférieure, et est maintenue sous
10 agitation mécanique. Cette suspension est appliquée sur le support antiadhésif 2 à l'aide de ladite buse **4**, et d'une racle **5** située à la sortie de la buse **4** pour former une couche de suspension **6** déposée sur le support antiadhésif ou imprégnant le support fibreux. Cette couche est séchée dans un séchoir **7**. La récupération des vapeurs peut être réalisée à l'aide d'un système **8** de
15 ventilation et de condensation pour la récupération du solvant. Puis la couche de suspension séchée est traitée thermiquement dans un four **9** à une température supérieure ou égale à la température de fusion de la résine polymère thermoplastique pour former un film ou préimprégné composite électriquement conducteur **10**. Le dispositif peut comprendre également un
20 rouleau de récupération **11**.

La figure 2 montre le film composite électriquement conducteur conforme à l'invention et tel qu'obtenu dans cet exemple, par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) réalisée avec un microscope équipé d'un canon à émission de champ vendu sous la dénomination commerciale JEOL
25 JSM 6700F par la société JEOL.

EXEMPLE 2

Préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice conforme à l'invention et préparée selon le procédé conforme à l'invention

30 Une structure composite stratifiée a été fabriquée par préparation manuelle d'un empilement successif d'un film composite électriquement

conducteur tel qu'obtenu dans l'exemple 1, d'une couche d'un tissu de fibres, d'un film composite électriquement conducteur tel qu'obtenu dans l'exemple 1, et d'une couche de fibres (i.e. empilement 2 plis : [film PEKK-nanofils d'argent/couche tissu de fibres]₂), et par thermoformage de l'empilement à 5 une température de 350°C et une pression de 0,5 MPa pendant 15 min, en utilisant une presse vendue sous la dénomination commerciale CARVER 4128CE par la société CARVER.

Lors de l'empilement 2 plis, les couches de fibres sont orientées selon les orientations successives 0° et 45°.

10 La structure composite stratifiée obtenue présentait une densité de 1,65 et une conductivité de 200 S/m.

Une structure composite stratifiée a été fabriquée par préparation manuelle d'un empilement 4 plis : [film PEKK-nanofils d'argent/couche tissu de fibres]₄, et par thermoformage de l'empilement à une température de 15 350°C et une pression de 0,5 MPa pendant 15 min en utilisant la même presse que celle décrite ci-dessus.

Lors de l'empilement 4 plis, les couches de fibres sont orientées selon les orientations successives 0°, 45°, 0° et 45°.

20 La structure composite stratifiée obtenue présentait une densité de 1,805 et une conductivité de 350 S/m.

La figure 3 montre la structure composite stratifiée (empilement 4 plis) conforme à l'invention et telle qu'obtenue dans cet exemple, par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) réalisée avec un microscope équipé d'un canon à émission de champ vendu sous la dénomination commerciale JEOL 25 JSM 6700F par la société JEOL.

EXEMPLE 3**Préparation d'un film composite électriquement conducteur conforme à l'invention et préparée selon le procédé conforme à l'invention**

Une suspension de 5800 ml comprenant 28,35 g de nanotubes de carbone et de l'éthanol a été préparée à l'aide d'ultrasons à une fréquence de 20 kHz et une puissance de 500 W par pulse de 5 secondes pendant 2 min.

La suspension de nanotubes de carbone a été mélangée avec 826 g de résine polymère thermoplastique Kepstan[®] 6003 à l'aide d'une agitation mécanique (hélice à 100 tours par minute) et d'ultrasons à une fréquence de 20 kHz et une puissance de 500 W par pulse de 5 secondes. Une suspension homogène comprenant l'éthanol, la résine PEKK, et les nanotubes de carbone a ainsi été obtenue. La suspension présentait une viscosité de 5 Pa.s environ.

La suspension a été introduite dans un réservoir comprenant une buse d'injection dans sa partie inférieure, et a été appliquée sur le support antiadhésif à l'aide de ladite buse d'injection, et d'une racle située à la sortie de ladite buse.

