

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/193646 A1

(43) Date de la publication internationale
8 décembre 2016 (08.12.2016)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 220/14 (2006.01) D06M 15/356 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051345

(22) Date de dépôt international :
6 juin 2016 (06.06.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15.55171 5 juin 2015 (05.06.2015) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(72) Inventeurs : GERARD, Pierre; 8, rue des Magnolias, 64230 Denguin (FR). BOONE, Alain; 13 rue des Sablons, 60140 Verderonne (FR).

(74) Mandataire : SENFF, Holger; 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.

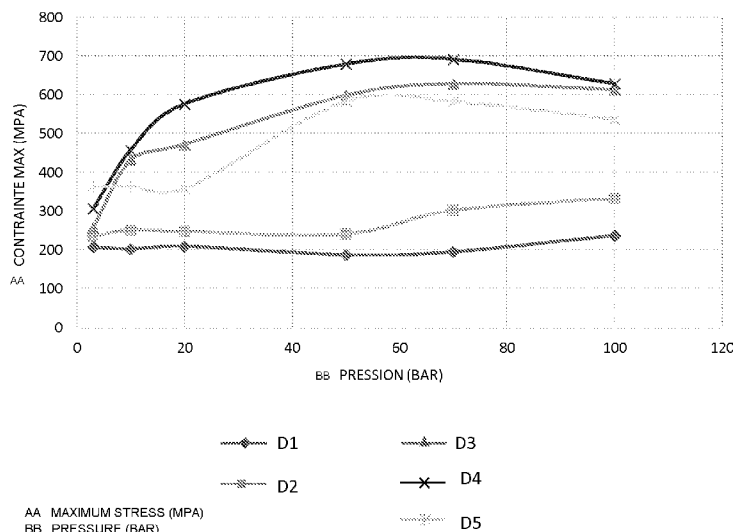
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, 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 : METHOD FOR IMPREGNATING A FIBROUS SUBSTRATE WITH A DISPERSION COMPRISING A METHACRYLIC POLYMER

(54) Titre : PROCÉDÉ D'IMPRÉGNATION D'UN SUBSTRAT FIBREUX AVEC UNE DISPERSION COMPRENANT UN POLYMÈRE (MÉTH) ACRYLIQUE



(57) Abstract : The present invention concerns a methacrylic dispersion for impregnating a fibrous substrate, characterised in that it comprises at least one silylated polymer or one silylated methacrylic polymer obtained by the emulsion polymerisation of a mixture of monomers comprising one or more methacrylic monomers. The invention also concerns a method for impregnating a fibrous substrate with the methacrylic dispersion, and a method for producing mechanical parts or structured elements or articles from a fibrous substrate impregnated with said dispersion.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2016/193646 A1



La présente invention concerne une dispersion (méth)acrylique pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère silylé ou un polymère (méth)acrylique silylé obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques. L'invention concerne également un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux avec la dispersion (méth)acrylique, ainsi qu'un procédé de fabrication de pièces mécaniques ou d'éléments structurés ou d'articles à partir d'un substrat fibreux imprégné par ladite dispersion.

PROCÉDÉ D'IMPRÉGNATION D'UN SUBSTRAT FIBREUX AVEC UNE
DISPERSION COMPRENANT UN POLYMÈRE (MÉTH)ACRYLIQUE

[001] L'invention concerne un procédé d'imprégnation d'un substrat
5 fibreux, une dispersion à base de polymère (méth)acrylique pour
l'imprégnation d'un substrat fibreux, et le substrat fibreux imprégné
obtenu par la mise en œuvre du procédé d'imprégnation.

[002] Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé
d'imprégnation d'un substrat fibreux par une dispersion stabilisée à
10 base de composants polymériques méthacryliques ou acryliques. Un tel
procédé permet notamment de fabriquer des pièces tridimensionnelles,
par exemple des pièces ou des ensembles de pièces mécaniques, utilisées
dans des domaines variés tels que l'aéronautique, l'automobile, le
transport ferroviaire, ou encore la construction.

15 [Art antérieur]

[003] Certaines pièces ou certains ensembles de pièces tels que ceux
précédemment cités sont parfois amenés à subir des contraintes
mécaniques ou efforts mécaniques élevés. De telles pièces sont dès
20 lors très largement fabriquées à partir de matériaux composites.

[004] Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux
composants non miscibles. Un effet de synergie est obtenu par un tel
assemblage, de sorte que le matériau composite obtenu possède des
propriétés notamment mécaniques et/ou thermiques que chacun des
25 composants initiaux ne possède pas ou possède mais à un degré inférieur
par rapport au matériau composite.

[005] De plus, un matériau composite est constitué par au moins un
matériau de renfort conférant audit matériau composite de bonnes
propriétés mécaniques, notamment une bonne tenue aux efforts mécaniques
30 subis par le matériau composite, et par un matériau de matrice formant
une phase continue et assurant la cohésion dudit matériau composite.
Parmi les différents types de composites utilisés dans l'industrie,
les composites à matrices organiques sont les plus représentés. Dans

le cas des composites à matrices organiques, le matériau de matrice est généralement un polymère. Ce polymère peut être soit un polymère thermodurcissable, soit un polymère thermoplastique.

[006] La préparation du matériau composite s'effectue par un mélange du matériau de matrice et du matériau de renfort, ou par mouillage ou imprégnation du matériau de renfort par le matériau de matrice, puis par polymérisation du produit obtenu. Dans le cas du mélange de la matrice et du renfort, ledit renfort peut être constitué de charges renforçantes telles que du gravier, du sable, ou des billes de verre. Dans le cas du mouillage ou de l'imprégnation du renfort par la matrice, ledit renfort peut être constitué de fibres de dimensions variables.

[007] Lorsque la matrice organique comprend un polymère thermoplastique, il est nécessaire de la chauffer à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère thermoplastique amorphe ou à la température de fusion (T_f) du polymère thermoplastique semi-cristallin afin que ledit polymère thermoplastique soit dans un état liquide visqueux, pour imprégner le renfort. Cependant, la viscosité du polymère est généralement trop élevée et non adaptée pour l'imprégnation du renfort, même lorsqu'une forte pression est appliquée.

[008] Afin de résoudre ce problème, le document US 1998/0088514 décrit un procédé de fabrication d'un matériau composite par imprégnation d'un substrat formé de mèches de fibres avec une émulsion de polymère, en particulier de polymère thermoplastique. Du fait de leur très faible taille, les particules de polymères forment un revêtement autour de chaque fibre des différentes mèches du substrat.

[009] Afin d'obtenir un matériau composite possédant de bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire d'avoir une interface adaptée entre la matrice polymère et le renfort ou substrat. Or les polymères utilisés dans document US 1998/0088514 pour imprégner le substrat, ne comportent aucun élément susceptible d'interagir avec le substrat et de ce fait, aucun élément susceptible d'améliorer les propriétés de l'interface entre le polymère et le substrat. Le procédé de fabrication décrit dans ce document ne permet pas d'obtenir une amélioration des propriétés mécaniques du matériau composite. Au contraire, l'interface

est de qualité moindre et aboutit à une mauvaise transmission des efforts mécaniques entre le polymère et le substrat, et ainsi à de mauvaises propriétés mécaniques du matériau composite obtenu.

5 [Problème technique]

[010] L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur en proposant notamment un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux avec une dispersion comprenant un polymère thermoplastique (méth)acrylique permettant une imprégnation optimale dudit substrat fibreux.

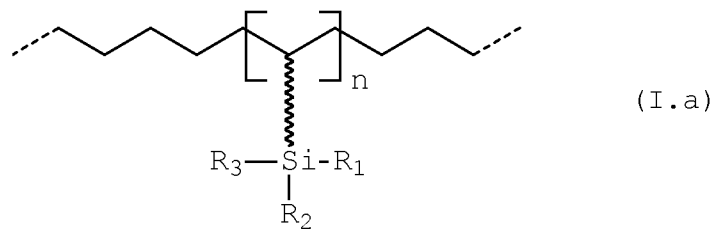
[011] Le procédé d'imprégnation permet également d'améliorer l'interface entre le polymère thermoplastique et le substrat fibreux, et ainsi d'obtenir un substrat fibreux imprégné et ultérieurement une pièce en matériau composite possédant de bonnes propriétés mécaniques, en particulier une bonne résistance à la contrainte mécanique en flexion.

[Brève description de l'invention]

[012] A cet effet, l'invention a pour objet une dispersion (méth)acrylique pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, principalement caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère silylé ou un polymère (méth)acrylique silylé obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques.

[013] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de la dispersion:

- 25 - le mélange de monomères, constitutif de l'émulsion, comprend en outre un ou plusieurs monomères silylés ;
- le polymère (méth)acrylique silylé est obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques, puis fonctionnalisation du polymère (méth)acrylique obtenu avec un greffon silylé ;
- 30 - le polymère (méth)acrylique silylé a la structure chimique générale (I.a) suivante :



dans laquelle :

• le symbole est un polymère (méth)acrylique choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle,

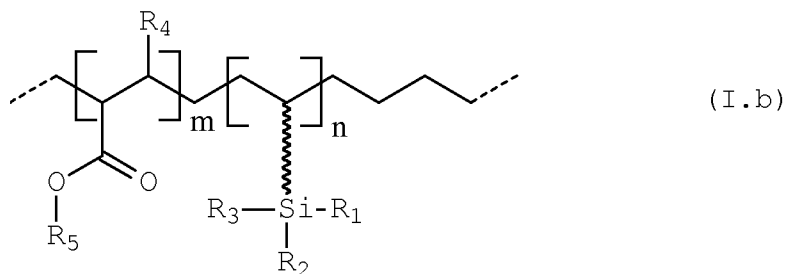
5 • le symbole est la liaison entre le groupe silylé ($\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$) et la chaîne principale (« backbone en anglais ») du polymère (méth)acrylique,

• $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est un groupe silylé où :

10 • R_1 , R_2 et R_3 sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, ou alkoxy, R_1 , R_2 et R_3 étant identiques ou différents les uns des autres,

• n est un nombre entier compris entre 0 et 100 000 ;

- le polymère (méth)acrylique silylé a avantageusement la formule chimique (I.b) suivante :



15

dans laquelle :

• le symbole est un polymère (méth)acrylique choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle,

- le symbole  est la liaison entre le groupe silylé (SiR₁R₂R₃) et la chaîne principale (« backbone en anglais ») du polymère (méth)acrylique

- -SiR₁R₂R₃ est un groupe silylé où :

- R₁, R₂ et R₃ sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, ou alkoxy, R₁, R₂ et R₃ étant identiques ou différents les uns des autres,

- n est un nombre entier compris entre 0 et 100 000,

- R₄ est choisi parmi l'hydrogène (H) ou un groupement méthyle (CH₃),

- R₅ est un groupement organique comprenant principalement des atomes à base de carbone, d'hydrogène et éventuellement d'oxygène,

- m est un nombre entier compris entre 1 et 1 000 000 avec la condition m>n.

