

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 130 809**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 14248**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 33/06** (2022.01), C 08 K 7/02, B 29 C 70/06,
B 29 C 70/48, C 08 J 5/24, B 29 C 53/08

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Composition (méth)acrylique pour composite, son procédé de préparation et son utilisation.

②2 Date de dépôt : 22.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.12.23 Bulletin 23/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE SA — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *ZOLLER Alexander, GERARD Pierre,
LE FICHANT Audrey et MOUTH Estelle.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE SA.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 130 809 - B1



Description

Titre de l'invention : Composition (méth)acrylique pour composite, son procédé de préparation et son utilisation

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique appropriée pour des compositions polymériques (méth)acryliques et des composites polymériques (méth)acryliques, à son procédé de préparation, à son utilisation et à des compositions polymériques (méth)acryliques et des composites polymériques (méth)acryliques obtenus.
- [0002] En particulier, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique qui est réticulée une fois polymérisée et qui est appropriée pour des composites (méth)acryliques et plus particulièrement pour des éléments de renforcement ou des barres d'armature de polymère renforcé par des fibres (FRP).
- [0003] Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique appropriée pour la production d'éléments de renforcement ou de barres d'armature FRP, à la préparation d'une telle composition (méth)acrylique, à des éléments de renforcement composite ou une barre d'armature la comprenant après polymérisation et à un procédé de préparation de tels éléments de renforcement composite ou d'une telle barre d'armature FRP.
- [0004] La présente invention se rapporte également à l'utilisation d'une telle composition (méth)acrylique et à l'utilisation d'éléments de renforcement ou de barres d'armature FRP pour le béton.

[Problème technique]

- [0005] Un matériau composite est une combinaison macroscopique de deux matériaux non miscibles ou plus. Le matériau composite est constitué d'au moins un matériau de matrice qui forme une phase continue pour la cohésion de la structure et d'un matériau de renfort présentant diverses architectures pour les propriétés mécaniques.
- [0006] L'objectif lors de l'utilisation de matériaux composites est d'obtenir à partir du matériau composite des performances qui ne sont pas disponibles à partir de ses constituants séparés s'ils sont utilisés seuls.
- [0007] Par conséquent, les matériaux composites sont largement utilisés dans plusieurs secteurs industriels tels que par exemple le bâtiment, l'automobile, l'aérospatial, les transports, les loisirs, l'électronique et le sport, notamment en raison de leurs meilleures performances mécaniques (résistance à la traction plus élevée, module de traction plus élevé, ténacité à la rupture plus élevée) en comparaison des matériaux homogènes et de leur faible densité.

- [0008] Les polymères thermodurcissables sont constitués de structures tridimensionnelles réticulées. La réticulation est obtenue par durcissement de groupes réactifs dans le composé dit prépolymère. Un durcissement, par exemple, peut être obtenu par chauffage des chaînes de polymère afin de réticuler et faire durcir le matériau de manière permanente.
- [0009] Afin de préparer le matériau composite polymérique, le prépolymère est mélangé avec l'autre composant (par exemple, des billes de verre pour un composite particulaire ou des fibres courtes pour un composite fibreux) ou bien l'autre composant est mouillé ou imprégné (par exemple, des filets tissés), et ensuite durci.
- [0010] Un inconvénient d'une matrice en polymère thermodurcissable est sa réticulation très élevée. La matrice ne peut pas être façonnée en d'autres formes. Une fois le polymère durci, la forme est fixée.
- [0011] Les polymères thermoplastiques sont constitués ou comprennent des chaînes de polymère linéaires ou ramifiées. Les polymères thermoplastiques sont chauffés afin de mélanger les deux constituants nécessaires pour la production du matériau composite, et refroidis pour le durcissement. La limite de l'utilisation de polymères thermoplastiques pour la fabrication de matériaux composites est leur viscosité élevée à l'état fondu. Le mouillage ou l'imprégnation correcte des fibres par le polymère thermoplastique ne peuvent être obtenus que si la résine thermoplastique est suffisamment fluide. Afin d'obtenir une faible viscosité ou une fluidité suffisante du polymère thermoplastique, la longueur (ou la masse moléculaire) de la chaîne peut être réduite. Un poids moléculaire trop faible a toutefois un impact négatif sur les performances du matériau composite en particulier sur les propriétés mécaniques. D'autre part, la température du polymère thermoplastique pourrait être augmentée afin de réduire la viscosité de façon importante. Par conséquent, la température de travail continue est relativement élevée, supérieure à 200 °C, ce qui influence directement l'économie (les coûts) du matériau composite en raison de l'implication de coûts énergétiques élevés. En outre, les polymères thermoplastiques ont tendance à se dégrader si la température est très élevée, ce qui est particulièrement vrai pour les polymères thermoplastiques semi-cristallins qui ont des points de fusion élevés, tels que par exemple les polyamides (par exemple, PA6.6), la polyéther-sulfone (PES), le polyéther-imide (PEI), la polyétheréther-cétone (PEEK) ou le sulfure de polyphénylène (PPS). Cette dégradation thermo-induite conduit à une diminution du poids moléculaire de la matrice polymère qui est importante pour la cohésion du matériau composite.
- [0012] Une autre possibilité pour imprégner le substrat fibreux consiste à dissoudre le polymère thermoplastique dans un solvant organique. Cette méthode nécessite toutefois une grande quantité de solvant qui doit être évaporée. L'utilisation de grandes quantités de solvant présente des problèmes environnementaux en termes d'énergie et