Pour former une couche de suspension continue, un rouleau permettant de faire défiler en continu le support antiadhésif au niveau de la buse d'injection et sous la racle, a été utilisé. La vitesse du rouleau était de 2 cm/seconde environ.

La couche de suspension a ensuite été séchée à une température de 150°C environ et traitée thermiquement dans un four conventionnel à une température de 350°C environ pendant 5 minutes environ pour former un film composite électriquement conducteur déposé sur ledit support antiadhésif.

Ledit film composite électriquement conducteur a ensuite été décollé du support antiadhésif pour former un film composite électriquement conducteur autosupporté comprenant du PEKK et 2 % en volume de nanotubes de carbone. Il présentait une résistivité de 6000 ohm/carré.

EXEMPLE 4**Préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice conforme à l'invention et préparée selon le procédé conforme à l'invention**

5 Une structure composite stratifiée a été fabriquée par préparation manuelle d'un empilement successif d'un film composite électriquement conducteur tel qu'obtenu dans l'exemple 3, d'une couche d'un tissu de fibres, d'un film composite électriquement conducteur tel qu'obtenu dans l'exemple 3, et d'une couche de fibres (i.e. empilement 2 plis : [film PEKK-nanotubes de
10 carbone/couche tissu de fibres]₂), et par thermoformage de l'empilement à une température de 350°C et une pression de 0,5 MPa, en utilisant la même presse que celle décrite dans l'exemple 2.

Lors de l'empilement 2 plis, les couches de fibres sont orientées selon les orientations successives 0° et 45°.

15 La structure composite stratifiée obtenue présentait une densité de 1,662 et une conductivité de 0,1 S/m.

EXEMPLE 5 COMPARATIF**Préparation d'un film composite électriquement conducteur non conforme à l'invention**

20 Un film autosupporté de PEKK a été préparé selon le procédé tel que décrit dans l'exemple 1 en utilisant une suspension de 2500 ml comprenant 1000 g de résine polymère thermoplastique Kepstan® 6003 et de l'éthanol. La suspension présentait une viscosité de 3 Pa.s environ. La couche de suspension a été appliquée sur le support antiadhésif comme décrit dans
25 l'exemple 1, séchée à une température de 150°C environ, et traitée thermiquement dans un four conventionnel à une température de 350°C environ pendant 5 minutes environ.

Ce film ne fait pas partie de l'invention puisqu'il ne comprend pas de particules électriquement conductrices choisies parmi : a) le graphène, les
30 nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et b) les

nanoparticules métalliques filiformes. Il présentait une résistivité > 1000000 ohm/carré.

Ce film autosupporté non conforme à l'invention a pu également être obtenu par mise en forme sous presse à chaud (i.e. voie fondue) à une température de 350°C et à une pression de 0,5 MPa et en utilisant la même presse que celle décrite dans l'exemple 2.

EXEMPLE 6 COMPARATIF

Préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice non conforme à l'invention

10 Une structure composite stratifiée a été fabriquée par préparation manuelle d'un empilement successif d'un film tel qu'obtenu dans l'exemple 5 comparatif, d'une couche d'un tissu de fibres, d'un film tel qu'obtenu dans l'exemple 5 comparatif, et d'une couche de fibres (i.e. empilement 2 plis : [film PEKK/couche tissu de fibres]₂), et par thermoformage de 15 l'empilement à une température de 350°C et une pression de 0,5 MPa, en utilisant la même presse que celle décrite dans l'exemple 2.

Lors de l'empilement 2 plis, les couches de fibres sont orientées selon les orientations successives 0° et 45°.

La structure composite stratifiée obtenue non conforme à l'invention 20 présentait une densité de 1,655 et une conductivité de 10^{-12} S/m.

Ainsi, cette structure composite stratifiée, ne faisant pas partie de l'invention, présente une conductivité électrique insuffisante et ne peut donc pas remplacer une structure métallique.