Par « principalement » on entend qu'au moins 60% massique du groupement R₅ est à base de carbone, d'hydrogène et, de manière optionnelle d'oxygène, de préférence 70%, et de manière davantage préférée 80%,

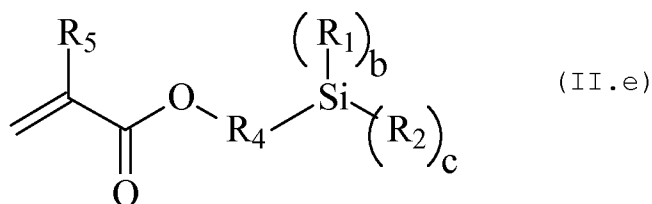
- le monomère silylé a de préférence l'une des quatre formules chimiques (II.a), (II.b), (II.c), (II.d) suivantes :

$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ X-Si-OR_2 \\ \\ R_3 \end{array} \quad (II.a)$	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ X-Si-OR_2 \\ \\ OR_3 \end{array} \quad (II.b)$	$\begin{array}{c} OR_1 \\ \\ X-Si-OR_2 \\ \\ OR_3 \end{array} \quad (II.c)$
$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ X-Si-R_2 \\ \\ R_3 \end{array} \quad (II.d)$		

dans lesquelles :

- X est un groupement organique comprenant une double liaison qui est polymérisable, préférablement X comprend une fonction vinylique, acrylique ou (méth)acrylique,
- R₁, R₂, et R₃ sont choisis parmi les alkyles, alkoxy, cycloalkyl, aryl ou arylalkyls ; R₁, R₂, et R₃ étant identiques ou différents les uns des autres ;

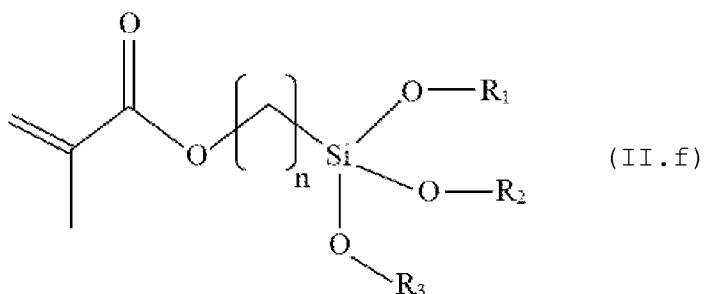
- de préférence, le monomère silylé est un monomère méthacrylique silylé de formule chimique (II.e) suivante:



dans laquelle :

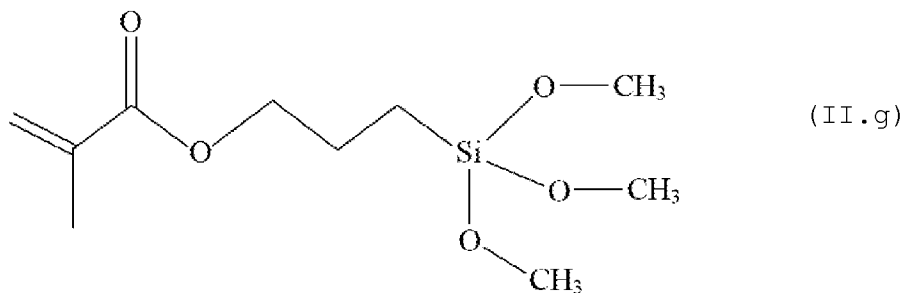
- R1 est un groupement alkyle ou alkoxy,
- R2 est un groupement alkoxy,
 - b est compris entre 0 et 2 (bornes incluses), c est compris entre 1 et 3 (bornes incluses), avec $b + c = 3$,
- R4 est un groupement alkyle saturé ou insaturé comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- R5 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

- de manière avantageuse, le monomère silylé a la formule chimique (II.f) suivante :



dans laquelle :

- n représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée, ladite chaîne carbonée étant linéaire ou ramifiée, et n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 20, et de manière davantage préférée compris entre 1 et 6,
 - R1, R2, et R3 sont choisis parmi les alkyles ou les cycloalkyles, R1, R2, et R3 étant identiques ou différents les uns des autres ;
- en particulier, le monomère silylé est le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane de formule chimique (II.g) suivante :



- 5 - le mélange de monomères, pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (meth)acrylique silylé par polymérisation en émulsion, comprend de préférence entre 60% et 99.9% en poids, de préférence entre 90% et 99.9% en poids, de manière davantage préférée entre 95% et 99.5% en poids, et de manière encore plus préférée entre 99% et 99.5% en poids de monomères
10 (méth)acryliques, par rapport au poids total de mélange de monomères ;
- 15 - le mélange de monomères, pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (meth)acrylique silylé par polymérisation en émulsion, comprend de préférence entre 0.1% et 10% en poids, de préférence entre 0.1% et 5% en poids, et de manière davantage préférée entre 0.5% et 1% en poids de monomères silylés, par rapport au poids total de mélange de monomères ;
- 20 - le mélange de monomères, pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (méth)acrylique silylé par polymérisation, est une émulsion.
- 25 - l'émulsion (meth)acrylique comprend, avant polymérisation du mélange de monomères pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (méth)acrylique silylé, entre 30% et 70% en poids, de préférence entre 40% et 60% en poids, et de manière davantage préférée entre 45% et 55% en poids de mélange de monomères, par rapport au poids total de l'émulsion;
- l'amorceur radicalaire de polymérisation est choisi parmi les peroxydes de diacycle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals ou les composés azo.

- l'émulsion (méth)acrylique est avantageusement une émulsion aqueuse.
- la dispersion (méth)acrylique est avantageusement une dispersion aqueuse.

5 [014] L'invention se rapporte en outre à un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux, principalement caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'imprégnation du substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé

10 [015] Selon une caractéristique optionnelle du procédé, le substrat fibreux comprend des fibres de verre.

[016] L'invention se rapporte en outre à l'utilisation d'un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux, le procédé étant principalement caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'imprégnation du substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, pour la fabrication de pièces mécaniques ou d'éléments structurés ou d'articles.

[017] L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication de pré-imprégnés, principalement caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 20 a) imprégnation d'un substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, conformément au procédé d'imprégnation décrit ci-dessus,
- b) séchage du substrat fibreux imprégné par la dispersion (méth)acrylique.

25 [018] L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication de pièces mécaniques ou d'éléments structurés ou d'articles, principalement caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) imprégnation d'un substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, conformément au procédé d'imprégnation décrit ci-dessus,
- 30 b) séchage du substrat fibreux imprégné par la dispersion (méth)acrylique,
- c) consolidation du substrat fibreux imprégné obtenu après l'étape de séchage.

[019] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé de fabrication :

- l'étape de séchage est réalisée à une température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 180°C, et de manière
5 davantage préférée entre 80°C et 150°C ;
- l'étape de consolidation est réalisée à une température comprise entre 100°C et 350°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et de
10 manière davantage préférée entre 180°C et 250°C, la température pouvant être constante ou variable pendant toute ou partie de l'étape de consolidation ;
- toute ou partie de l'étape de consolidation est réalisée avec une
pression comprise entre 1 bar et 150 bars, de préférence entre 3
bars et 100 bars, et de manière davantage préférée entre 5 et 50
bars, la pression pouvant être constante ou variable pendant
15 toute ou partie de l'étape de consolidation.

[020] L'invention se rapporte en outre à une pièce mécanique ou élément structuré ou article en matériau composite, obtenu par la mise en œuvre du procédé de fabrication. La pièce mécanique est notamment une pièce d'automobile, une pièce de bateau, une pièce de train, un article de
20 sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce de vaisseau spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, une pièce d'éolienne, une pièce de meuble, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone portable, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante et de
25 photocopieuse.

[021] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaitront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence à la Figure 1 annexée qui représente un graphique illustrant les résultats de
30 différents essais en flexion trois points effectués sur cinq pièces en matériau composite obtenues par le procédé de fabrication selon l'invention.

[Description détaillée de l'invention]

[022] On définit une « émulsion » comme étant un mélange liquide/liquide d'une phase discontinue liquide dans une phase continue liquide, et plus particulièrement une dispersion d'une substance
5 huileuse sous forme de petites gouttelettes dans une substance aqueuse, ladite dispersion étant stabilisée par un ou plusieurs composés chimiques tels que des tensioactifs ou dispersants.

[023] On définit une « dispersion » comme étant un système colloïdal présentant une phase liquide continue et une deuxième phase discontinue
10 qui est distribuée dans toute la phase continue.

[024] On entend par « monomère (méth)acrylique », tout type de monomère acrylique et méthacrylique.

[025] On entend par « polymère (méth)acrylique », un polymère comprenant essentiellement des monomères (méth)acryliques qui
15 représentent au moins 50% en poids ou plus du polymère (méth)acrylique.

[026] On entend par « monomère silylé » un monomère comprenant au moins une liaison chimique Silicium-Oxygène (Si-O), représentée notamment dans les formules (I.a) à (I.b), et (II.a) à (II.g).