de pollution.

- [0013] Afin de préparer un matériau composite polymérique basé sur du polymère thermoplastique, une résine de polymère thermoplastique, communément appelée « sirop », est utilisée pour être mélangée avec le matériau de renfort ou imprégner celui-ci, par exemple une charge ou un substrat fibreux. Une fois polymérisé, le sirop polymère thermoplastique constitue la matrice du matériau composite. Au moment de l'imprégnation, lors de la préparation de composites polymériques, la viscosité du sirop d'imprégnation doit être contrôlée et adaptée de façon à ne pas être trop fluide ou trop visqueuse, afin d'imprégner correctement chaque fibre du substrat fibreux. Lorsque le mouillage est partiel, suivant que le sirop est trop fluide ou trop visqueux, des zones « nues », c'est-à-dire des zones non imprégnées, et des zones dans lesquelles des gouttes de polymère se forment sur les fibres, qui sont la cause de la formation de bulles, apparaissent respectivement. Ces zones « nues » et ces bulles conduisent à l'apparition de défauts dans le matériau composite final, qui sont la cause, entre autres, d'une perte de résistance mécanique du matériau composite final. Cependant, la plage de viscosité utile pour l'imprégnation est faible pour stocker un tel matériau.
- [0014] Afin de permettre le thermoformage et le recyclage, on préfère utiliser des polymères thermoplastiques également dans des matériaux composites.
- [0015] Cependant, un inconvénient d'un composite thermoplastique en particulier avec des renforts fibreux est la stabilité thermique. Lorsqu'un composite thermoplastique est thermoformé ou exposé plus longtemps à une température plus élevée, certaines caractéristiques importantes changent d'une manière défavorable comme la diminution de la rétention de la résistance à la flexion et la délamination à l'interface entre le polymère et la fibre.
- [0016] Un autre inconvénient de certains composites thermoplastiques est une résistance limitée à un environnement chimique, notamment la résistance alcaline.
- [0017] Il existe un besoin d'une composition pour des composites qui peut être thermoformée et qui fournit une résistance thermique élevée.
- [0018] Il existe un besoin d'une composition pour des composites qui possède également une résistance chimique suffisante et en particulier une résistance alcaline.
- [0019] Il existe un besoin d'une composition pour des composites qui peut être thermoformée et qui fournit une résistance thermique et une résistance alcaline élevées.
- [0020] L'objectif de la présente invention consiste à disposer d'une composition pour la préparation de compositions (méth)acryliques thermoplastiques présentant une résistance thermique élevée à des températures accrues et une résistance chimique.
- [0021] L'objectif de la présente invention est également de disposer d'une composition pour la préparation d'une composition de composite thermoplastique qui peut être thermoformée présentant une résistance thermique élevée à des températures accrues et

une résistance chimique.