EXEMPLE 7 COMPARATIF

25 Préparation d'un film composite électriquement conducteur non conforme à l'invention

Un film autosupporté comprenant du PEKK (résine polymère thermoplastique Kepstan® 6003) et 15% en volume de noir de carbone a été préparé par mise en forme sous presse à chaud (i.e. voie fondue) en utilisant

la presse telle que décrite dans l'exemple 2, à une température de 350°C et à une pression de 10 MPa. Il présentait une résistivité de 200 ohm/carré.

Ce film ne fait pas partie de l'invention puisqu'il ne comprend pas de particules électriquement conductrices choisies parmi : a) le graphène, les
5 nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et b) les nanoparticules métalliques filiformes.

Ce même film autosupporté non conforme à l'invention n'a pas pu être préparé selon un procédé similaire à celui tel que décrit dans l'exemple 1 et dans l'invention (i.e. par préparation d'une suspension, puis d'une couche de
10 suspension, séchage et traitement thermique). En effet, la suspension comprenait une quantité trop importante de noir de carbone pour pouvoir former la couche de suspension puis ledit film, et si la quantité de noir de carbone est inférieure à 15% en volume, la conductivité du film n'est pas suffisante.

15

EXEMPLE 8 COMPARATIF

Préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice non conforme à l'invention

Une structure composite stratifiée a été fabriquée par préparation manuelle d'un empilement successif d'un film tel qu'obtenu dans l'exemple 7
20 comparatif, d'une couche d'un tissu de fibres, d'un film tel qu'obtenu dans l'exemple 7 comparatif, et d'une couche de fibres (i.e. empilement 2 plis : [film PEKK-noir de carbone/couche tissu de fibres]₂), et par thermoformage de l'empilement à une température de 350°C et une pression de 18 MPa, en utilisant la même presse que celle décrite dans l'exemple 2.

25

Lors de l'empilement 2 plis, les couches de fibres sont orientées selon les orientations successives 0° et 45°.

La structure composite stratifiée obtenue non conforme à l'invention présentait une densité de 1,703 et une conductivité de 1 S/m. Cette structure présente une conductivité électrique suffisante. Toutefois, elle s'est révélée
30 très fragile et cassante, et ne présente donc pas des propriétés mécaniques adéquates pour pouvoir être utilisée.

En conclusion, grâce au film électriquement conducteur conforme à l'invention comprenant au moins une résine thermoplastique et des particules électriquement conductrices choisies parmi a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et b) les nanoparticules métalliques, une structure composite stratifiée avec à la fois de bonnes propriétés électriques et de bonnes mécaniques peut être obtenue.

EXEMPLE 9

Préparation d'un film composite électriquement conducteur conforme à l'invention et préparée selon le procédé conforme à l'invention

10 Une suspension de 2800 ml comprenant 250 g de nanofils d'argent dans de l'éthanol a été préparée comme dans l'exemple 1.

La suspension de nanofils d'argent a été mélangée avec 1000 g de résine polymère thermoplastique Fortron® 0205B4 à l'aide d'une agitation mécanique (hélice à 100 tours par minute) et d'ultrasons à une fréquence de 15 50 kHz et une puissance de 25 W par pulse de 5 secondes. Une suspension homogène comprenant l'éthanol, la résine PPS, et les nanofils d'argent a ainsi été obtenue. La suspension présentait une viscosité de 2 Pa.s environ.

La suspension a été appliquée sur le support antiadhésif Upilex® ou Cirex Si041WB® comme dans l'exemple 1.

20 La couche de suspension a ensuite été séchée à une température de 150°C environ et traitée thermiquement dans un four conventionnel à une température de 310°C environ pendant 5 minutes environ pour former un film composite électriquement conducteur déposé sur ledit support antiadhésif. Ledit film composite électriquement conducteur a ensuite été décollé du 25 support antiadhésif pour former un film composite électriquement conducteur autosupporté comprenant du PPS et 3% en volume de nanofils d'argent. Il présentait une résistivité de 0,9 ohm/carré.