[027] On entend par « polymère silylé » un composé macromoléculaire
20 qui contient une ou plusieurs groupements silyl, obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères, dont un ou plusieurs monomères silylés tels que définis précédemment, ou par fonctionnalisation d'un polymère avec un greffon silylé. Le greffon silylé est similaire à un monomère silylé et réagit avec un monomère
25 (méth)acrylique de manière analogue. En particulier, les formules (I.a) à (I.b), et (II.a) à (II.g) se réfèrent à un monomère silylé et au greffon silylé.

[028] Un premier objet de l'invention concerne une dispersion (méth)acrylique pour l'imprégnation d'un substrat fibreux afin de
30 fabriquer un matériau composite. La dispersion selon l'invention comprend au moins un polymère (méth)acrylique silylé comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques et un ou plusieurs monomères silylés.

[029] La polymérisation pour obtenir la dispersion aqueuse selon l'invention peut être réalisée suivant un procédé en émulsion semi-continu connu de l'homme du métier. Lors de la réaction interviennent également des matières premières diverses présentes dans la composition
5 telles qu'au moins un amorceur de polymérisation radicalaire courant et au moins un tensioactif.

Le polymère (méth)acrylique

[030] Le polymère (méth)acrylique comprend des monomères (méth)acryliques et un ou plusieurs monomères silylés. Le polymère
10 (méth)acrylique silylé peut être choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle silylés ou les polyacrylates d'alkyle silylés. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère (méth)acrylique est le polyméthacrylate de méthyle silylé. Il doit être dès lors entendu que polyméthacrylate de méthyle (PMMA) peut désigner un homopolymère
15 de méthacrylate de méthyle (MMA) ou un copolymère de MMA ou leurs mélanges, l'un au moins des polymères de méthacrylate de méthyle (MMA) étant silylé.

[031] En particulier, il peut s'agir d'un mélange d'au moins deux homopolymères de MMA ayant un poids moléculaire différent, l'un d'eux
20 ou les deux étant silylés, ou d'un mélange d'au moins deux copolymères de MMA ayant une composition en monomères identique et un poids moléculaire différent, l'un d'eux ou les deux étant silylés, ou d'un mélange d'au moins deux copolymères de MMA ayant une composition en monomères différente, l'un d'eux ou les deux étant silylés. Il peut
25 également s'agir d'un mélange d'au moins un homopolymère de MMA et d'au moins un copolymère de MMA, l'un d'eux ou les deux étant silylés.

[032] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le polymère (méth)acrylique silylé est obtenu par polymérisation, en particulier
par polymérisation en émulsion, d'un ou plusieurs monomères
30 (méth)acryliques et d'un ou plusieurs monomères silylés. De préférence le ou les monomères silylés sont des monomères (meth)acryliques silylés.

[033] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le polymère (méth)acrylique silylé est obtenu par polymérisation, en
35 particulier par polymérisation en émulsion, d'un ou plusieurs monomères

(méth)acryliques, puis fonctionnalisation du polymère (méth)acrylique formé par ajout d'un ou plusieurs monomères silylés dans les chaînes polymères, notamment par greffage du polymère avec un greffon contenant une ou plusieurs fonctions silyles.

5 [034] La polymérisation en émulsion permet un excellent contrôle de la réaction via la température de réaction. De plus, une telle polymérisation est généralement rapide et permet d'obtenir des taux de conversion élevés, et des polymères possédant des masses moléculaires élevées.

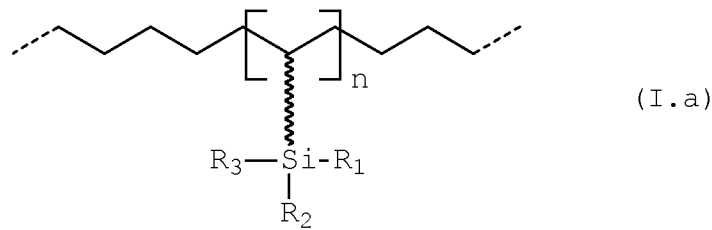
10 [035] De préférence, le polymère (méth)acrylique silylé, il présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 3 000 000 g/mole, de préférence inférieur à 2 000 000 g/mole, plus préférablement inférieur à 1 500 000 g/mole, encore plus préférablement inférieur à 1 250 000 g/mole et avantageusement
15 inférieur à 1 100 000 g/mole.

[036] De préférence, le polymère (méth)acrylique silylé présente un poids moléculaire en masse moyen M_w supérieur à 5 000 g/mole, de préférence supérieur à 6 000 g/mole, plus préférablement supérieur à 7 000 g/mole, encore plus préférablement supérieur à
20 8 000 g/mole, avantageusement supérieur à 9 000 g/mole, encore plus avantageusement supérieur à 10 000 g/mole et encore plus avantageusement supérieur à 20 000 g/mole.

[037] Le poids moléculaire en masse moyen M_w du polymère polymère (méth)acrylique silylé est situé entre 5 000 g/mole et 3
25 000 000 g/mole, de préférence entre 9 000 g/mole et 1 500 g/mole et plus préférablement entre 10 000 g/mole et 1 100 000 g/mole.

[038] De préférence, la température de transition vitreuse T_g du polymère (méth)acrylique silylé est située entre 60°C et 150°C. La température de transition vitreuse du polymère (méth)acrylique
30 silylé est plus préférablement située entre 80°C et 150°C, avantageusement entre 85°C et 135°C et plus avantageusement entre 90°C et 125°C.

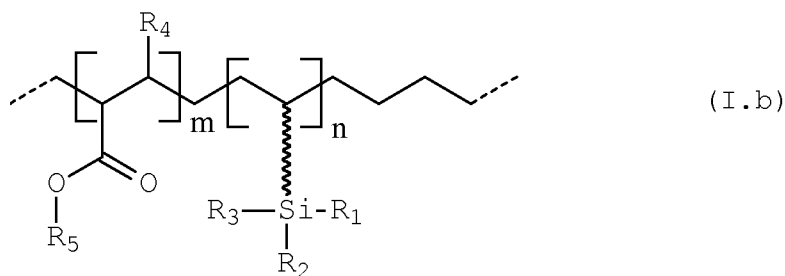
[039] De préférence, le polymère (méth)acrylique silylé a la structure chimique générale (I.a) suivante :



dans laquelle :

- le symbole est un polymère (méth)acrylique choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle,
- le symbole est la liaison entre le groupe silylé (SiR₁R₂R₃) et la chaîne principale (« backbone en anglais ») du polymère (méth)acrylique,
- -SiR₁R₂R₃ est un groupe silylé où :
 - R₁, R₂ et R₃ sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, ou alkoxy, R₁, R₂ et R₃ étant identiques ou différents les uns des autres,
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 100 000.

[040] De préférence, le polymère (méth)acrylique silylé a la formule chimique (I.b) suivante :



dans laquelle :

- Le symbole est un polymère (méth)acrylique choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle,
- le symbole est la liaison entre le groupe silylé (SiR₁R₂R₃) et la chaîne principale (« backbone en anglais ») du polymère (méth)acrylique

• $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est un groupe silylé où :

• R_1 , R_2 et R_3 sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, ou alkoxy, R_1 , R_2 et R_3 étant identiques ou différents les uns des autres,

• n est un nombre entier compris entre 0 et 100 000,

• R_4 est choisi parmi l'hydrogène (H) ou un groupement méthyle (CH_3),

• R_5 est un groupement organique comprenant principalement des atomes à base de carbone, d'hydrogène et éventuellement d'oxygène. Par principalement on entend qu'au moins 60% massique du groupement R_5 est à base de carbone, d'hydrogène et, de manière optionnelle d'oxygène, de préférence 70%, et de manière davantage préférée 80%,

• m est un nombre entier compris entre 1 et 1 000 000 avec la condition $m > n$.

Le monomère silylé

[041] Les monomères silylés du polymère silylé ou du polymère (méth)acrylique silylé réagissent avec les fonctions chimiques présentes en surface du substrat fibreux, lors de l'imprégnation du substrat fibreux par la dispersion comprenant le polymère silylé ou le polymère (méth)acrylique silylé, afin de former une bonne interface entre ledit polymère (méth)acrylique silylé et ledit substrat fibreux.

[042] De préférence, le monomère silylé a l'une des quatre formules générales chimiques (II.a), (II.b), (II.c) (II.d) suivantes :

$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{X}-\text{Si}-\text{OR}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array} \quad (\text{II.a})$	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{X}-\text{Si}-\text{OR}_2 \\ \\ \text{OR}_3 \end{array} \quad (\text{II.b})$	$\begin{array}{c} \text{OR}_1 \\ \\ \text{X}-\text{Si}-\text{OR}_2 \\ \\ \text{OR}_3 \end{array} \quad (\text{II.c})$
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{X}-\text{Si}-\text{R}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array} \quad (\text{II.d})$		

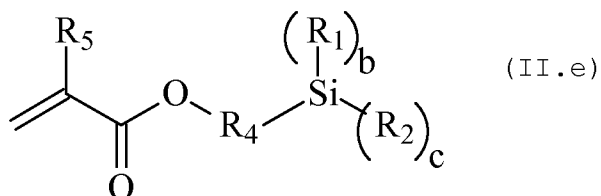
dans lesquelles :

- X est un groupement organique comprenant une double liaison qui est polymérisable, préférablement X comprend une fonction vinylique, acrylique ou (méth)acrylique,
- R1, R2, et R3 sont choisis parmi les alkyles, alkoxy, cycloalkyl, aryl ou arylalkyls ; R1, R2, et R3 étant identiques ou différents les uns des autres.