- [0022] La résistance chimique dans la présente invention signifie notamment la résistance alcaline. Ceci signifie à un pH élevé, préférablement plus grand que 10, plus préférablement plus grand que 11, encore plus préférablement plus grand que 12 et avantageusement jusqu'à 13. Cette résistance devrait être atteinte à 60 °C pendant 3 mois.
- [0023] L'objectif supplémentaire de la présente invention consiste à disposer d'une composition pour la préparation de composites polymériques thermoformables présentant une résistance thermique et une résistance chimique élevées. Une résistance thermique élevée dans la présente invention signifie également que la délamination dans le composite est au moins fortement réduite.
- [0024] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir un procédé pour la préparation d'une composition (méth)acrylique pour des compositions polymériques (méth)acryliques ou pour la préparation d'une composition de composite (méth)acrylique présentant une résistance thermique et une résistance chimique élevées.
- [0025] Encore un autre objectif de la présente invention consiste à disposer d'un procédé pour la préparation d'une composition de composite (méth)acrylique présentant une résistance thermique et une résistance chimique élevées.

[CONTEXTE DE L'INVENTION] Art antérieur

- [0026] Le document WO2013/056845 décrit un matériau composite obtenu par polymérisation *in situ* de résines (méth)acryliques thermoplastiques. Le matériau composite polymérique obtenu par polymérisation *in situ* d'une résine (méth)acrylique thermoplastique et d'un matériau fibreux contenant des fibres longues et son utilisation, un procédé pour la fabrication d'un tel matériau composite et une pièce ou un article mécaniques ou structurés fabriqués comprenant ce matériau composite polymérique. La polymérisation utilise un initiateur radicalaire choisi parmi des peroxydes de diacycle, des peroxyesters, des peroxydes de dialkyle, des peroxyacétals ou des composés azoïques. Le document ne divulgue rien concernant la réticulation après la polymérisation du polymère, la composition de composite polymérique obtenue et sa résistance thermique en particulier à des températures élevées.
- [0027] Le document WO2014/013028 décrit un procédé d'imprégnation pour un substrat fibreux, un sirop (méth)acrylique liquide pour le procédé d'imprégnation, sa méthode de polymérisation et un article structuré obtenu. Le sirop (méth)acrylique liquide comprend un polymère (méth)acrylique, un monomère (méth)acrylique et au moins un initiateur ou système d'initiation pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique. Les initiateurs ou systèmes d'initiation sont activés par la chaleur. Le document ne divulgue rien concernant la réticulation après la polymérisation du polymère, la composition de composite polymérique obtenue et sa résistance

thermique en particulier à des températures élevées.

[0028] Le document CA 2839915 divulgue une barre d'armature renforcé par des fibres (FRP) pouvant être cintrée qui comprend un matériau thermoplastique. Le matériau thermoplastique peut comprendre du PE, du PS, du PMMA, du POM, du PC, du PSLU, du PAI, du PET, de la PEEK, de la PEK, du PEI, de la PES, du PA6 et du PA12. La barre d'armature est constituée d'un polyester flexible.

[0029] Le document WO2020/079015 divulgue des compositions (méth)acryliques pour des composites. Ladite composition comprend un sirop (méth)acrylique liquide comprenant un polymère (méth)acrylique et un monomère (méth)acrylique et un co-monomère (méth)acrylique (M2) comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques. Une fois polymérisée, la composition de polymère obtenue présente une meilleure résistance thermique, cependant aucune résistance chimique suffisante, notamment une résistance alcaline.

[0030] Aucun des documents de l'art antérieur ne divulgue une composition (méth)acrylique appropriée pour la préparation d'une composition ou de composites polymériques qui ont une résistance thermique et une résistance chimique améliorées.

[Brève description de l'invention]

[0031] Étonnamment, il a été observé qu'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ;

permet de fournir une composition pour la préparation de polymères ou composites (méth)acryliques qui possède une résistance thermique et une résistance chimique améliorées par comparaison avec une composition ne comprenant pas le composant b).

[0032] Étonnamment, il a également été découvert qu'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ;

peut être utilisée pour augmenter la résistance thermique et la résistance chimique d'un polymère ou composite polymérique formé à partir de cette composition MC1 par comparaison avec une composition ne comprenant pas le composant b).

[0033] Étonnamment, il a également été découvert qu'un procédé pour la préparation d'une composition polymérique (méth)acrylique MCP1 ou pour la préparation d'une composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1, ledit procédé comprenant les étapes de :

i) fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ;

ii) polymérisation de ladite composition (méth)acrylique MC1,

conduit à une composition de polymères ou composites (méth)acryliques qui possèdent une meilleure résistance thermique et une meilleure résistance chimique par comparaison avec une composition ne comprenant pas le composant b).