EXEMPLE 10**Préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice conforme à l'invention et préparée selon le procédé conforme à l'invention**

5 Une structure composite stratifiée a été fabriquée par préparation manuelle d'un empilement successif d'un film composite électriquement conducteur tel qu'obtenu dans l'exemple 9, d'une couche d'un tissu de fibres, d'un film composite électriquement conducteur tel qu'obtenu dans l'exemple 9, et d'une couche de fibres (i.e. empilement 2 plis : [film PPS-nanofils
10 d'argent/couche tissu de fibres]₂), et par thermoformage de l'empilement à une température de 310°C et une pression de 0,5 MPa pendant 15 min, en utilisant la même presse que celle décrite dans l'exemple 2.

Lors de l'empilement 2 plis, les couches de fibres sont orientées selon les orientations successives 0° et 45°.

15 La structure composite stratifiée obtenue présentait une densité de 1,68 et une conductivité de 30 S/m.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un film composite électriquement conducteur comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

5 a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ledit film composite électriquement conducteur imprégnant éventuellement des fibres,

10 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

1) une étape de préparation d'une suspension comprenant un solvant et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

15 a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ladite suspension comprenant de 0,06% à 0,5% en volume desdites particules électriquement conductrices par rapport au volume total de la suspension,

20 2) une étape de mélange d'une poudre de résine polymère thermoplastique de granulométrie inférieure ou égale à 50 µm avec la suspension préparée à l'étape précédente pour obtenir une suspension homogène, ladite suspension homogène comprenant de 7% à 20% en volume de ladite résine polymère thermoplastique par rapport au volume total de la
25 suspension,

3) une étape de dépôt de la suspension homogène de l'étape précédente sur un support antiadhésif ou fibreux,

4) une étape de séchage,

5) une étape de traitement thermique à une température supérieure ou égale à la température de fusion de la résine polymère thermoplastique lorsque celle-ci est sous forme semi-cristalline ou supérieure ou égale à sa température de transition vitreuse lorsque celle-ci est sous forme amorphe,
5 afin d'obtenir un film composite électriquement conducteur déposé sur ledit support antiadhésif ou imprégnant ledit support fibreux, et

6) une étape de retrait du film composite électriquement conducteur du support lorsque le support est un support antiadhésif.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant de
10 l'étape 1) est choisi parmi les solvants hydrocarbonés, les solvants oxygénés, les solvants chlorés, l'eau, et leurs mélanges.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que les particules électriquement conductrices sont des nanoparticules métalliques filiformes.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine thermoplastique de l'étape 2) est choisie parmi les polyaryléthercétone (PAEK) tels que les polyétheréthercétone (PEEK), les polyéthercétonecétone (PEKK), les polyétheréthercétonecétone (PEEKK), les polyéthercétone (PEK), ou les polyéthercétoneéthercétonecétone (PEKEKK) ;
20 les polysulfures de phénylène (PPS) ; les polyétherimides (PEI) ; les polyéthersulfones (PES) ; les polysulfones (PS) ; les polyamides (PA) tels que le nylon ; les polyimides (PI) ; les polyamide-imides (PAI) ; les polycarbonates (PC) ; les polyfluorures de vinylidène (PVdF) ; les copolymères de polyfluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène [P(VdF-TrFE)] ou
25 d'hexafluoropropène [P(VdF-HFP)] ; et leurs mélanges.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension préparée à l'étape 2) présente une viscosité allant de 1 Pa.s à 33 Pa.s.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 caractérisé en ce que l'étape 5) est réalisée à une température allant de 200°C à 400°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape 3) est réalisée selon les sous-étapes suivantes :

3a) une étape d'introduction de la suspension homogène de l'étape 2) dans un réservoir comprenant une buse d'injection dans sa partie inférieure, et le maintien de la suspension sous agitation mécanique,