[043] Des monomères silylés utilisables dans la présente invention sont par exemple les monomères suivants: γ -methacryloyloxypropyl trimethoxysilane, γ -methacryloyloxypropyl triethoxysilane, γ -methacryloyloxypropyl methyldimethoxysilane, (3-acryloyloxypropyl)dimethylmethoxysilane, (3-acryloyloxypropyl)methyldimethoxysilane, (3-acryloyloxypropyl)trimethoxysilane, 3-(N-allylamino)propyltrimethoxysilane, allyldimethoxysilane, allyltriethoxysilane, allyltrimethoxysilane, 3-aminophenoxydimethylvinylsilane, 4-aminophenoxydimethylvinylsilane, 3-(3-aminopropoxy)-3,3-dimethyl-1-propenyl trimethoxysilane, butenyltriethoxysilane, 2-(chloromethyl)allyl trimethoxysilane, diethoxyvinylsilane, 1,3-divinyltetraethoxydisiloxane, docosenyltriethoxysilane, O-(methacryloxyethyl)-N-(triethoxysilylpropyl)urethane, N-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyl triethoxysilane, methacryloxyethoxy trimethylsilane, (methacryloxymethyl)dimethylethoxysilane, methacryloxymethyl triethoxysilane, methacryloxymethyl trimethoxysilane, methacryloxypropyl dimethylethoxysilane, methacryloxypropyl dimethylmethoxysilane, methacryloxypropyl tris(methoxyethoxy)silane, 7-octenyltrimethoxysilane, 1,3-bis(methacryloxy)-2-trimethylsiloxypropane, tetrakis(2-methacryloxyethoxy)silane, trivinyl ethoxysilane, trivinyl methoxysilane, vinyl dimethyl ethoxysilane, vinyl diphenyl ethoxysilane, vinyl methyl diacetoxysilane, vinyl methyl diethoxysilane, vinyl methyl dimethoxysilane, O-(vinylloxyethyl)-N-(triethoxysilylpropyl)urethane, vinylloxytrimethylsilane, vinyl phenyl diethoxysilane, vinyl phenyl methylmethoxysilane, vinyl triacetoxysilane, vinyl tri-t-butoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl triisopropenoxysilane, vinyl

triisopropoxysilane, vinyl trimethoxysilane, vinyl triphenoxysilane, vinyl tris(2-methoxyethoxy)silane.

[044] De préférence, le monomère silylé est un monomère méthacrylique silylé représenté par la formule (II.e) suivante:



5

dans laquelle :

- R1 est un groupement alkyle ou alkoxy,
- R2 est un groupement alkoxy,
- b est compris entre 0 et 2 (bornes incluses), c est compris
- entre 1 et 3 (bornes incluses), avec b + c = 3,
- R4 est un groupement alkyle saturé ou insaturé comprenant de
- 1 à 20 atomes de carbone,
- R5 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle.

10

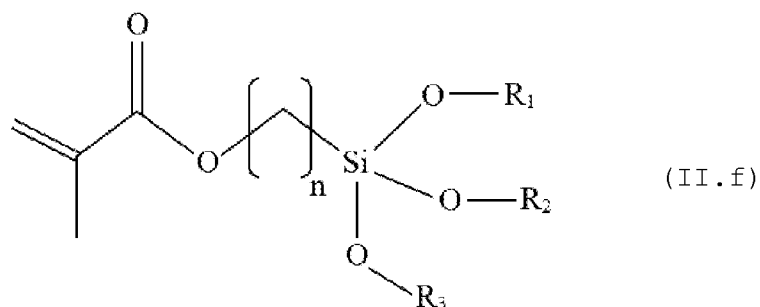
[045] Des exemples de monomères silylés, représentés par la formule (II.e), sont par exemple les monomères suivants: γ -methacryloyloxypropyl trimethoxysilane, γ -methacryloyloxypropyl triethoxysilane, γ -methacryloyloxypropyl methyldimethoxysilane, (3-acryloyloxypropyl)dimethylmethoxysilane, (3-acryloyloxypropyl)methyldimethoxysilane, (3-acryloyloxypropyl)trimethoxysilane, (methacryloxymethyl)dimethylethoxysilane, methacryloxymethyl triethoxysilane, methacryloxymethyl trimethoxysilane, methacryloyloxypropyl dimethylethoxysilane, methacryloyloxypropyl dimethylmethoxysilane.

20

[046] Avantageusement le monomère silylé est choisi parmi le méthacryloxymethyl trimethoxysilane, le méthacryloxymethyl methyldimethoxysilane, le 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, le 3-méthacryloyloxypropyl trimethoxysilane et le 3-méthacryloyloxypropyl triacetoxysilane et leur mélanges.

25

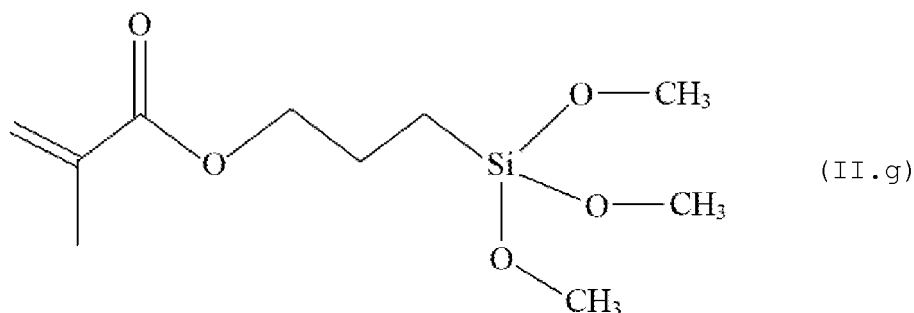
[047] De manière avantageuse, le monomère silylé a la formule chimique (II.f) suivante :



dans laquelle :

- n représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée, ladite chaîne carbonée étant linéaire ou ramifiée, et n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 20, et de manière davantage préférée compris entre 1 et 6,
- R₁, R₂, et R₃ sont choisis parmi les alkyles ou les cycloalkyles, R₁, R₂, et R₃ étant identiques ou différents les uns des autres.

[048] Plus avantageusement, le monomère silylé est le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane de formule chimique (II.g) suivante :



[049] Le mélange de monomères comprend de préférence entre 0.1% et 10% en poids, de préférence entre 0.1% et 5% en poids, et de manière davantage préférée entre 0.5% et 1% en poids de monomères silylés, par rapport au poids total de mélange de monomères, pour la synthèse du polymère silylé ou du polymère (méth)acrylique silylé.

Le monomère (méth)acrylique

[050] Les monomères (méth)acryliques, du mélange de monomères destiné à la polymérisation en émulsion, pour permettre la réalisation ultérieure de la dispersion selon l'invention, sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges.

[051] De préférence, les monomères (méth)acryliques sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges, le groupe alkyle pouvant être linéaire, ramifié ou cyclique et contenant de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone.

[052] Avantageusement, les monomères (méth)acryliques sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

[053] Plus avantageusement, les monomères (méth)acryliques sont choisis de sorte qu'au moins 50% massique desdits monomères (méth)acryliques est constitué de méthacrylate de méthyle, et plus avantageusement 60% massique desdits monomères (méth)acryliques est constitué de méthacrylate de méthyle.

[054] Le mélange de monomères comprend de préférence entre 60% et 99.9% en poids, de préférence entre 90% et 99.9% en poids, de manière davantage préférée entre 95% et 99.5% en poids, et de manière encore plus préférée entre 99% et 99.5% en poids de monomères (méth)acryliques, par rapport au poids total de mélange de monomères.

[055] L'émulsion (méth)acrylique selon l'invention comprend initialement, avant polymérisation des monomères (méth)acryliques et/ou silylés pour former le polymère (méth)acrylique :

- de l'eau,
- un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques et un ou plusieurs monomères silylés,

- au moins un amorceur radicalaire, destiné à réagir avec les monomères (méth)acryliques et/ou les monomères silylés afin de démarrer la polymérisation desdits monomères (méth)acryliques et/ou silylés par voie radicalaire,

- 5 - au moins un tensioactif, permettant de stabiliser l'interface entre d'une part l'eau, et d'autre part les monomères (méth)acryliques, ledit au moins un monomère silylé, et le polymère (méth)acrylique silylé formé durant la réaction de polymérisation, et permettant ainsi de stabiliser l'émulsion.

10 [056] L'émulsion (méth)acrylique comprend initialement, avant polymérisation, de préférence entre 30% et 70% en poids, de préférence entre 40% et 60% en poids, et de manière davantage préférée entre 45% et 55% en poids de mélange de monomères, par rapport au poids total de l'émulsion initiale.

15 **L'amorceur radicalaire**

[057] Les amorceurs de polymérisation sont des amorceurs de polymérisation radicalaires de préférence hydrosolubles ou des amorceurs de polymérisation radicalaires liposolubles ou partiellement liposolubles.

20 [058] Les amorceurs de polymérisation radicalaires hydrosolubles sont notamment les persulfates de sodium, de potassium ou d'ammonium, utilisés seuls ou en présence d'agents réducteurs tels que les métabisulfites ou hydrosulfites de sodium, le thiosulfate de sodium, le formaldéhyde sulfoxyate de sodium, un mélange de sel disodique de
25 2-hydroxy-2-sulfinacide acétique, de sulfite de sodium et de sel disodique de 2-hydroxy-2-sulfoacide acétique ou encore un mélange de sel disodique de l'hydroxysulfo d'acide acétique et de sel disodique de l'hydroxysulfo d'acide acétique .

[059] Les amorceurs de polymérisation radicalaires liposolubles ou
30 partiellement liposolubles sont notamment des peroxydes ou hydroperoxydes et des dérivés de l'azobisisobutyronitrile. Les peroxydes ou hydroperoxydes sont utilisés en combinaison avec les agents réducteurs décrits précédemment de façon à baisser leur température d'activation.

[060] Le pourcentage massique d'amorceur par rapport au poids total de mélange de monomères est de préférence compris entre 0.05% en poids et 3% en poids, de préférence entre 0.1% en poids et 2% en poids.

Le tensioactif

5 [061] L'émulsion (méth)acrylique comprend un ou plusieurs tensioactifs. Il peut s'agir notamment d'un ou plusieurs tensioactifs ioniques ou non ioniques. Il peut s'agir plus particulièrement d'un ou plusieurs tensioactifs anioniques, cationiques, zwitterioniques, ou non ioniques, ou un de leurs mélanges. Avantageusement, l'émulsion
10 selon l'invention comprend un tensioactif ionique et un tensioactif non ionique.

