

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
19 novembre 2015 (19.11.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2015/173498 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
B29B 15/12 (2006.01) B29K 77/00 (2006.01)  
C08J 5/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2015/051220

(22) Date de dépôt international :  
7 mai 2015 (07.05.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1454213 12 mai 2014 (12.05.2014) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : PINEAU, Quentin; 13 rue Camille Claudel, 27000 Evreux (FR). HOCHSTETTER, Gilles; 4 rue des Lilas, 94240 L'Hay Les Roses (FR). AUDENAERT, Marc; 11, Rue August Celos, 27300 Bernay (FR).

(74) Mandataire : KILLIS, Andréas; SOCIETE ARKEMA, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF A FINE AQUEOUS POLYMER DISPERSION FOR THE IMPREGNATION OF NATURAL FIBRES

(54) Titre : UTILISATION D'UNE DISPERSION AQUEUSE FINE DE POLYMERE POUR L'IMPREGNATION DE FIBRES NATURELLES

(57) Abstract : The invention relates to the use of an aqueous polymer dispersion comprising at least one amorphous polymer having a Tg varying between 50°C and 175°C or a semi-crystalline polymer having a melting point varying between 70°C and less than 220°C, the weight concentration of the polymer in the dispersion varying between 5 and 50%, with the polymer particles having an average size of less than 10000 nm, as a binder for impregnating strands or strips of natural fibres, in particular flax fibres, with said polymer being incorporated in the core of the fibre bundle forming the strand or strip and thereby binding the fibres together.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère, comprenant au moins un polymère amorphe de Tg allant de 50°C à 175°C ou un polymère semi-cristallin de température de fusion allant de 70°C à moins de 220°C, ladite dispersion ayant un taux en poids dudit polymère allant de 5 à 50% avec une taille moyenne en nombre des particules de polymère inférieure à 10000 nm, comme liant d'imprégnation de mèches ou de rubans des fibres naturelles, en particulier des fibres de lin avec ledit polymère étant incorporé au cœur du faisceau de fibres constituant ladite mèche ou ledit ruban et liant ainsi lesdites fibres entre elles.



WO 2015/173498 A1

## UTILISATION D'UNE DISPERSION AQUEUSE FINE DE POLYMERE POUR L'IMPREGNATION DE FIBRES NATURELLES

La présente invention concerne l'utilisation d'une dispersion aqueuse spécifique dans le traitement par imprégnation de mèches ou de rubans de fibres naturelles d'origine végétale et en particulier de fibres de lin, plus particulièrement pour la consolidation desdites mèches de fibres leur permettant d'avoir une tenue mécanique améliorée lors de leur mise en œuvre ou de leur utilisation pour faire des renforts unidirectionnels, des non tissés ou des tissus, qui seront ensuite imprégnés par une résine pour faire des matériaux composites, sans besoin de torsadage des fils (sans fils torsadés).

Les fibres naturelles comme les fibres de lin, de chanvre ou de sisal et en particulier de lin, ne sont pas des fibres continues mais discontinues liées entre elles par des fibrilles transversales (pectines). Ce fait crée un besoin de rechercher un moyen de renforcer la résistance mécanique des mèches ou des fils ou des rubans de fibres naturelles, contrairement au cas des fibres de verre ou de carbone qui sont continues. Pour les fibres pour textile, on procède en torsadant les fibres naturelles de façon à constituer un fil présentant une résistance mécanique suffisante pour l'utilisation visée. Le défi est d'obtenir cette tenue mécanique améliorée de la mèche de fibres, sans torsader les fibres. Lorsque l'on cherche à faire un renfort naturel pour fabriquer des composites, on cherche à préserver au maximum les qualités intrinsèques des fibres naturelles, notamment des fibres de lin et pour cette raison on ne torsade pas les fibres : les mèches de fibres, c'est-à-dire des faisceaux de fibres ou rubans de fibres naturelles sont alors constituées de fibres à usage technique présentant des meilleures propriétés mécaniques que les fibres à usage textile car elles n'ont pas été endommagées par l'étape de torsion utilisée pour fabriquer les fibres à usage textile. En conséquence, l'obtention d'une mèche ou d'un ruban de fibres naturelles techniques suffisamment résistantes pour ne pas se rompre pendant les opérations de fabrication de ces mèches ou des rubans, nécessite la réalisation des mèches ou des rubans de fibres de forts grammage exprimé en tex, nettement plus importants que ce qui se fait avec les fibres de verre ou de carbone. Un tex correspond à un grammage ou masse linéaire (par unité de longueur) égale à 1 g/km ou  $10^{-6}$  kg/m. Ce grammage plus important conduit à des renforts fibreux unidirectionnels ou des non tissés ou des tissus plus grossiers, comportant des imperfections et affectant ainsi la résistance mécanique finale des composites à fibres naturelles telles que les fibres de lin. Il est également impossible avec ce type de renfort à base de fibres naturelles de réaliser des panneaux sandwich légers comportant des peaux en composite à fibres naturelles, en particulier à fibres de lin, de très faible épaisseur. Ainsi, la finalité d'un ruban ou d'une mèche de plus faible

grammage en fibres de lin est de réaliser des composites à fibres naturelles quasi continues de plus grande résistance mécanique et de réaliser des panneaux sandwich légers comportant des renforts composites à base de fibres naturelles techniques, plus performants que ceux réalisés à partir de fibres textiles. Par conséquent, il y a un besoin  
5 de consolidation et de renforcement desdites mèches de fibres sans recourir à un torsadage des fibres et en cherchant un liant capable de pénétrer au cœur des mèches desdites fibres pour lier les fibres les unes aux autres avec une cohésion suffisante pour améliorer la tenue mécanique de la mèche.