[0034] Étonnamment, il a également été découvert qu'un procédé comprenant les étapes de :

i) fourniture d'un composite polymérique PC1 ou d'une pièce constitués de composition (méth)acrylique MC1 polymérisée,

ii) chauffage du composite polymérique PC1 ou de la pièce

iii) transformation du composite polymérique PC1 ou de la pièce,

conduit à un procédé pour la transformation d'un composite polymérique PC1 ou de pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ledit procédé ne changeant pas leurs propriétés mécaniques d'une manière importante une fois cintrés.

[0035] Étonnamment, il a également été découvert qu'un procédé pour la préparation d'un

composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) imprégnation de fibres ou d'un substrat fibreux avec la composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1)

comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ;

ii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1,

conduit à un composite polymérique PC1 qui possède une meilleure résistance thermique et une meilleure résistance chimique par comparaison avec un composite polymérique formé à partir d'une composition ne comprenant pas le composant b).

Description des modes de réalisation

[0036] Selon un premier aspect, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique MC1, ladite composition comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1)

comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2).

[0037] Selon un deuxième aspect, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique (MC1) comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2).

[0038] Selon un troisième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant les étapes suivantes :

i) fourniture des composants suivants

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1) et a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique ;

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ; et

ii) mélange des composants a) à b ou a) à c).

[0039] Selon un quatrième aspect, la présente invention se rapporte à l'utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1 pour imprégner des fibres ou un substrat fibreux, ladite composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)

comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2).

[0040] Selon un cinquième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'un composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant

a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant

a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),

- a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique, et
- b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle,
- c) entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ;
- ii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 qui a éventuellement imprégné des fibres ou un substrat fibreux.

[0041] Selon un sixième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'une composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) imprégnation de fibres ou d'un substrat fibreux avec la composition (méth)acrylique MC1 comprenant :
 - a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant
 - a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),
 - a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique et
 - b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;
 - c) entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (Ini) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ; et
 - ii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 qui a imprégné les fibres ou le substrat fibreux.

[0042] Selon un septième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la transformation d'une composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1 ou de pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ledit procédé comprenant les étapes de :

- i) fourniture d'une composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1 ou d'une pièce fabriquée par polymérisation d'une composition (méth)acrylique MC1 qui a auparavant imprégné des fibres ou un substrat fibreux, ladite composition MC1 comprenant :
 - a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant
 - a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),
 - a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique et

b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;

c) entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2),

ii) chauffage de la composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1 ou de la pièce

iii) transformation de la composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1 ou de la pièce.

[0043] Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne toutes sortes de monomères ou polymères acryliques et méthacryliques.

[0044] Le terme « PMMA », dans le présent contexte, désigne des homo- et copolymères de méthacrylate de méthyle (MMA), pour le copolymère de MMA le rapport en poids de MMA à l'intérieur du PMMA est d'au moins 70 % en poids.

[0045] Le terme « monomère », dans le présent contexte, désigne une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0046] Le terme « polymérisation », dans le présent contexte, désigne le procédé de conversion d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

[0047] Le terme « polymère thermoplastique », dans le présent contexte, désigne un polymère qui devient liquide ou devient plus liquide ou moins visqueux lorsqu'il est chauffé et qui peut prendre de nouvelles formes par l'application de chaleur et de pression. Ceci s'applique également aux polymères thermoplastiques réticulés qui peuvent être thermoformés lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de la température de ramollissement.

[0048] Le terme « polymère thermodurcissable », dans le présent contexte, désigne un pré-polymère dans un état souple, solide ou visqueux qui se transforme de façon irréversible en réseau polymère infusible et insoluble par durcissement.

[0049] Le terme « composite de polymère », dans le présent contexte, désigne un matériau multicomposant comprenant plusieurs domaines de phase différents dans lequel au moins un type de domaine de phase est une phase continue et dans lequel au moins un composant est un polymère.

[0050] Le terme « barre d'armature », dans le présent contexte, désigne une barre de renfort qui est utilisée en tant que dispositif de tension dans du béton armé et des structures en maçonnerie armée pour renforcer et soutenir le béton sous tension. Une barre d'armature augmente considérablement la résistance à la traction du béton ou de la structure.