[062] Les tensioactifs anioniques sont sélectionnés parmi les sulfates, éthers sulfates, sulfonates ou phosphates d'alcools gras alcoxylés. De même, les tensioactifs non ioniques sont sélectionnés
15 parmi les alcools gras éthoxylés, les dérivés d'alkyle phénol éthoxylés, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Les tensioactifs peuvent également être une combinaison d'au moins un tensioactif anionique et d'au moins un tensioactif non ionique tels que décrits précédemment.

20 [063] Le pourcentage massique de tensioactif par rapport au poids total de mélange de monomères est de préférence compris entre 0.5% en poids et 5% en poids et plus préférentiellement compris entre 0.5% en poids et 3% en poids.

Les charges et additifs

25 [064] La dispersion (méth)acrylique selon l'invention peut en outre comprendre des additifs et des charges. Une charge n'est pas considérée comme un additif dans le cadre de la présente invention.

[065] En tant qu'additifs, on peut mentionner les additifs organiques tels que les modificateurs de la résistance aux impacts ou les
30 copolymères séquencés, les stabilisateurs thermiques, les stabilisateurs UV, les lubrifiants, modificateurs de viscosité, les modificateurs de pH (soude), les modificateurs de granulométrie (sulfate de sodium), les biocides, et leurs mélanges.

[066] En tant que charges, on peut citer les nanotubes de carbone ou les charges minérales, y compris les nanocharges minérales (TiO_2 , silice).

[067] De préférence, les charges sont choisies parmi le carbonate de calcium (CaCO_3), le dioxyde de titane (TiO_2), et la silice (SiO_2).

[068] Le pourcentage massique de l'ensemble des additifs et des charges par rapport au poids total de mélange de monomères est de préférence inférieur à 30%, de préférence inférieur à 10%.

Le substrat fibreux

[069] En ce qui concerne le substrat fibreux, on peut mentionner les tissus, les feutres ou les non-tissés qui peuvent être sous la forme de bandes, de nappes, de tresses, de mèches ou de pièces. Le matériau fibreux peut avoir différentes formes et dimensions, monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Un substrat fibreux comprend un assemblage d'une ou de plusieurs fibres. Lorsque les fibres sont continues, leur assemblage forme des tissus.

[070] La forme monodimensionnelle correspond à des fibres linéaires. Les fibres peuvent être discontinues ou continues. Les fibres peuvent être agencées de manière aléatoire ou sous la forme d'un filament continu en parallèle les unes aux autres. Une fibre est définie par son rapport de longueur, qui est le rapport entre la longueur et le diamètre de la fibre. Les fibres utilisées dans la présente invention sont des fibres longues ou des fibres continues. Les fibres ont un rapport de longueur d'au moins 1 000, de préférence d'au moins 1 500, de manière davantage préférée d'au moins 2 000, avantageusement d'au moins 3 000 et le plus avantageusement d'au moins 5 000.

[071] La forme bidimensionnelle correspond à des mats fibreux ou des renforts non tissés ou des stratifils tissés ou des faisceaux de fibres, qui peuvent également être tressés.

[072] La forme tridimensionnelle correspond par exemple à des mats fibreux ou des renforts non tissés ou des faisceaux de fibres ou leurs mélanges, empilés ou pliés, un assemblage de la forme bidimensionnelle dans la troisième dimension.

[073] Les origines du matériau fibreux peuvent être naturelles ou synthétiques. En tant que matériau naturel, on peut mentionner les fibres végétales, les fibres de bois, les fibres animales ou les fibres minérales.

5 [074] Des fibres naturelles sont par exemple le sisal, le jute, le chanvre, le lin, le coton, les fibres de noix de coco et les fibres de banane. Des fibres animales sont par exemple la laine ou les cheveux.

[075] En tant que matériau synthétique, on peut mentionner des fibres polymères choisies parmi les fibres de polymères thermodurcissables,
10 de polymères thermoplastiques ou leurs mélanges.

[076] Les fibres polymères peuvent être constituées de polyamide (aliphatique ou aromatique), de polyester, d'alcool polyvinylique, de polyoléfines, de polyuréthanes, de polychlorure de vinyle, de polyéthylène, de polyesters insaturés, de résines époxy et d'esters de
15 vinyle.

[077] Les fibres minérales peuvent également être choisies parmi les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2, les fibres de carbone, les fibres de bore ou les fibres de silice.

[078] Le substrat fibreux de la présente invention est choisi parmi
20 les fibres végétales, les fibres de bois, les fibres animales, les fibres minérales, les fibres polymères synthétiques, les fibres de verre, les fibres de carbone ou leurs mélanges. De préférence, le substrat fibreux est choisi parmi les fibres minérales. De manière davantage préférée, le substrat fibreux est choisi parmi les fibres de
25 verre.

La dispersion

[079] La dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé comprend des particules de polymère. Ces particules de polymère ont un diamètre moyen en poids de particule
30 compris entre 15 nm et 900 nm. De préférence, le diamètre moyen en poids de particule du polymère est compris entre 30 nm et 800 nm, plus préférentiellement entre 40 nm et 600 nm et avantageusement entre 50 nm et 500 nm.

Le procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux

[080] L'invention concerne également un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux. Le procédé comprend une étape d'imprégnation du substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé.

[081] L'imprégnation du substrat fibreux est réalisée après polymérisation du mélange de monomères dans l'émulsion (méth)acrylique initiale, et formation du polymère (méth)acrylique silylé sous forme d'une dispersion aqueuse.

[082] L'étape d'imprégnation du substrat fibreux par la dispersion (méth)acrylique est réalisée de préférence par trempage ou immersion du substrat fibreux dans la dispersion, ou encore pulvérisation de la dispersion sur le substrat fibreux. L'imprégnation peut être réalisée avec ou sans ajout de pression.

[083] L'étape d'imprégnation du substrat fibreux par la dispersion (méth)acrylique selon l'invention est réalisée de préférence par trempage du substrat fibreux dans un bain de dispersion.

Le procédé de fabrication de pièces en matériau composite

[084] Le procédé de fabrication de pièces mécaniques ou d'éléments structurés ou d'articles, comprend les étapes suivantes :

a) l'imprégnation du substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, telle que décrite ci-dessus;

b) le séchage du substrat fibreux imprégné par la dispersion (méth)acrylique,

c) la consolidation du substrat fibreux imprégné par la dispersion (méth)acrylique obtenu après l'étape de séchage.

[085] L'étape de séchage du substrat fibreux imprégné par l'émulsion (méth)acrylique est réalisée par élévation de la température. La température de séchage est de préférence comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 180°C, et de manière davantage préférée entre 80°C et 150°C.

[086] L'étape de séchage permet d'évaporer l'eau et d'obtenir un substrat fibreux imprégné avec une couche extérieure dans laquelle les particules de polymère ont fusionné et forment une matrice polymère entourant chaque fibre dudit substrat fibreux. La porosité et les défauts des pièces en matériau composite ultérieurement fabriquées sont ainsi diminués, et les propriétés mécaniques desdites pièces en matériau composite sont améliorées.

[087] De manière avantageuse, l'étape de séchage est réalisée dans une étuve. Il est également possible d'utiliser un four ou des rouleaux chauffants, ou tout autre dispositif prévu à cet effet.

[088] Lors de l'étape de consolidation, le substrat fibreux imprégné obtenu après séchage est comprimé sous haute température afin d'augmenter la cohésion de la matrice polymère. On obtient ainsi une pièce en matériau composite possédant de bonnes propriétés mécaniques et ignifuges, grâce à la matrice polymère consolidée entourant chaque fibre du substrat fibreux.

[089] Lors de l'étape de consolidation, la température est de préférence comprise entre 100°C et 350°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et de manière davantage préférée entre 180°C et 250°C. Une telle température peut être constante ou variable pendant toute ou partie de l'étape de consolidation. De préférence, la température est constante pendant l'étape de consolidation.

[090] L'étape de consolidation permet d'obtenir une pièce en matériau composite de la forme souhaitée par l'utilisateur. La pièce est de préférence obtenue par consolidation de plusieurs plis de substrat fibreux imprégné obtenus après séchage, de manière à les lier entre eux. Les plis sont assemblés dans un moule permettant de donner la forme à la pièce finale. La forme obtenue dépend également du nombre de plis utilisés et de la disposition des plis les uns par rapport aux autres lors de la consolidation.

[091] Les plis sont positionnés dans un moule puis chauffés à haute température, ladite température étant supérieure à la température de transition vitreuse du polymère (méth)acrylique, et de préférence supérieure à la température de séchage. Un tel chauffage permet de former des enchevêtrements de chaînes macromoléculaires du polymère

(méth)acrylique, ce qui aboutit à une plus grande cohésion de la matrice polymère.

[092] La consolidation du substrat fibreux imprégné après séchage est avantageusement réalisée sous pression, ladite pression étant appliqué pendant toute ou partie de l'étape de consolidation.

[093] De préférence, la pression appliquée lors de l'étape de consolidation est comprise entre 1 bar et 150 bars, de préférence entre 3 bars et 100 bars, et de manière davantage préférée entre 5 bars et 50 bars. Avantageusement, la pression appliquée augmente au cours de l'étape de de consolidation. En particulier, la pression appliquée augmente au cours de l'étape de consolidation entre 1 bar et 150 bars, de préférence entre 3 bars et 100 bars, et de manière davantage préférée entre 5 bars et 50 bars.

[094] De préférence, le temps de consolidation est compris entre 1 minute et 20 minutes, de préférence entre 3 minutes et 10 minutes.

[095] L'étape de consolidation est de préférence réalisée à l'aide d'une presse hydraulique, en particulier une presse hydraulique à plateaux chauffants entre lesquels est disposé un moule contenant des plis de substrat fibreux imprégné de matrice polymère selon l'invention. Après chauffage et mise sous pression, suivi d'un refroidissement, le matériau composite est obtenu par démoulage.

[096] L'invention concerne également l'utilisation du procédé d'imprégnation ou du procédé de fabrication selon l'invention pour la fabrication d'une pièce mécanique ou d'un élément structuré ou d'un article en matériau composite.