Les composites thermoplastiques ont déjà, par leur matrice, l'avantage sur les  
10 composites à matrice thermodure d'être recyclables et de mise en œuvre ou en forme facile. Le renfort par des fibres naturelles rajoute un avantage supplémentaire à la recyclabilité qui est l'origine végétale des fibres : c'est un élément important à considérer dans le contexte écologique où l'on vise l'utilisation de matières premières renouvelables respectant l'environnement. D'autre part, par rapport aux composites thermoplastiques avec renfort de  
15 fibres de verre, les composites thermoplastiques à renfort fibreux d'origine naturelle, en particulier à base de fibres de lin, permettent d'alléger lesdits composites pour une performance équivalente. En effet, la densité des fibres de lin (1,5) est d'environ 40% plus faible que celle des fibres de verre, d'où l'intérêt et besoin croissant d'avoir des mèches ou des rubans de fibres naturelles en particulier de lin, avec une consolidation entre les fibres  
20 du faisceau et une tenue mécanique améliorée sans torsadage.

La demande GB 512558 décrit le traitement de fibres de coton par une dispersion de caoutchouc ou de résine de synthèse à faible taux de polymère allant de 2 à 10%, sans besoin de torsader les fils de coton pour une tenue mécanique en traction. Après imprégnation sous pression, le surplus de dispersion est éliminé par jet d'air pressurisé,  
25 avec peu de particules de polymère restant sur les fibres après élimination du surplus et séchage des fibres. Aucune donnée sur le taux de polymère restant entre les fibres n'est précisée et aucun exemple précis n'est cité sur les conditions d'obtention et sur les résultats précis obtenus. Encore moins, ce document ne décrit le problème spécifique des fibres naturelles comme celles de lin, comme exposé ci-haut pour les besoins de renforcement  
30 de matrices thermoplastiques de matériaux composites thermoplastiques, ni ne suggère une solution spécifique audit problème.

D'autre part, la demande EP 0324680 décrit un procédé de préparation d'un semi-produit thermoplastique renforcé, comme un matériau à base de polypropylène renforcé de fibres de verre. Selon ce document, le mouillage des fibres de renforcement est d'autant  
35 meilleur que les fibres restent à l'état unitaire et non pas à l'état de mèches ou de fils de

base. Plus particulièrement, le procédé décrit comprend les étapes d'abord de préparation d'une composition aqueuse d'enduction comprenant une résine à l'état parcellaire et un agent régulateur de viscosité et en option des additifs, ensuite d'enduction d'une face d'un mat de fibres de renforcement dispersées à l'état unitaire avec la composition aqueuse d'enduction suivie d'un séchage pour obtenir un semi-produit en feuille et ensuite en option éventuellement la fusion de ladite résine. Aucun problème technique lié aux fibres naturelles comme celles de lin n'est mentionné, ni une solution à ce problème n'est suggéré dans ce document qui concerne plus celui d'un semi-produit à base d'une polyoléfine renforcé avec des fibres de verre.

10 FR 2223173 décrit également un procédé de préparation de feuilles ou de rubans de fibres imprégnés de résine à partir d'une dispersion aqueuse de résine, en particulier thermodurcissable, avec dispersion après épaississement à l'aide d'un agent épaississant. A nouveau, les fibres concernées ne sont pas des fibres naturelles comme celles de lin, ni le problème exposé, ni sa solution ne sont suggérés. Un procédé similaire est décrit par EP 15 0013244.

La demande WO 03/091006 décrit un procédé de fabrication d'un matériau composé de fibres naturelles pré imprégnées de résine organique et se présentant sous forme de fil ou de ruban solide et souple. Les fibres naturelles incluent les fibres de lin, de chanvre ou de sisal ou de toute autre plante fibreuse.

20 La présente invention permet de résoudre le problème technique exposé ci-haut par rapport à l'état de la technique avec un procédé spécifique d'imprégnation de mèches ou de rubans de fibres naturelles où ce problème se pose, cette imprégnation ayant lieu à cœur par une dispersion aqueuse de polymère spécifique permettant ainsi audit polymère de lier au cœur du faisceau de fibres, entre elles, les fibres desdites mèches ou desdits 25 rubans et de les consolider par cette imprégnation spécifique avec les fines particules de polymère utilisées après fusion. Cette imprégnation peut conduire plus loin et directement à un renfort fibreux préimprégné, mèche ou ruban de faible grammage utilisable pour la fabrication de matériaux composites.

La flexibilité de la solution de la présente invention lui permet d'être intégrée dans 30 une ligne continue de fabrication dudit renfort fibreux à base de fibres naturelles comme les fibres de lin, allant du traitement des fibres naturelles issues des champs, à la fabrication d'une mèche ou d'un ruban pré imprégné et calibré.

La présente invention couvre donc l'utilisation de ladite dispersion aqueuse spécifique de polymère comprenant au moins un polymère amorphe ou semi-cristallin,

comme liant d'imprégnation de mèches ou de rubans de fibres naturelles, en particulier de mèches ou de rubans de fibres de lin dans laquelle utilisation, ledit polymère :

- est incorporé au cœur du faisceau de fibres constituant ladite mèche ou ledit ruban et liant ainsi lesdites fibres entre elles,
- 5 - s'il est amorphe, il a une Tg allant de 50°C à 175°C, de préférence de 80°C à 150°C et s'il est semi-cristallin, il a une température de fusion allant de 70°C à moins de 220°C, de préférence supérieure à 90°C et jusqu'à 190°C, plus préférentiellement de 100°C à 170°C,
- est présent dans ladite dispersion à un taux en poids allant de 5% à 50% avec des  
10 particules en dispersion ayant une taille moyenne en nombre inférieure à 10000 nm, de préférence allant de 100 nm à 5000 nm et plus préférentiellement de 50 à 500 nm,
- est choisi parmi les copolyamides, polyesters, polyuréthanes, poly(méth)acrylates y compris copolymères, polyoléfines ou polymères fluorés y compris copolymères  
15 fluorés.

La dispersion de polymère selon l'invention est une dispersion fine des particules de polymère par la limitation de la taille desdites particules de sorte que lesdites particules diffusent facilement au cœur du faisceau (de la mèche) des fibres naturelles pour consolider (lier entre elles) lesdites fibres.