3b) une étape d'application de la suspension sur un support antiadhésif ou fibreux, à l'aide de ladite buse d'injection et d'une racle située à la sortie de la buse.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est un support antiadhésif, et l'étape 6) permet de conduire à un film composite électriquement conducteur autosupporté comprenant au moins une résine polymère thermoplastique et de 1% à 10% en volume de particules électriquement conductrices par rapport au volume total du film composite électriquement conducteur.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape 3) est réalisée selon les sous-étapes suivantes :

3a') une étape d'introduction de la suspension homogène de l'étape 2) dans un réservoir et son maintien sous agitation mécanique,

3b') une étape d'immersion d'un support fibreux dans la suspension.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 9, caractérisé en ce que le support est un support fibreux et l'étape 5) permet de conduire à un préimprégné composite électriquement conducteur comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, de 1% à 10% en volume de particules électriquement conductrices, et de 10% à 70% en volume de fibres, par rapport au volume total du préimprégné composite électriquement conducteur.

11. Procédé de fabrication d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, des fibres, et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend l'une des deux
5 étapes suivantes :

i-1) une étape de préparation d'un empilement successif d'au moins un film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu selon le procédé tel que défini à la revendication 8, et d'au moins une couche de fibres,
ou

10 i-2) une étape de préparation d'un empilement d'au moins deux préimprégnés composites électriquement conducteurs, identiques ou différents, obtenus selon le procédé tel que défini à la revendication 10,

et une étape ii) de thermoformage.

12. Procédé de fabrication d'une structure composite stratifiée
15 électriquement conductrice comprenant au moins une résine polymère thermoplastique, des fibres, et des particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

20 b) les nanoparticules métalliques filiformes,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les
étapes suivantes :

A) une étape de préparation d'au moins un empilement unitaire, comprenant un premier film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu selon le procédé tel que défini à la revendication 8, une
25 couche de fibres, et éventuellement un second film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu selon le procédé tel que défini à la revendication 8,

B) une étape de thermoformage, de manière à former un premier film

préimprégné composite électriquement conducteur,

C) la répétition des étapes A) et B), de manière à former au moins un deuxième film préimprégné composite électriquement conducteur,

5 D) une étape de préparation d'un empilement de plusieurs films préimprégnés composites électriquement conducteurs, identiques ou différents, tels qu'obtenus aux étapes B) et C), et

E) une étape de thermoformage.

13. Film composite électriquement conducteur autosupporté, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une résine polymère thermoplastique et de 1% à 10% en volume, par rapport au volume total du film composite électriquement conducteur autosupporté, de particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

15 b) les nanoparticules métalliques filiformes.

14. Préimprégné composite électriquement conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une résine polymère thermoplastique, de 10% à 70% en volume de fibres, et de 1% à 10% en volume, par rapport au volume total du préimprégné composite électriquement conducteur, de particules électriquement conductrices choisies parmi :

a) le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, et leurs mélanges ; et

b) les nanoparticules métalliques filiformes.

15. Structure composite stratifiée électriquement conductrice, caractérisée en ce qu'elle comprend l'un quelconque des empilements suivants :

- un empilement successif d'au moins un film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu selon le procédé tel que défini