[097] Une telle pièce est notamment une pièce d'automobile, une pièce de bateau, une pièce de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce de vaisseau spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, une pièce d'éolienne, une pièce de meuble, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone portable, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante et de photocopieuse.

Exemple de mise en œuvre du procédé de fabrication de pièces en matériau composite selon l'invention

- Étape d'imprégnation

[098] Le substrat fibreux est un tissu taffetas en fibres de verre
5 600T de la société Chomarat, de masse surfacique 600 g/m². Le substrat
fibreux est plongé dans un bain de dispersion (méth)acrylique selon
l'invention comprenant un polymère de polyméthacrylate de méthyle
(PMMA) silylé dont les caractéristiques chimiques sont indiquées dans
le Tableau I ci-dessous, puis est déposé sur une plaque de verre. On
10 passe un rouleau sur le substrat fibreux imprégné d'émulsion pour
améliorer et homogénéiser l'imprégnation.

- Étape de séchage

[099] Le substrat fibreux imprégné est posé sur une feuille de papier
téflon et placé dans une étuve ventilée pendant une durée de 10 minutes
15 et à une température de 80°C. On obtient ainsi un substrat fibreux
imprégné d'une matrice polymère, ou plus simplement un « plis », l'eau
s'étant évaporée suite au séchage.

[0100] Les étapes d'imprégnation et de séchage peuvent être renouvelées
autant de fois que nécessaire, selon le nombre de plis dont
20 l'utilisateur a besoin.

- Étape de consolidation

[0101] Sur une première plaque en acier est placée une première feuille
de Kapton®, un film de polyimide à haute stabilité thermique développé
et commercialisé notamment par la société DuPont. Puis on vient
25 positionner un moule sur la feuille de Kapton®, le moule étant de
plus faible épaisseur que la pièce en matériau composite finale, de
sorte que durant l'étape de consolidation, les plateaux chauffants
appuient sur les plis et non sur le moule afin d'assurer une bonne
compression. A l'intérieur du moule sont placés les plis de substrat
30 fibreux imprégné de matrice polymère. On place ensuite une deuxième
feuille de Kapton® sur les plis, puis une deuxième plaque d'acier sur
la deuxième feuille de Kapton®.

[0102] Le montage obtenu est installé entre les deux plateaux
chauffants de la presse hydraulique, lesdits plateaux chauffants ayant

une température égale à 250°C. Les plateaux chauffants sont mis au contact l'un de l'autre, sans pression, pendant 3 minutes. Puis on ajoute la pression, en faisant varier ladite pression entre 3 bars et 100 bars pendant 3 minutes. Les plateaux sont ensuite refroidis grâce à une vanne d'eau froide, la chauffe est arrêtée et la pression est maintenue. Lorsque la température des plateaux atteint 60°C, la vanne d'eau froide est fermée et une vanne d'air est ouverte afin d'évacuer l'eau des plateaux. Le montage est extrait des plateaux chauffants et la pièce en matériau composite est démoulée.

[0103] Ce procédé est réalisé à partir de cinq dispersions différentes D1, D2, D3, D4, et D5 référencées dans le Tableau I. Les dispersions D1 et D2 comprennent du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) non fonctionnalisé, c'est-à-dire qu'il ne comporte aucun groupement silylé. Les dispersions D3, D4, et D5 comprennent du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à 1% de monomère silylé en poids par rapport au poids total de mélange de monomères.

Dispersion	D1	D2	D3	D4	D5
Polymère	PMMA	PMMA	PMMA + Si	PMMA + Si	PMMA + Si
Tg (°C)	115.7	125	100.4	107.5	-
Mw (g/mol)	120 000	1 000 000	1 000 000	100 000	10 000
Taille des particules (nm)	260	150	222	204	208

Tableau I : Caractéristiques chimiques des polymères (méth)acryliques

[0104] Tg (°C) correspond à la température de transition vitreuse en degrés Celsius du polymère (méth)acrylique présent dans la dispersion. La Tg est mesurée par calorimétrie différentielle dynamique (calorimétrie à balayage différentiel, DSC) selon ISO 11357-2/2013.

[0105] Mw (g/mol) correspond à la masse molaire moyenne en poids du polymère (méth)acrylique en gramme par mole.

[0106] La taille des particules (diamètre moyen en poids) du polymère (méth)acrylique est exprimée en nanomètres et a été mesurée par granulométrie laser pour les dispersions D1, D2 comprenant du PMMA et D3, D4, et D5 comprenant du PMMA silylé. La taille des particules primaires est mesurée par un Zetasizer.

[0107] Les polymères contenus dans chacune des dispersions D1 à D5 sont désignés selon leurs dispersions respectives afin de simplifier le texte. Par exemple, le polymère contenu dans la dispersion D1 est désigné en tant que polymère D1.

[0108] La composition chimique initiales des dispersions D3, D4, et D5 avant polymérisation est indiquée dans le Tableau II ci-dessous. Les teneurs des différents composants sont exprimées en parts, c'est-à-dire en pourcentage massique par rapport à 100 % (100 parts) de mélange de monomères. Les 100 parts de mélanges de monomères sont constituées de 94.5 parts de méthacrylate de méthyle, 4 parts d'acrylate d'éthyle, 0.5 parts d'acide acrylique, et 1 part du monomère silylé 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane (Silquest ® A174NT).

[0109] Le Rhodacal ® DS10 est le nom commercial d'un tensioactif ionique de nom chimique dodecylbenzene sulfonate de sodium, fabriqué notamment par la société Solvay.

[0110] Le Disponil ® A3065 est le nom commercial d'un tensioactif non ionique, fabriqué notamment par la société BASF.

<u>Composants</u>	<u>Parts (% en poids)</u>
Eau	93.659
Tensioactifs	
Rhodacal ® DS10	1
Disponil ® A3065	0.5
Monomères	
Méthacrylate de méthyle (MAM)	94.5

Acrylate d'éthyle	4
Acide acrylique	0.5
Silquest ® A174NT	1
Sous-Total (Monomères)	100
Amorceur	
Persulfate de sodium (Na ₂ S ₂ O ₈)	0.5
Adjuvants	
Soude (NaOH)	0.061
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	0.2
Acticide MBS	0.525
Total	196.445

Tableau II : Composition initiale des dispersions D3, D4, et D5 avant polymérisation

[0111] Des éprouvettes permettant d'effectuer des tests mécaniques en flexion 3 points selon la norme ISO 14125 ont été réalisées à partir des pièces en matériau composite obtenues par mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'invention avec les dispersions D1 à D5. Les résultats sont présentés sous forme de graphique en Figure 1 sur lequel est représentée sur l'axe des ordonnées la contrainte à la rupture des matériaux à partir de l'essai de flexion 3 points, et sur l'axe des abscisses la pression durant l'étape de consolidation pour une température de mise en œuvre de 250°C.

[0112] Les courbes C1 à C5 correspondent aux pièces en matériau composite obtenues respectivement à partir des dispersions (méth)acryliques D1 à D5.

[0113] La courbe C1 correspond à l'imprégnation de la toile de verre par la dispersion D1 comprenant du PMMA non fonctionnalisé. La

contrainte maximum reste relativement constante à 200 MPa entre 3 bars et 50 bars, puis augmente pour atteindre une valeur maximale de 230 MPa à une pression de 100 bars.

[0114] La courbe C2 correspond à l'imprégnation de la toile de verre par la dispersion D2 comprenant du PMMA non fonctionnalisé de masse molaire moyenne en poids M_w supérieure à celle de M1. Le profil de la courbe C2 est similaire à celui de la courbe C1. La contrainte maximum reste relativement constante à 250 MPa entre 3 bar et 50 bars, puis augmente légèrement jusqu'à une valeur maximale de 330 MPa à une pression de 100 bars.

[0115] La courbe C3 correspond à l'imprégnation de la toile de verre par la dispersion D3 comprenant du PMMA silylé. La contrainte maximum augmente fortement jusqu'à 430 MPa entre 3 bars et 10 bars, puis continue d'augmenter jusqu'à 600 MPa entre 10 bars et 50 bars, et atteint un palier en restant relativement constante à une valeur de 600 MPa entre 50 et 100 bars.

[0116] La courbe C4 correspond à l'imprégnation de la toile de verre par la dispersion D4 comprenant du PMMA silylé de masse molaire moyenne en poids M_w inférieure à celle de D3. La contrainte maximum augmente fortement jusqu'à 580 MPa entre 3 bars et 20 bars, puis continue d'augmenter jusqu'à 690 MPa entre 20 bars et 70 bars, et diminue jusqu'à 620 MPa à 100 bars.

[0117] La courbe C5 correspond à l'imprégnation de la toile de verre par la dispersion D5 comprenant du PMMA silylé de masse molaire moyenne en poids M_w inférieure à celle de D4. La contrainte maximum reste relativement constante à 370 MPa entre 3 bars et 20 bars, puis augmente fortement jusqu'à 580 MPa entre 20 bars et 50 bars, et diminue jusqu'à 530 MPa à 100 bars.

[0118] Les valeurs maximales de contrainte sont nettement supérieures pour les matériaux composites obtenus à partir des polymères (méth)acryliques silylés (D3, D4, D5) que ceux obtenus à partir des polymères (méth)acryliques non fonctionnalisés (D1, D2). De plus, ces valeurs maximales sont atteintes à des pressions nettement inférieures.

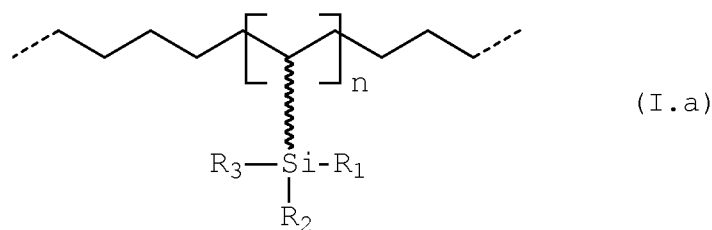
[0119] Par ailleurs, les valeurs de contrainte des matériaux composites obtenus à partir des polymères (méth)acryliques silylés augmentent

fortement jusqu'à 50 bars puis se stabilisent. À 50 bars, le différentiel de contrainte maximale entre les polymères (méth)acryliques silylés et les polymères (méth)acryliques non fonctionnalisés est de l'ordre de 400 MPa. Dans le cas du polymère (méth)acrylique silylé D4, la valeur de 500 MPa en contrainte maximale est dépassée à partir de 13 bars, soit avant 20 bars, qui est généralement une valeur référence dans le domaine technique en question.