- 20 Ladite dispersion comprend dans sa signification selon l'invention, à la fois une dispersion de polymère dispersé à l'aide d'un dispersant ou émulsifiant ou tensioactif après sa polymérisation par quelque technique que ce soit, qu'on appellera aussi « post-émulsion » ou l'auto dispersion sans dispersant, émulsifiant ou tensioactif par la présence de fonctions ioniques ou précurseurs de fonctions ioniques, par exemple fonctions acides  
25 carboxyliques neutralisées sous forme de sel ou le terme dispersion aqueuse de polymère englobe également une émulsion de polymère ou « latex de polymère » obtenu par la technique bien connue à l'homme du métier comme les techniques précédentes de polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau à partir d'une composition de monomères en émulsion à l'aide d'au moins un tensioactif.

- 30 Les polymères de ladite dispersion selon l'invention peuvent être des homopolymères ou des copolymères à base d'au moins deux monomères ou motifs répétitifs ou ils peuvent être des mélanges de polymères compatibles entre eux. « Polymères compatibles » signifie miscibles entre eux, sans séparation de phase.

- 35 Selon une option particulière, ledit polymère est un poly(méth)acrylate, y compris copolymère de (méth)acrylate, en particulier avec au moins un autre comonomère

(méth)acrylique, lequel polymère est fonctionnalisé par des fonctions acides ou il est un polymère fluoré y compris les copolymère fluorés, greffé avec des fonctions réactives et ladite dispersion aqueuse est une dispersion aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion en présence d'un tensioactif et lesdites fonctions réactives peuvent réagir avec  
5 lesdites fibres naturelles et plus particulièrement avec les fibres de lin. On appellera dispersion acrylique ou émulsion acrylique les dispersions de polymère avec polymère poly(méth)acrylate ou copolymère (méth)acrylate.

Selon une autre option, ledit polymère est un polyuréthane formé à partir d'un prépolymère polyisocyanate ionique, en particulier diisocyanate, dispersé dans l'eau avec  
10 extension de chaîne en milieu aqueux. En général, un tel prépolymère est obtenu par réaction d'un diol porteur d'une fonction acide carboxylique ou sulfonique, avec un polyisocyanate, en particulier diisocyanate et éventuellement un autre diol sans fonction ionique, en milieu organique, en particulier avec un solvant facile à éliminer par évaporation. La dispersion dans l'eau est réalisée après neutralisation au moins partielle de ladite  
15 fonction acide avec une base minérale telle que l'ammoniaque ou un hydroxyde de métal alcalin ou une base organique telle qu'une amine tertiaire. L'extension de chaîne peut être réalisée avec un agent d'extension de chaîne portant des fonctions réactives avec les fonctions isocyanates dudit prépolymère, comme par exemple une diamine. Le solvant organique peut être éliminé par évaporation pour récupérer la dispersion aqueuse finale de  
20 polyuréthane dont l'extrait sec peut être ajusté par dilution dans l'eau.

Selon une autre possibilité particulière et préférée, ledit polymère est dispersible ou dispersé sous forme de poudre en milieu aqueux sans tensioactif et, de préférence, ledit polymère à l'état de poudre porte des groupements ioniques ou des groupements précurseurs de groupements ioniques, en particulier par neutralisation dans l'eau lors de la  
25 préparation de ladite dispersion. En particulier, ledit polymère est un copolyamide, de préférence porteur de groupements terminaux carboxy, sulfoniques ou des groupements terminaux amines, plus préférentiellement ayant un taux desdits groupements allant de 50 à 500  $\mu\text{eq/g}$  (microéquivalents/g), en particulier de 100 à 250  $\mu\text{eq/g}$ . Selon une option, ledit copolyamide porte des groupements amines, de préférence amines primaires, neutralisés  
30 sous forme d'ammonium par un acide, de préférence un acide de Bronsted, plus préférentiellement phosphoré.

Selon une autre option, ledit copolyamide porte des groupements carboxy neutralisés, sous forme de sel, par une base.

Selon une option particulière, le copolyamide est semi-cristallin et a une température  
35 de fusion inférieure ou égale à 150°C.

Ledit copolyamide peut comprendre au moins un des motifs suivants : 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 6.6/6, 11/10.10 et leurs mélanges et de préférence  
 5 comprend au moins un motif choisi parmi 11, 12, 10.10, 6, 6.10, 6.12, 10.12, 6.14, 6.6/6, 11/10.10 et leurs mélanges.

Selon une autre possibilité, ledit copolyamide peut être choisi parmi : PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip.12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD.12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/6.10/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA  
 10 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10, PA 6/6.10/6.12 et leurs mélanges. IPD est l'isophorone diamine et Pip la pipérazine.

Selon une autre possibilité, ledit copolyamide peut être amorphe semi-aromatique et choisi parmi :