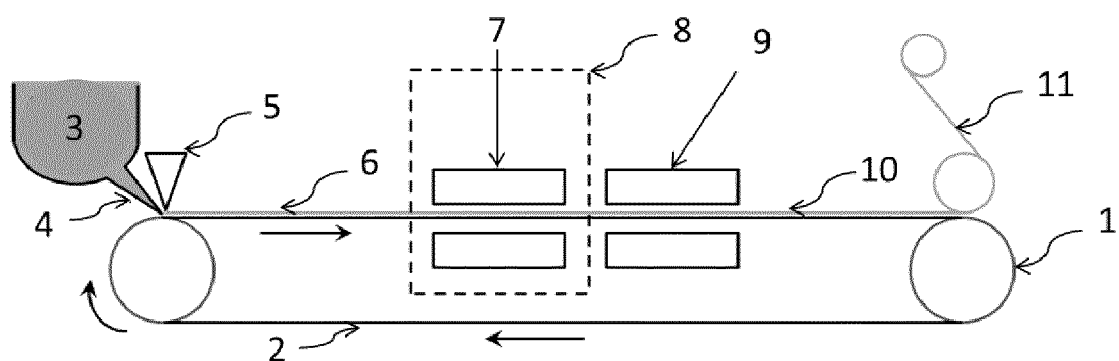
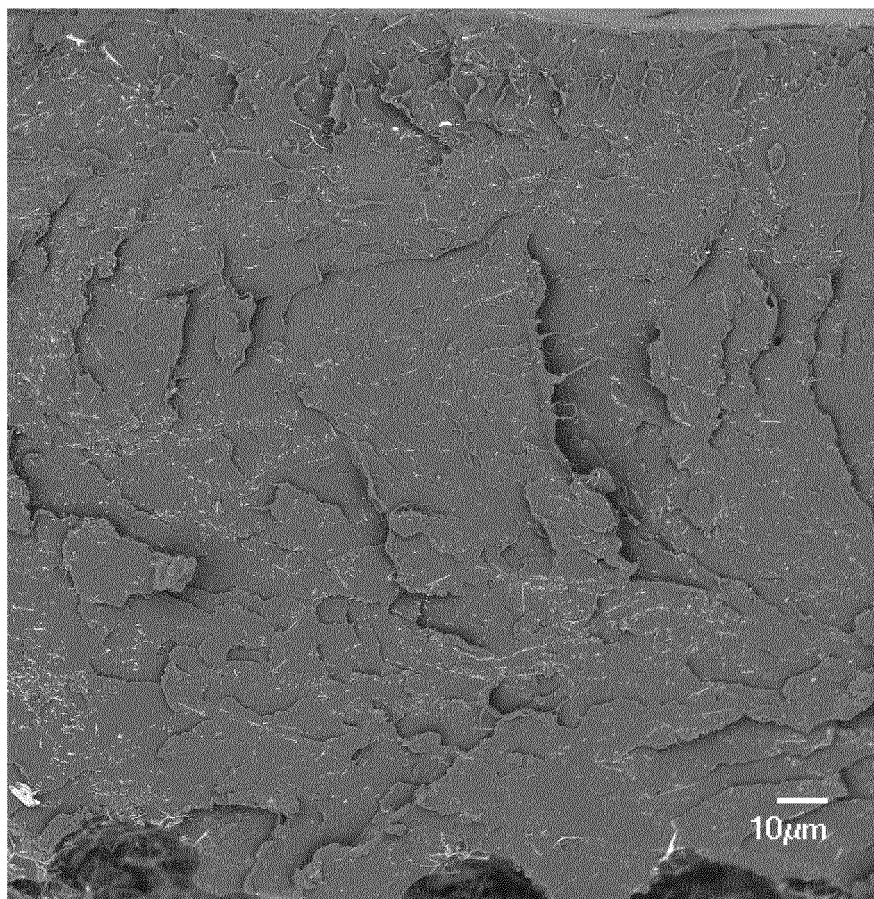
à la revendication 8 ou tel que défini à la revendication 13, et d'au moins une couche de fibres, ou

- un empilement d'au moins deux préimprégnés composites électriquement conducteurs, identiques ou différents, obtenu selon le procédé
5 tel que défini à la revendication 10, ou tel que défini à la revendication 14, ou

- un empilement d'au moins deux empilements unitaires, identiques ou différents, comprenant un premier film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu selon le procédé tel que défini à la revendication 8 ou tel que défini à la revendication 13, une couche de fibres, et éventuellement un
10 second film composite électriquement conducteur autosupporté obtenu selon le procédé tel que défini à la revendication 8 ou tel que défini à la revendication 13.