[0120] Ces résultats montrent que l'interface formée entre la matrice polymère et le substrat fibreux a des propriétés nettement supérieures dans le cas des polymères (méth)acryliques silylés que dans le cas des polymères (méth)acryliques non fonctionnalisés. Ainsi, les pièces en matériaux composites obtenues à partir du procédé de fabrication selon l'invention, par imprégnation d'un substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant un polymère (méth)acrylique silylé, possèdent de meilleures propriétés mécaniques que celles obtenues à partir d'une dispersion comprenant un polymère (méth)acrylique non fonctionnalisé, et en particulier une meilleure contrainte maximale en flexion.

REVENDEICATIONS

1. Dispersion (méth)acrylique pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère silylé ou un polymère (méth)acrylique silylé obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques.
2. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de monomères constitutif de l'émulsion, comprend en outre un ou plusieurs monomères silylés.
3. Dispersion (méth)acrylique selon la revendications 1, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique silylé est obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères (méth)acryliques, puis fonctionnalisation du polymère (méth)acrylique obtenu avec un greffon silylé.
4. Dispersion (méth)acrylique selon la revendications 1, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé a la structure chimique générale (I.a) suivante :

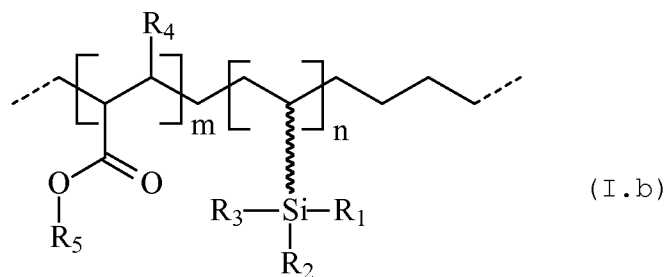


dans laquelle :

- le symbole est un polymère (méth)acrylique choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle,
- le symbole est la liaison entre le groupe silylé ($\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$) et la chaîne principale (« backbone en anglais ») du polymère (méth)acrylique,
- $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est un groupe silylé où :

- R_1 , R_2 et R_3 sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, ou alkoxy, R_1 , R_2 et R_3 étant identiques ou différents les uns des autres,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 100 000.

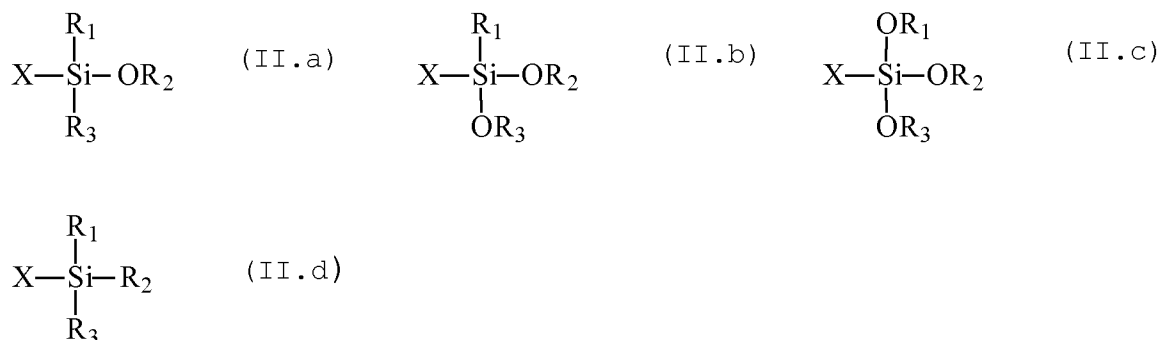
5 **5.** Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé a la formule chimique (I.b) suivante :



dans laquelle :

- Le symbole  est un polymère (méth)acrylique choisi parmi les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle,
- le symbole  est la liaison entre le groupe silylé ($\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$) et la chaîne principale (« backbone en anglais ») du polymère (méth)acrylique
- $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est un groupe silylé où :
 - R_1 , R_2 et R_3 sont des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, ou alkoxy, R_1 , R_2 et R_3 étant identiques ou différents les uns des autres,
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 100 000,
 - R_4 est choisi parmi l'hydrogène (H) ou un groupement méthyle (CH_3),
 - R_5 est un groupement organique comprenant principalement des atomes à base de carbone, d'hydrogène et éventuellement d'oxygène,
 - m est un nombre entier compris entre 1 et 1 000 000 avec la condition $m > n$.

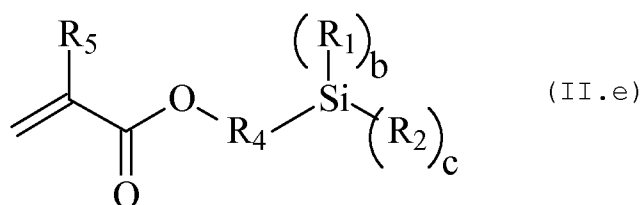
6. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le monomère silylé a l'une des formules chimiques (II.a), (II.b), (II.c) suivantes :



5 dans lesquelles :

- X est un groupement organique comprenant une double liaison qui est polymérisable, préférablement X comprend une fonction vinylique, acrylique ou (méth)acrylique,
- R₁, R₂, et R₃ sont choisis parmi les alkyles, alkoxy, cycloalkyl, aryl ou arylalkyls ; R₁, R₂, et R₃ étant identiques ou différents les uns des autres.

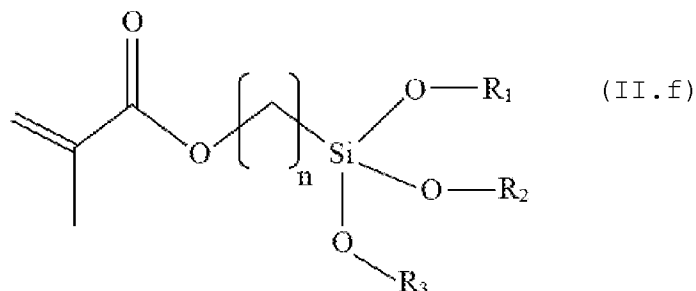
7. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le monomère silylé est un monomère méthacrylique silylé de formule chimique (II.e) suivante:



15 dans laquelle :

- R₁ est un groupement alkyle ou alkoxy,
- R₂ est un groupement alkoxy,
- b est compris entre 0 et 2 (bornes incluses), c est compris entre 1 et 3 (bornes incluses), avec b + c = 3,
- R₄ est un groupement alkyle saturé ou insaturé comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- R₅ est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle.

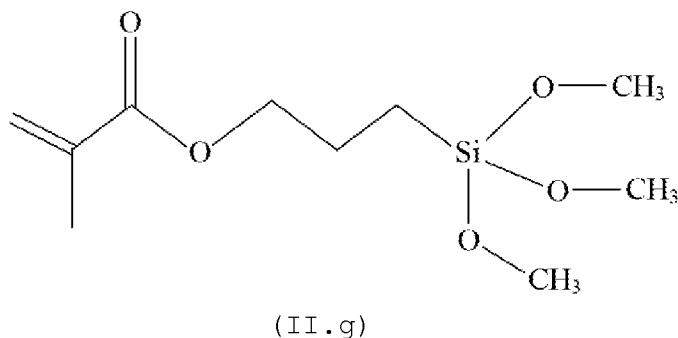
8. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le monomère silylé a la formule chimique (II.f) suivante :



dans laquelle :

- n représente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée, ladite chaîne carbonée étant linéaire ou ramifiée, et n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 20, et de manière davantage préférée compris entre 1 et 6,
- R_1 , R_2 , et R_3 sont choisis parmi les alkyles ou les cycloalkyles, R_1 , R_2 , et R_3 étant identiques ou différents les uns des autres.

9. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le monomère silylé est le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane de formule chimique (II.g) suivante :



10. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de monomères, pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (meth)acrylique silylé par polymérisation en émulsion, comprend entre 60% et 99.9% en poids, de préférence entre 90% et 99.9% en poids, de manière davantage préférée entre 95% et 99.5% en poids, et de manière encore plus préférée entre 99% et 99.5% en poids de

monomères (méth)acryliques, par rapport au poids total de mélange de monomères

11. Dispersion (méth)acrylique selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mélange de monomères, pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (meth)acrylique silylé par polymérisation en émulsion, comprend entre 0.1% et 10% en poids, de préférence entre 0.1% et 5% en poids, et de manière davantage préférée entre 0.5% et 1% en poids de monomères silylés, par rapport au poids total de mélange de monomères.

12. Dispersion (méth)acrylique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'émulsion (méth)acrylique comprend, avant polymérisation du mélange de monomères pour l'obtention du polymère silylé ou du polymère (meth)acrylique silylé, entre 30% et 70% en poids, de préférence entre 40% et 60% en poids, et de manière davantage préférée entre 45% et 55% en poids de mélange de monomères, par rapport au poids total de dispersion.

13. Dispersion (méth)acrylique selon l'une quelconque des revendication 1 à 12, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé a un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 3 000 000 g/mole, de préférence inférieur à 2 000 000 g/mole, plus préférablement inférieur à 1 500 000 g/mole, encore plus préférablement inférieur à 1 250 000 g/mole et avantageusement inférieur à 1 100 000 g/mole.

14. Dispersion (méth)acrylique selon l'une quelconque des revendication 1 à 12, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé a un poids moléculaire en masse moyen M_w supérieur à 5 000 g/mole, de préférence supérieur à 6 000 g/mole, plus préférablement supérieur à 7 000 g/mole, encore plus préférablement supérieur à 8 000 g/mole, avantageusement supérieur à 9 000 g/mole, encore plus avantageusement supérieur à 10 000 g/mole et encore plus avantageusement supérieur à 20 000 g/mole.