- 15 - 6.I, 8.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 6.I/9.I, 9.I/10.I, 9.I/11.I, 9.I/12.I, 9/6.I, 10/6.I, 11/6.I, 12/6.I, 10/9.I, 10/10.I, 10/11.I, 10/12.I, 11/9.I, 11/10.I, 11/11.I, 11/12.I, 12/9.I, 12/10.I, 12/11.I, 12/12.I, 6.10/6.I, 6.12/6.I, 9.10/6.I, 9.12/6.I, 10.10/6.I, 10.12/6.I, 6.10/9.I, 6.12/9.I, 10.10/9.I, 10.12/9.I, 6.10/10.I, 6.12/10.I, 9.10/10.I, 9.12/10.I, 10.10/10.I, 10.12/10.I, 10/6.I, 6.10/12.I, 6.12/12.I, 9.10/12.I, 9.12/12.I, 10.10/12.I, 11/6.I/9.I,
- 20 11/6.I/10.I, 11/6.I/11.I, 11/6.I/12.I, 11/9.I/10.I, 11/9.I/11.I, 11/9.I/12.I, 11/10.I/11.I, 11/10.I/12.I, 11/11.I/12.I, 6.I/10.I, 6.I/11.I, 6.I/12.I, 10.I/11.I, 10.I/12.I, 11.I/12.I, 12/6.I/10.I, 12/6.I/11.I, 12/6.I/12.I, 12/9.I/10.I, 12/9.I/11.I, 12.9.I/12.I, 12/10.I/11.I, 12/10.I/12.I, 12/11.I/12.I, 12/11.I/12.I,
- polyamides terpolymères précédents avec 12/ remplacé par 9/, 10/, 6.10/, 6.12/,  
 25 10.6/, 10.10/, 10.12/, 9.10/ et 9.12/,
- tous les polyamides cités ci-haut, avec l'isophtalique (I) remplacé partiellement jusqu'à 40% mol par le téréphtalique (T) le naphtalène 2,6 dicarboxylique et/ou par le 1,3- ou le 1,4- CHDA (acide cyclohexane dicarboxylique), avec tout ou partie des  
 30 diamines aliphatiques linéaires pouvant être remplacées par des diamines aliphatiques ramifiées, de préférence parmi triméthyl hexaméthylène diamine TMD, méthyl pentaméthylène diamine MPMD, méthyl octaméthylène diamine (MOMD) ou par des diamines cycloaliphatiques, de préférence parmi BMACM, BACM et/ou IPD ou des diamines arylaliphatiques, de préférence m- ou p-xylylène diamines,
- tous les polyamides cités ci-haut où l'isophtalique (I) est remplacé partiellement ou  
 35 totalement par un diacide aliphatique linéaire ou ramifié en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub> et en même

temps avec remplacement total ou partiel de la diamine aliphatique par une diamine cycloaliphatique parmi BMACM, BACM et/ou IPD.

BMACM est la bis(3-méthyl, amino cyclohexyl) méthane, BACM est la bis(aminocyclohexyl) méthane et IPD (ou aussi notée IPDA) est la isophorone diamine.

5 Plus particulièrement, ledit polymère est semi-cristallin avec une température de fusion  $T_f$  supérieure à 90°C, de préférence d'au moins 100°C et que les particules de ladite dispersion ont une taille moyenne en nombre allant de 50 à 5000 nm et de préférence de 50 à 500 nm. La mesure est faite en utilisant un granulomètre laser.

10 La température de transition vitreuse  $T_g$  des polymères utilisés est mesurée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC), après un deuxième passage en chauffe, suivant la norme ISO 11357-2. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 20°C/min. La température de fusion  $T_f$  et la température de cristallisation  $T_c$  sont mesurées par DSC, après une première chauffe, selon la norme ISO 11357-3. La vitesse de chauffage et de refroidissement sont de 20°C/min.

15 Concernant le taux en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec desdites fibres + polymère, il peut varier de 0,5% à moins de 50%. Ledit taux en poids varie de préférence de 0,5 à 10% quand ladite imprégnation se limite à la consolidation desdites fibres entre elles en plus d'un ensimage. Dans le cas de la consolidation des fibres, leur énergie de cohésion augmente du fait de la liaison desdites fibres entre elles au cœur du faisceau de fibres. Dans le cas d'un ensimage, l'effet recherché est différent et lié à une  
20 compatibilisation desdites fibres avec la matrice polymère du composite par l'interface créée autour des fibres avec un polymère spécifique améliorant la compatibilité des fibres avec la matrice pour une meilleure adhésion des fibres à la matrice polymère du matériau composite. Toutefois, il est possible qu'en consolidant les mèches de fibres, grâce à la  
25 présente invention, on obtienne également une meilleure compatibilisation des fibres avec la matrice.

Ledit taux peut être supérieur à 25% et inférieur à 50%, de préférence de 30% à 45% quand ladite imprégnation sert à consolider lesdites fibres et en plus à préparer un préimprégné desdites fibres utilisable dans la fabrication de matériaux composites.

30 La viscosité de ladite dispersion à 23°C peut varier de 10 à 1000 mPa.s. La viscosité est mesurée par la méthode Brookfield (viscosité Brookfield selon ISO 2555).

Selon un cas particulier, ledit polymère est biosourcé et en particulier est un (co)polyamide à base de monomères biosourcés. « (Co)polyamide à base de » signifie ici qu'il comprend au moins un monomère qui est biosourcé.

En particulier, lesdites fibres sont des fibres longues, en particulier des fibres longues de lin avec  $L/D > 2000$ .

Lesdites mèches ou rubans sont à base de fibres de lin pouvant avoir un tex (masse linéaire exprimée en tex) allant de 10 à 10000, de préférence de 100 à 4000 et encore plus  
5 préférentiellement de 500 à 1500.

Plus particulièrement, lesdites mèches ou rubans de fibres ainsi traitées sont des fibres de renfort, en particulier de lin, de faible densité linéaire pour la fabrication de composites à matrice polymère, en particulier à matrice thermoplastique, plus particulièrement pour matrice thermoplastique polyamide, encore plus particulièrement  
10 pour matrice polyamide à base de PA 11, PA10.10, PA 6.10 et PA 10.I/6.I. « Faible densité linéaire » signifie significativement inférieure à celle de la fibre de verre qui est la plus employée pour faire des composites .

Ledit polymère de ladite dispersion aqueuse de traitement peut en particulier être choisi en fonction de ladite matrice dudit matériau composite. Ainsi, ledit polymère peut être  
15 identique audit polymère de matrice thermoplastique dudit matériau composite. Il peut être différent dudit polymère de matrice thermoplastique mais dans ce cas il est compatible audit polymère de matrice dudit matériau composite.