[0051] Le terme « initiateur », dans le présent contexte, désigne une espèce chimique qui forme un composé ou un composé intermédiaire qui démarre la polymérisation d'un

monomère, qui est capable de relier successivement un grand nombre d'autres monomères dans un composite polymérique.

- [0052] L'abréviation « phr » désigne des parties en poids par cent parties de composition. Par exemple, 1 phr d'initiateur dans la composition signifie que 1 kg d'initiateur est ajouté à 100 kg de composition.
- [0053] L'abréviation « ppm » désigne des parties en poids par million de parties de composition. Par exemple, 1000 ppm d'un composé dans la composition signifie que 0,1 kg de composé est présent dans 100 kg de composition.
- [0054] En spécifiant qu'une plage va de x à y dans la présente invention, cela signifie que les limites supérieure et inférieure de cette plage sont incluses, ce qui est équivalent à au moins x et jusqu'à y.
- [0055] En spécifiant qu'une plage est comprise entre x et y dans la présente invention, cela signifie que les limites supérieure et inférieure de cette plage sont exclues, ce qui est équivalent à plus de x et moins de y.
- [0056] Le sirop (méth)acrylique a) de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention comprend un polymère (méth)acrylique (P1) et un monomère (méth)acrylique (M1).
- [0057] Le sirop (méth)acrylique liquide (a) de la composition (méth)acrylique MC1 de l'invention comprend entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1) et entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1). Préférentiellement, le sirop (méth)acrylique liquide (a) comprend entre 10 % en poids et 40 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1) et entre 60 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) ; et plus préférentiellement entre 10 % en poids et 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1) et entre 70 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1)
- [0058] La viscosité dynamique du sirop (méth)acrylique liquide a) est dans une plage de 10 mPa*s à 10 000 mPa*s, de préférence de 20 mPa*s à 7 000 mPa*s et avantageusement de 20 mPa*s à 5 000 mPa*s et plus avantageusement de 20 mPa*s à 2 000 mPa*s et encore plus avantageusement entre 20 mPa*s et 1 000 mPa*s. La viscosité du sirop peut facilement être mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25 °C. Si le sirop (méth)acrylique liquide a un comportement newtonien, ce qui signifie qu'il ne présente pas de fluidification sous cisaillement, la viscosité dynamique est indépendante du cisaillement dans un rhéomètre ou de la vitesse du mobile dans un viscosimètre. Si la composition liquide LC1 a un comportement non newtonien, ce qui signifie qu'elle présente une fluidification sous cisaillement, la viscosité dynamique est mesurée à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} à 25 °C.
- [0059] **En ce qui concerne la composition (méth)acrylique MC1 de l'invention**, elle comprend un monomère (méth)acrylique (M1) et un polymère (méth)acrylique (P1).

Une fois polymérisé, le monomère (méth)acrylique (M1) est transformé en un polymère (méth)acrylique (P2) comprenant les motifs monomères du monomère (méth)acrylique (M1) et d'autres monomères possibles.

- [0060] De préférence, la viscosité dynamique de la composition (méth)acrylique MC1 est également dans une plage de 10 mPa*s à 20 000 mPa*s, de préférence de 20 mPa*s à 15 000 mPa*s et avantageusement de 20 mPa*s à 10 000 mPa*s et plus avantageusement de 20 mPa*s à 5 000 mPa*s et encore plus avantageusement entre 20 mPa*s et 2 000 mPa*s. La viscosité dynamique est mesurée de la même manière.
- [0061] **En ce qui concerne le polymère (méth)acrylique (P1)**, on peut mentionner les méthacrylates de polyalkyle ou les acrylates de polyalkyle. Les termes « poly(méthacrylates d'alkyle) » ou « poly(acrylates d'alkyle) » désignent des polymères qui comprennent au moins 50 % en poids de monomères choisis parmi des esters d'alkyle d'acide acrylique et des esters d'alkyle d'acide méthacrylique. Selon un mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique (P1) est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).
- [0062] Le terme « PMMA » désigne un homopolymère ou un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou des mélanges de ceux-ci.
- [0063] Selon un mode de réalisation, l'homo- ou le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend au moins 70 %, de préférence au moins 80 %, avantageusement au moins 90 % et plus avantageusement au moins 95 % en poids de méthacrylate de méthyle.
- [0064] Selon un autre mode de réalisation, le polymère (méth)acrylique (P1) est un mélange d'au moins un homopolymère et d'au moins un copolymère de MMA, ou un mélange d'au moins deux homopolymères ou deux copolymères de MMA ayant un poids moléculaire moyen différent, ou un mélange d'au moins deux copolymères de MMA ayant une composition de monomères différente.
- [0065] Le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 70 % à 99,9 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,1 % à 30 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut être copolymérisé avec le méthacrylate de méthyle.
- [0066] Ces monomères sont bien connus, et on peut notamment mentionner les acides acrylique et méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone. Comme exemples, on peut mentionner l'acrylate de méthyle et un (méth)acrylate d'éthyle, de butyle ou de 2-éthylhexyle. De préférence, le comonomère est un acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0067] Selon un premier mode de réalisation préféré, le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 80 % à 99,9 %, avantageusement de 85 % à 99,9 % et