15. Dispersion (méth)acrylique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé a un poids moléculaire en masse moyen M_w situé entre 5 000 g/mole et 3 000 000 g/mole, de préférence entre 9 000 g/mole et 1 500 g/mole et plus préférablement entre 10 000 g/mole et 1 100 000 g/mole.

16. Dispersion (méth)acrylique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé a une température de transition vitreuse T_g du polymère (méth)acrylique silylé qui est située entre 60°C et 150°C. La température de transition vitreuse du polymère (méth)acrylique silylé est plus préférablement située entre 80°C et 150°C, avantageusement entre 85°C et 135°C et plus avantageusement entre 90°C et 125°C.

17. Dispersion (méth)acrylique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique silylé comprend des particules de polymère, lesdites particules de polymère ont un diamètre moyen en poids de particule compris entre 15 nm et 900 nm. De préférence, le diamètre moyen en poids de particule du polymère est compris entre 30 nm et 800 nm, plus préférablement entre 40 nm et 600 nm et avantageusement entre 50 nm et 500 nm.

18. Procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'imprégnation du substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique, comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Procédé d'imprégnation selon la revendication 18, caractérisé en ce que le substrat fibreux comprend des fibres de verre.

20. Utilisation du procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux selon les revendications 18 et 19 comprenant une étape d'imprégnation du substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique, comprenant au

moins un polymère (méth)acrylique silylé, selon les revendications 1 à 17, pour la fabrication de pièces mécaniques ou d'éléments structurés ou d'articles.

21. Procédé de fabrication de pré-imprégnés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) imprégnation d'un substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, conformément au procédé d'imprégnation selon les revendications 18 et 19,

b) séchage du substrat fibreux imprégné par la dispersion (méth)acrylique,

22. Procédé de fabrication de pièces mécaniques ou d'éléments structurés ou d'articles, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) imprégnation d'un substrat fibreux avec une dispersion (méth)acrylique comprenant au moins un polymère (méth)acrylique silylé, , conformément au procédé d'imprégnation selon les revendications 18 et 19,

b) séchage du substrat fibreux imprégné par la dispersion (méth)acrylique,

c) consolidation du substrat fibreux imprégné obtenu après l'étape de séchage.

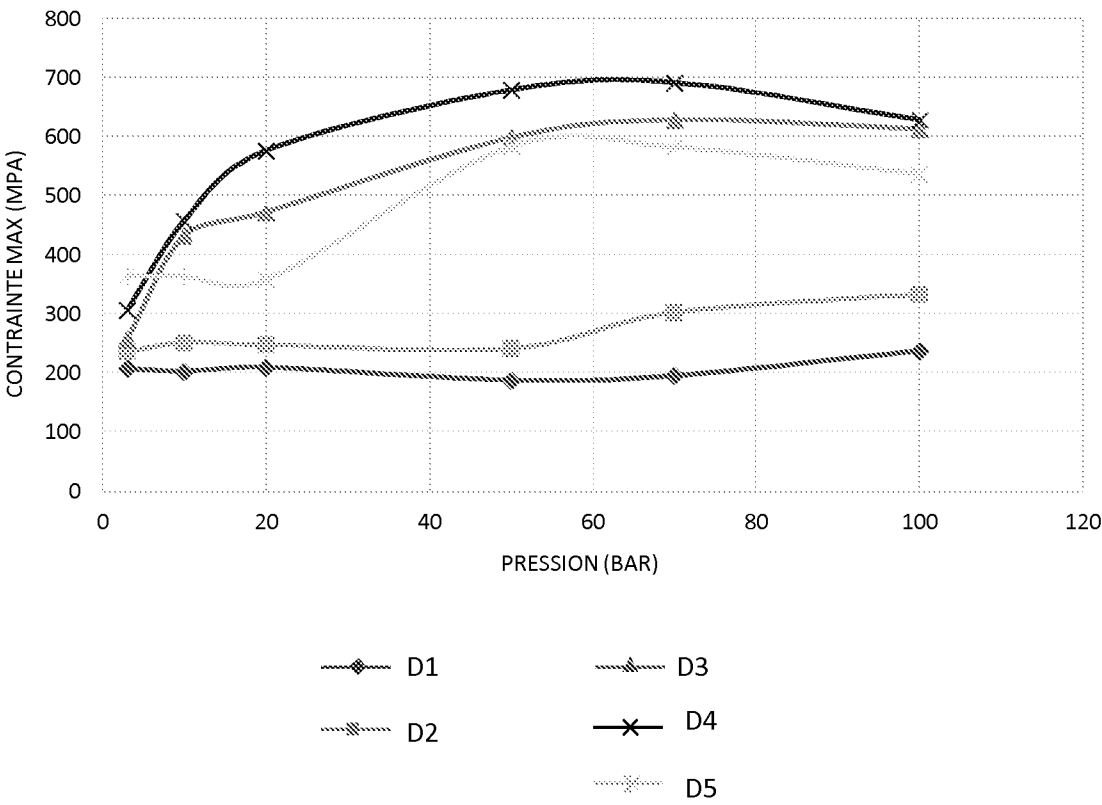
23. Procédé de fabrication de pièces selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape de séchage est réalisée à une température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 180°C, et de manière davantage préférée entre 80°C et 150°C.

24. Procédé de fabrication selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape de consolidation est réalisée à une température comprise entre 100°C et 350°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et de manière davantage préférée entre 180°C et 250°C, la température pouvant être constante ou variable pendant toute ou partie de l'étape de consolidation.

25. Procédé de fabrication selon la revendication 22, caractérisé en ce que toute ou partie de l'étape de consolidation est réalisée avec une pression comprise entre 1 bar et 150 bars, de préférence entre 3 bars et 100 bars, et de manière davantage préférée entre 5 bars et 50 bars, la pression pouvant être constante ou variable pendant toute ou partie de l'étape de consolidation.

26. Pièce mécanique ou élément structuré ou article en matériau composite, obtenu par la mise en œuvre du procédé de fabrication de pièces selon les revendications 22 à 24.

27. Pièce mécanique selon la revendication 26, ladite pièce mécanique étant une pièce d'automobile, une pièce de bateau, une pièce de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce de vaisseau spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, une pièce d'éolienne, une pièce de meuble, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone portable, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante et de photocopieuse.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F220/14 D06M15/356
ADD.

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)

C08F D06M

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.
X	DATABASE WPI Week 200609 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-083057 XP002752865, & JP 2006 008764 A (DAINIPPON INK&CHEM INC) 12 January 2006 (2006-01-12) abstract -----	1-23,26, 27
X	WO 02/42344 A2 (ATOFINA [FR]; SAIJA LEO MARIO [IT]; LUGLI MARIO [IT]) 30 May 2002 (2002-05-30) page 1, lines 2-4; examples 2,7; table 2 -----	1-6, 10-23
A	WO 99/64216 A1 (COMPLASTIK CORP [US]; EVANS DAVID A [US]) 16 December 1999 (1999-12-16) page 4, lines 6-23 examples 1,2 -----	1-27



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2016

Date of mailing of the international search report

19/08/2016

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

Plehiers, Mark

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2016/051345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/64216 A1 (COMPLASTIK CORP [US]; EVANS DAVID A [US]) 16 décembre 1999 (1999-12-16) page 4, lignes 6-23 exemples 1,2 -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006008764 A	12-01-2006	JP 4385861 B2 JP 2006008764 A	16-12-2009 12-01-2006
WO 0242344 A2	30-05-2002	AT 271077 T DE 60104334 D1 DE 60104334 T2 DK 1347996 T3 EP 1347996 A2 ES 2225649 T3 IT MI20002498 A1 TR 200402702 T4 US 2004046151 A1 WO 0242344 A2	15-07-2004 19-08-2004 18-08-2005 22-11-2004 01-10-2003 16-03-2005 21-05-2002 22-11-2004 11-03-2004 30-05-2002
WO 9964216 A1	16-12-1999	DE 69907907 D1 DE 69907907 T2 EP 1085968 A1 US 2003054150 A1 US 2004018352 A1 WO 9964216 A1	18-06-2003 11-03-2004 28-03-2001 20-03-2003 29-01-2004 16-12-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051345

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F220/14 D06M15/356 ADD.		
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) C08F D06M		
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
X	DATABASE WPI Week 200609 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-083057 XP002752865, & JP 2006 008764 A (DAINIPPON INK&CHEM INC) 12 janvier 2006 (2006-01-12) abrégé	1-23,26, 27
X	----- WO 02/42344 A2 (ATOFINA [FR]; SAIJA LEO MARIO [IT]; LUGLI MARIO [IT]) 30 mai 2002 (2002-05-30) page 1, lignes 2-4; exemples 2,7; tableau 2 ----- -/--	1-6, 10-23
☒ 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 15 août 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/08/2016
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 Plehiers, Mark

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99/64216 A1 (COMPLASTIK CORP [US]; EVANS DAVID A [US]) 16 décembre 1999 (1999-12-16) page 4, lignes 6-23 exemples 1,2 -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051345

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2006008764 A	12-01-2006	JP 4385861 B2 JP 2006008764 A	16-12-2009 12-01-2006
WO 0242344 A2	30-05-2002	AT 271077 T DE 60104334 D1 DE 60104334 T2 DK 1347996 T3 EP 1347996 A2 ES 2225649 T3 IT MI20002498 A1 TR 200402702 T4 US 2004046151 A1 WO 0242344 A2	15-07-2004 19-08-2004 18-08-2005 22-11-2004 01-10-2003 16-03-2005 21-05-2002 22-11-2004 11-03-2004 30-05-2002
WO 9964216 A1	16-12-1999	DE 69907907 D1 DE 69907907 T2 EP 1085968 A1 US 2003054150 A1 US 2004018352 A1 WO 9964216 A1	18-06-2003 11-03-2004 28-03-2001 20-03-2003 29-01-2004 16-12-1999