La dispersion selon l'invention pour l'imprégnation et plus particulièrement pour la consolidation des fibres naturelles entre elles, en particulier des fibres lin peut être utilisée  
20 selon un procédé qui comprend une étape d'imprégnation desdites mèches ou desdits rubans desdites fibres d'imprégnation suivie d'une étape de séchage au moyen d'un système de chauffage, avec au cours dudit séchage l'élimination progressive de l'eau et au fur et à mesure la fusion dudit polymère, l'enrobage desdites mèches ou rubans par ledit polymère fondu incorporé au cœur du faisceau des fibres desdites mèches ou desdits  
25 rubans, liant entre elles lesdites fibres, étape de séchage en option suivie par une mise en forme finale desdites mèches ou rubans ainsi traités et finalement une étape de refroidissement desdites mèches ou desdits rubans ainsi traités.

L'étape d'imprégnation peut se faire par immersion (trempage) desdites mèches ou des rubans desdites fibres dans un bain comprenant ladite dispersion ou par pulvérisation  
30 sur lesdites mèches ou rubans de ladite dispersion aqueuse de polymère selon l'invention, dans un dispositif de pulvérisation. Ladite dispersion de départ peut également être utilisée diluée dans l'eau avec l'extrait sec ou taux de polymère de la dispersion finale utilisée étant dans la plage définie ci-haut et allant de 5 à 50% en poids. L'immersion et l'imprégnation peuvent être réalisées en continu ou en discontinu avec un temps de séjour variable dans  
35 ledit bain d'immersion et d'imprégnation et ajustable en fonction du taux de polymère visé,

ce qui signifie que, plus le temps de séjour est court, plus le taux de polymère est faible par rapport auxdites fibres. Un temps de séjour limite peut être défini au bout duquel le taux de polymère imprégné atteint une limite pour une température donnée d'imprégnation qui peut varier de l'ambiante (20°C) jusqu'à 70°C. De manière analogue, ladite imprégnation peut se réaliser par pulvérisation de ladite dispersion aqueuse dans un dispositif de pulvérisation comportant un pulvérisateur, avec ladite pulvérisation pouvant également être réalisée en continu et le taux de polymère pouvant être ajusté par le temps de séjour dans ce dispositif de pulvérisation, par le débit de pulvérisation dudit dispositif et par l'extrait sec de ladite dispersion. Un séchage au moyen d'un système de chauffage par exemple par rayonnement infra rouge peut permettre le séchage progressif par élimination de l'eau et au fur et à mesure le ramollissement ou la fusion dudit polymère pour lui permettre ainsi d'enrober lesdites fibres au cœur du faisceau des fibres dans lesdites mèches ou rubans ainsi imprégnés. Il est possible après cette étape d'avoir une mise en forme desdites mèches ou rubans ainsi traités sous forme de rubans unidirectionnels ou de tissus préimprégnés ou sous forme d'assemblages, en particulier des préformes. Dans l'étape de mise en forme, de préférence, elle est sous forme aplatie de rubans unidirectionnels ou de mèches de section cylindrique ou sous forme de tissus pré imprégnés ou sous forme d'assemblage de rubans, en particulier pour faire des préformes.

Une filière de calibration peut être utilisée pour calibrer les dimensions desdits rubans qui peuvent avoir des largeurs inférieures à 2000 mm, de préférence inférieure à 200 mm et en particulier entre 5 et 50 mm.

Finalement, on laisse refroidir les mèches ou rubans traités pour finir la consolidation des fibres avant embobinage éventuel.

Les exemples qui suivent sont présentés à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et ne limitent en rien sa portée.

## 1 - **EXEMPLES**

Pour faire le traitement d'imprégnation par une solution aqueuse de copolyamide, on a fabriqué 10 l de plusieurs solutions (dispersions aqueuses de copolyamide) dans un réacteur de laboratoire.

Les copolyamides utilisés sont les produits commerciaux d'Arkema Platamid® 2592 et Platamid® 1657.

Leurs caractéristiques essentielles sont présentées au tableau I ci-dessous.

Tableau I

Platamid®	Température de fusion	Fonctionnalité -COOH (µeq/g)
2592	102	220
1657	107	180

Ces produits ont été introduits sous forme de poudre sèche, dans une solution d'eau avec de la soude (1% par rapport au Platamid®). L'extrait sec (ES) final est de 30%.

- 5 Les réactifs sont chargés dans le réacteur, puis le milieu est inerté à l'azote. Les réactifs sont mis en chauffe dans le but d'atteindre la température de 150°C matière. Cette phase de chauffe est réalisée sous agitation à 1000 rpm. Entre 100 et 120°C, le milieu devient homogène, blanc et opaque. Le milieu est maintenu 30 min sous agitation à 1000 rpm à 150°C, puis refroidi sous une agitation à 300 rpm. Les dispersions obtenues sont fluides, blanches et opaques.

- La granulométrie (taille des particules) des poudres a été mesurée au moyen d'observations réalisées par Microscopie Electronique à Balayage et également en utilisant la méthode de granulométrie par diffraction laser. Les 2 types de mesures sont concordants. Les données indiquées dans le tableau ci-dessous ont été obtenues avec la méthode de granulométrie par diffraction laser.

La taille de particules, la viscosité et l'extrait sec des dispersions utilisées sont présentés au tableau II ci-dessous.

Tableau II

REF essai	Platamid® de la dispersion	Diamètre moyen en nombre des particules (nm)	Viscosité Brookfield* à 23°C (mPa.s)	Extrait sec dispersion (%)
EP-063	Platamid® 2592	80	30	30
EP-064	Platamid® 1657	140	20	30

- \* la mesure a été faite avec un spindle (mobile) n° 1 à 60 rpm.

Ces dispersions aqueuses ainsi préparées ont ensuite été utilisées sur la ligne de traitement des fibres de lin, sous forme non diluée ou diluée.

- Sauf pour l'exemple 7 où la méthode d'imprégnation est spécifiée, dans tous les autres cas (à défaut de spécification particulière pour chaque exemple), ladite imprégnation a été réalisée par pulvérisation en ligne (en continu) à l'aide d'un dispositif pulvérisateur

(spray) avec un temps de séjour sous le jet dudit pulvérisateur de 1 s environ. Le séchage est réalisé par chauffage avec un dispositif IR. Le refroidissement est réalisé à l'air libre.