16. Utilisation d'un film composite électriquement conducteur obtenu selon le procédé tel que défini à la revendication 8 ou tel que défini à la
15 revendication 13, pour conférer de la conductivité électrique à une structure composite ou à un préimprégné composite, ou améliorer leur conductivité électrique.

17. Utilisation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice obtenue selon le procédé tel que défini à la revendication 11 ou 12
20 ou telle que définie à la revendication 15, pour remplacer des structures massives métalliques ou pour fabriquer des pièces de support ou des structures de véhicule.

1/2**FIG.1****FIG.2**

2/2

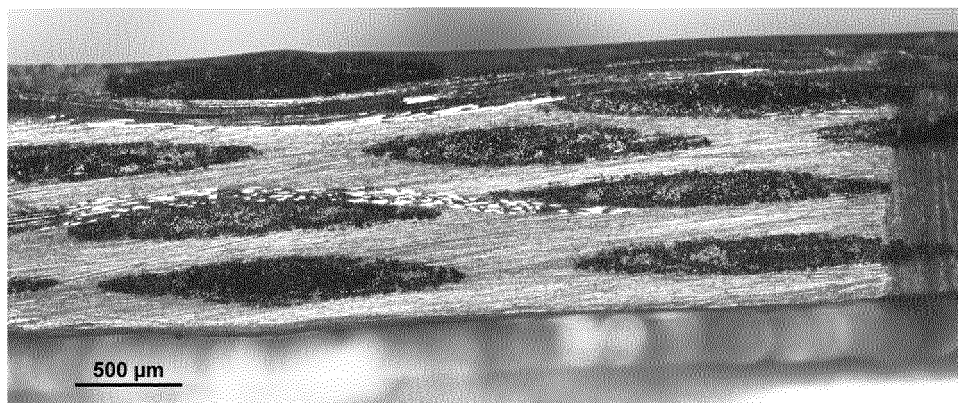


FIG.3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 803537
FR 1457020

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2009/064133 A2 (CHEIL IND INC [KR]; CHANG YOUNG KYU [KR]; BAE SEUNG YONG [KR]; LEE YOU) 22 mai 2009 (2009-05-22) * revendications 1,6,7; figure 3 * -----	1-6	B29C70/00 B32B27/20 B32B33/00
Y	FR 2 985 744 A1 (ARJO WIGGINS FINE PAPERS LTD [GB]) 19 juillet 2013 (2013-07-19) * Discloses PU glue with solvent. Disloses anti-adhesive layer.; revendication 1 * -----	1-6	
A	US 2011/140580 A1 (YANG KWANG SUK [KR] ET AL) 16 juin 2011 (2011-06-16) * alinéas [0044], [0088]; revendications 1-4; figure 1 * -----	1,2,6,8,12-17	
A	WO 2011/070275 A1 (UNIV TOULOUSE 3 PAUL SABATIER [FR]; CAPSAL JEAN-FABIEN [FR]; DAVID CHA) 16 juin 2011 (2011-06-16) * revendications 1,10 * -----	1,13-17	
A	EP 1 380 617 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 14 janvier 2004 (2004-01-14) * revendications 1,5 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K H01B B29C B32B B29D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 juin 2015		Boone, John	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1457020 FA 803537**

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 **04-06-2015**

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
WO 2009064133	A2	22-05-2009	AUCUN	

FR 2985744	A1	19-07-2013	AUCUN	

US 2011140580	A1	16-06-2011	KR 20110067239 A	22-06-2011
			US 2011140580 A1	16-06-2011

WO 2011070275	A1	16-06-2011	CA 2783951 A1	16-06-2011
			CN 102792476 A	21-11-2012
			EP 2510561 A1	17-10-2012
			FR 2953824 A1	17-06-2011
			JP 2013513937 A	22-04-2013
			RU 2012127275 A	20-01-2014
			US 2012267563 A1	25-10-2012
			WO 2011070275 A1	16-06-2011

EP 1380617	A1	14-01-2004	DE 10231706 A1	12-02-2004
			EP 1380617 A1	14-01-2004