La 1<sup>ère</sup> série d'essais a été réalisée sur un roving (mèches de fibres) de lin de fort titrage ou grammage de 2190 tex, avec différents traitements :

- 5 Contre exemple 1 : mèche non imprégnée de 2190 tex.

Exemple 1 : EP-063 ND : imprégnation avec une solution non diluée (ES : 30%) de Platamid® 2592.

Exemple 2 : EP-063 D50 : imprégnation avec une dispersion diluée à 50% de Platamid® 2592 (ES : 15%).

- 10 Exemple 3 : EP-064 ND : imprégnation avec une dispersion non diluée de Platamid® 1657 (ES : 30%).

Exemple 4 : EP-064 D50 : imprégnation avec une dispersion diluée à 50% de Platamid® 1657 (ES : 15%).

- 15 La 2<sup>ème</sup> série d'essais a été réalisée sur roving de lin de faible titrage (1030 tex) ayant subi un traitement avec le Platamid® 1657, à différents taux d'imprégnation.

Contre exemple 2 : mèche de faible titrage non imprégnée (0% de polymère).

Exemple 5 : imprégnation avec une solution diluée d'un facteur 4 avec ES : 7,5%.

Exemple 6 : imprégnation 2 fois de suite (2 passages) avec la dispersion de l'exemple 5.

- 20 Exemple 7 : imprégnation par immersion (trempage) dans la dispersion aqueuse avec un temps de séjour plus long (10 s).

## 2 - **PROPRIETES MECANQUES EN TRACTION**

### 2.1 - Conditions de test

- 25 • Echantillons non conditionnés  
• Température : 23°C

Le roving de lin est collé (avec colle Loctite® 401) sur un cadre en carton (selon Figure 1). La longueur de référence L0 a été choisie à 14 mm, sachant que la longueur moyenne d'une fibre de lin est d'environ 30 mm. Les bords supérieurs et inférieurs du carton  
30 sont serrés entre les mors du dynamomètre (machine Zwick) tandis que les bords latéraux sont coupés. Le roving est alors sollicité en traction à une vitesse de 1 mm/min (déplacement de la traverse).

## 2.2 - Résultats

Afin de comparer les rovings faiblement imprégnés de résine (jusqu'à 10% de polymère), on mesure la force à la rupture des différents échantillons testés. Les résultats sont présentés au tableau III ci-dessous.

5

Tableau III

Référence	Contre exemple 1	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
Type d'imprégnation	Non imprégné	EP63-ND	EP63-D50	EP64-ND	EP64-D50
Taux de résine (% poids)	0	2-10%	2-10%	2-10%	2-10%
Nb échantillons	5	8	5	5	5
Force moyenne à la rupture (N)	443	775	723	888	770
Ecart type	33	98	68	23	73

On montre dans le tableau III que l'imprégnation par une dispersion de copolyamide permet d'augmenter très significativement la force à la rupture de la mèche de fibres de lin.

10

Les deux dispersions donnent des résultats similaires et dans le sens d'une consolidation (exemples 2 et 3 par opposition au contre exemple 1), ce qui démontre que la dispersion de consolidation proposée fonctionne, y compris pour des dilutions de 50% (ce qui correspond à un extrait sec de 15%).

15

Dans le tableau IV ci-dessous, on donne le résultat des différentes imprégnations avec le Platamid® 1657 et une mèche de faible grammage ou titrage (1030 tex). On constate qu'avec une dilution d'un facteur 4 avec extrait sec final de 7,5%, on obtient une force à rupture équivalente à celle obtenue avec le roving de fort titrage (2190 tex) non imprégné (comparaison de l'exemple 5 avec le contre exemple 1) : on a ainsi démontré que l'utilisation d'une dispersion de copolyamide tel que défini ci-haut a permis d'utiliser une mèche de fibre de lin de titrage divisé par 2 par rapport à la mèche initiale (1030 tex contre 2190 tex), tout en conservant environ la même résistance mécanique (environ même force à la rupture).

20

On montre en outre, qu'en faisant plusieurs passages d'imprégnation (par pulvérisation) avec la même dispersion, on augmente le taux de copolyamide dans la mèche finale (comparaison entre exemples 5 et 6).

Pour finir, on montre par un essai d'imprégnation par immersion (trempage) avec un temps de pulvérisation beaucoup plus long (10 s), qu'il est possible d'imprégner la mèche avec près de 40% (en poids) de copolyamide (exemple 7). Ce taux correspond à un

5 faire ainsi directement des pièces composites par exemple par thermocompression, sans avoir à faire à une opération d'imprégnation supplémentaire du renfort fibreux.

On démontre ainsi la possibilité avec le procédé selon l'invention, de réaliser directement un semi-produit composite de type préimprégné prêt à l'emploi.

10

Tableau IV

Référence	Contre exemple 2	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7
Type d'imprégnation	Non imprégné	Produit dilué d'un facteur 4 (ES : 7,5%)	Produit dilué d'un facteur 4 (ES : 7,5%) avec 2 passages	Imprégnation par immersion de 10 s
Taux de polymère (% poids / fibre + polymère)	0	2,7	5,3	39,8
Nb échantillons	5	5	5	3
Force moyenne à la rupture (N)	202	449	549	948
Ecart type	15	49	65	49

## REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère comprenant au moins un polymère amorphe ou semi-cristallin, comme liant d'imprégnation de mèches ou de rubans de fibres naturelles, en particulier de mèches ou de rubans de fibres de lin, caractérisée en ce que ledit polymère :
  - est incorporé au cœur du faisceau de fibres constituant ladite mèche ou ledit ruban et liant ainsi lesdites fibres entre elles,
  - 10 - s'il est amorphe, il a une Tg allant de 50°C à 175°C, de préférence de 80°C à 150°C et s'il est semi-cristallin, il a une température de fusion allant de 70°C à moins de 220°C, de préférence supérieure à 90°C et jusqu'à 190°C, plus préférentiellement de 100°C à 170°C,
  - est présent dans ladite dispersion à un taux en poids allant de 5 à 50% avec des  
15 particules en dispersion ayant une taille moyenne en nombre inférieure à 10000 nm, de préférence allant de 50 nm à 5000 nm et plus préférentiellement de 50 à 500 nm, et
  - est choisi parmi les copolyamides, polyesters, polyuréthanes, poly(méth)acrylates y compris copolymères, polyoléfines ou polymères fluorés y compris copolymères  
20 fluorés.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère est choisi parmi un poly(méth)acrylate (y compris copolymères) fonctionnalisé par des fonctions acides ou un polymère fluoré (y compris copolymères) greffé avec des fonctions réactives et que ladite dispersion aqueuse est une dispersion aqueuse obtenue par polymérisation  
25 en émulsion en présence d'un tensioactif et que lesdites fonctions réactives peuvent réagir avec lesdites fibres naturelles et plus particulièrement avec les fibres de lin.
3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère est un polyuréthane formé à partir d'un prépolymère polyisocyanate ionique dispersé dans l'eau avec extension de chaîne en milieu aqueux.
- 30 4. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère est dispersible ou dispersé sous forme de poudre en milieu aqueux sans tensioactif et de préférence ledit polymère à l'état de poudre porte des groupements ioniques ou des groupements précurseurs de groupements ioniques, en particulier par neutralisation dans l'eau lors de la préparation de ladite dispersion.
- 35 5. Utilisation selon la revendications 4, caractérisée en ce que ledit polymère est un copolyamide, de préférence porteur de groupements terminaux carboxy, sulfoniques ou

des groupements terminaux amines, plus préférentiellement ayant un taux desdits groupements allant de 50 à 500 µeq/g, en particulier de 100 à 250 µeq/g.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit copolyamide porte des groupements amines, de préférence amines primaires, neutralisés sous forme d'ammonium par un acide, de préférence acide de Bronsted, plus préférentiellement phosphoré.

7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit copolyamide porte des groupements carboxy neutralisés, sous forme de sel, par une base.

8. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que ledit copolyamide est semi-cristallin et a une température de fusion inférieure ou égale à 150°C.

9. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que ledit copolyamide comprend au moins un des motifs suivants : 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 6.6/6, 11/10.10 et leurs mélanges et de préférence comprend au moins un motif choisi parmi 11, 12, 10.10, 6, 6.10, 6.12, 10.12, 6.14 6.6/6, 11/10.10 et leurs mélanges.

10. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que ledit copolyamide est choisi parmi : PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip.12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD.12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/6.10/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10, PA 6/6.10/6.12 et leurs mélanges.

11. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que ledit copolyamide est amorphe semi-aromatique et choisi parmi :

- 6.I, 8.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 6.I/9.I, 9.I/10.I, 9.I/11.I, 9.I/12.I, 9/6.I, 10/6.I, 11/6.I, 12/6.I, 10/9.I, 10/10.I, 10/11.I, 10/12.I, 11/9.I, 11/10.I, 11/11.I, 11/12.I, 12/9.I, 12/10.I, 12/11.I, 12/12.I, 6.10/6.I, 6.12/6.I, 9.10/6.I, 9.12/6.I, 10.10/6.I, 10.12/6.I, 6.10/9.I, 6.12/9.I, 10/6.I, 10.10/9.I, 10.12/9.I, 6.10/10.I, 6.12/10.I, 9.10/10.I, 9.12/10.I, 10.10/10.I, 10.12/10.I, 6.10/12.I, 6.12/12.I, 9.10/12.I, 9.12/12.I, 10.10/12.I, 11/6.I/9.I, 11/6.I/10.I, 11/6.I/11.I, 11/6.I/12.I, 11/9.I/10.I, 11/9.I/11.I, 11/9.I/12.I, 11/10.I/11.I, 11/10.I/12.I, 11/11.I/12.I, 6.I/10.I, 6.I/11.I, 6.I/12.I, 10.I/11.I, 10.I/12.I, 11.I/12.I, 12/6.I/10.I, 12/6.I/11.I, 12/6.I/12.I, 12/9.I/10.I, 12/9.I/11.I, 12.9.I/12.I, 12/10.I/11.I, 12/10.I/12.I, 12/11.I/12.I, 12/11.I/12.I,
- polyamides terpolymères précédents avec 12/ remplacé par 9/, 10/, 6.10/, 6.12/, 10.6/, 10.10/, 10.12/, 9.10/ et 9.12/,

- tous les polyamides cités ci-haut, avec l'isophtalique (I) remplacé partiellement jusqu'à 40% mol par le téréphtalique (T), le naphthalène 2,6 dicarboxylique et/ou par le 1,3- ou le 1,4- CHDA (acide cyclohexane dicarboxylique), avec tout ou partie des diamines aliphatiques linéaires pouvant être remplacées par des diamines aliphatiques ramifiées, de préférence parmi triméthyl hexaméthylène diamine TMD, méthyl pentaméthylène diamine MPMD, méthyloctaméthylène diamine (MOMD) ou par des diamines cycloaliphatiques, de préférence parmi BMACM, BACM et/ou IPD ou des diamines arylaliphatiques, de préférence m- ou p-xylylène diamines,
  - tous les polyamides cités ci-haut où l'isophtalique (I) est remplacé partiellement ou totalement par un diacide aliphatique linéaire ou ramifié en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub> et en même temps avec remplacement total ou partiel de la diamine aliphatique par une diamine cycloaliphatique parmi BMACM, BACM et/ou IPD.
12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polymère est semi-cristallin avec une température de fusion T<sub>f</sub> supérieure à 90°C, de préférence d'au moins 100°C et que les particules de ladite dispersion ont une taille moyenne en nombre allant de 50 à 5000 nm et de préférence de 50 à 500 nm.
13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le taux en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec desdites fibres + polymère varie de 0,5% à moins de 50%.
14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que ledit taux en poids varie de 0,5 à 10% et que ladite imprégnation se limite à la consolidation desdites fibres entre elles en plus d'un ensimage.
15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que ledit taux est supérieur à 25% et inférieur à 50%, de préférence de 30% à 45% et que ladite imprégnation sert à consolider lesdites fibres et en plus à préparer un préimprégné desdites fibres utilisable dans la fabrication de matériaux composites.
16. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la viscosité de ladite dispersion à 23°C varie de 10 à 1000 mPa.s.
17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que ledit polymère est biosourcé et en particulier est un (co)polyamide à base de monomères biosourcés.
18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que lesdites fibres sont des fibres longues, en particulier des fibres longues de lin avec L/D > 2000.

19. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que lesdites mèches ou rubans sont à base de fibres de lin ayant un tex allant de 10 à 10000 et de préférence de 100 à 4000 et encore plus préférentiellement de 500 à 1500.

20. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que lesdites mèches ou rubans de fibres ainsi traitées sont des fibres de renfort, en particulier de lin, de faible densité linéaire, pour la fabrication de composites à matrice polymère, en particulier à matrice thermoplastique, plus particulièrement pour matrice thermoplastique polyamide, encore plus particulièrement pour matrice polyamide à base de PA 11, PA10.10, PA 6.10 et PA 10.I/6.I.

21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que ledit polymère de ladite dispersion aqueuse de traitement est choisi en fonction de ladite matrice dudit matériau composite.

22. Utilisation selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que ledit polymère est identique audit polymère de matrice thermoplastique dudit matériau composite.

15

20

5

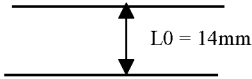
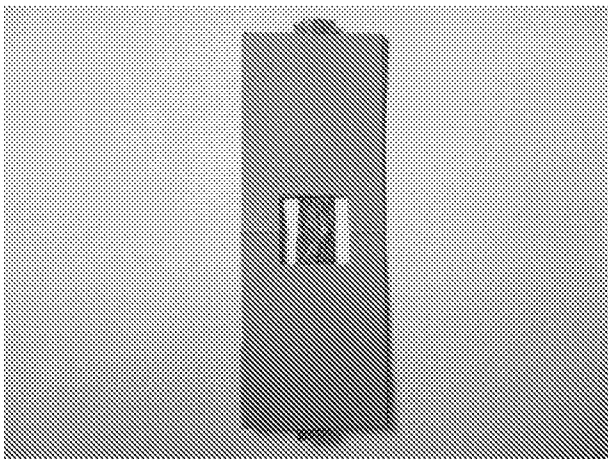


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051220

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B29B15/12 C08J5/04  
 ADD. B29K77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B B29K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 973 802 A1 (SOLVAY [BE]) 12 October 2012 (2012-10-12) page 4, line 5 - line 32 page 5, line 14 - line 23 page 6, line 15 - line 19 page 6, line 32 - line 36 page 7, line 14 - line 18 page 7, line 27 - line 29; claims 1,2	4-11, 17, 18
X	US 2002/176979 A1 (EVANS DAVID A [US]) 28 November 2002 (2002-11-28)  paragraphs [0047], [0048], [0050], [0051], [0072], [0078], [0079]; claims 1-3, 13-16  ----- -/-	1-3, 12-16, 19-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2015

Date of mailing of the international search report

23/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Espen, Josée

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/051220

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/178955 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 5 December 2013 (2013-12-05) page 4, line 9 - line 12; claims 1-38 page 14 - page 15 page 17, line 21 - line 36 -----	4-11,17, 18
A	K. CHARLET ET AL: "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites", COMPOSITES: PART A, vol. 38, 2007, pages 1912-1921, XP002728983, figures 1,5 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051220

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2973802	A1	12-10-2012	NONE	
-----				
US 2002176979	A1	28-11-2002	AU 4158402 A	18-06-2002
			US 2002176979 A1	28-11-2002
			WO 0246276 A2	13-06-2002
-----				
WO 2013178955	A1	05-12-2013	CN 104520363 A	15-04-2015
			EP 2855566 A1	08-04-2015
			FR 2991331 A1	06-12-2013
			US 2015126646 A1	07-05-2015
			WO 2013178955 A1	05-12-2013
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051220

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. B29B15/12 C08J5/04  
ADD. B29K77/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
B29B B29K C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 973 802 A1 (SOLVAY [BE]) 12 octobre 2012 (2012-10-12) page 4, ligne 5 - ligne 32 page 5, ligne 14 - ligne 23 page 6, ligne 15 - ligne 19 page 6, ligne 32 - ligne 36 page 7, ligne 14 - ligne 18 page 7, ligne 27 - ligne 29; revendications 1,2	4-11, 17, 18
X	US 2002/176979 A1 (EVANS DAVID A [US]) 28 novembre 2002 (2002-11-28)  alinéas [0047], [0048], [0050], [0051], [0072], [0078], [0079]; revendications 1-3, 13-16  ----- -/-	1-3, 12-16, 19-22



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juillet 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/07/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Eспен, Josée

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2013/178955 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 5 décembre 2013 (2013-12-05) page 4, ligne 9 - ligne 12; revendications 1-38 page 14 - page 15 page 17, ligne 21 - ligne 36 -----	4-11,17, 18
A	K. CHARLET ET AL: "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites", COMPOSITES: PART A, vol. 38, 2007, pages 1912-1921, XP002728983, figures 1,5 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051220

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2973802	A1	12-10-2012	AUCUN	
-----				
US 2002176979	A1	28-11-2002	AU 4158402 A	18-06-2002
			US 2002176979 A1	28-11-2002
			WO 0246276 A2	13-06-2002
-----				
WO 2013178955	A1	05-12-2013	CN 104520363 A	15-04-2015
			EP 2855566 A1	08-04-2015
			FR 2991331 A1	06-12-2013
			US 2015126646 A1	07-05-2015
			WO 2013178955 A1	05-12-2013
-----				