plus avantageusement de 90 % à 99,9 % en poids de méthacrylate de méthyle, et de 0,1 % à 20 %, avantageusement de 0,1 % à 15 % et plus avantageusement de 0,1 % à 10 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut être copolymérisé avec le méthacrylate de méthyle. De préférence, le comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, et les mélanges de ceux-ci.

[0068] La masse moléculaire moyenne en poids du polymère (méth)acrylique (P1) doit être élevée, ce qui signifie supérieure à 50 000 g/mole, préférablement supérieure à 70 000 g/mole, plus préférablement supérieure à 90 000 g/mole et le plus préférablement supérieure à 100 000 g/mole.

[0069] La masse moléculaire moyenne en poids peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

[0070] Le polymère (méth)acrylique (P1) est complètement soluble dans le monomère (méth)acrylique (M1) ou dans le mélange de monomères (méth)acryliques. Cela permet d'augmenter la viscosité du monomère (méth)acrylique (M1) ou du mélange de monomères (méth)acryliques. La solution obtenue est une composition liquide généralement appelée « sirop » ou « prépolymère ». Comme énoncé précédemment, la valeur de viscosité dynamique du sirop (méth)acrylique liquide a) est comprise entre 10 mPa.s et 10 000 mPa.s. La viscosité du sirop peut facilement être mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25 °C.

[0071] Avantageusement, la composition ou le sirop (méth)acrylique liquide ne contient aucun solvant additionnel volontairement ajouté.

[0072] **En ce qui concerne le monomère (méth)acrylique (M1)**, le monomère est choisi parmi les monomères alkylacryliques, les monomères alkylméthacryliques, les monomères hydroxyalkylacryliques et les monomères hydroxyalkylméthacryliques, et les mélanges de ceux-ci. Les termes « monomères alkylacryliques » ou « monomères alkylméthacryliques » désignent des esters d'alkyle d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.

[0073] De préférence, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi les monomères hydroxyalkylacryliques, les monomères hydroxyalkylméthacryliques, les monomères alkylacryliques, les monomères alkylméthacryliques et les mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone linéaires, ramifiés ou cycliques, le groupe alkyle contenant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone linéaires, ramifiés ou cycliques.

[0074] Plus préférablement, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi les monomères alkylacryliques ou les monomères alkylméthacryliques et les mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone linéaires, ramifiés ou cycliques, le groupe alkyle contenant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone

linéaires, ramifiés ou cycliques.

- [0075] Avantageusement, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, 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, l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxyéthyle et des mélanges de ceux-ci.
- [0076] Plus avantageusement, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, 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 des mélanges de ceux-ci.
- [0077] Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids et préférablement au moins 60 % en poids du monomère (méth)acrylique (M1) est du méthacrylate de méthyle.
- [0078] Selon un premier mode de réalisation plus préféré, au moins 50 % en poids, préférablement au moins 60 % en poids, plus préférablement au moins 70 % en poids, avantageusement au moins 80 % en poids et encore plus avantageusement 90 % en poids du monomère (M1) est un mélange de méthacrylate de méthyle avec éventuellement au moins un autre monomère.
- [0079] Selon un deuxième mode de réalisation plus préféré, au moins 95 % en poids et plus préférablement au moins 98 % en poids du monomère (M1) est du méthacrylate de méthyle.
- [0080] Selon un troisième mode de réalisation plus préféré, 100 % en poids du monomère (M1) est du méthacrylate de méthyle.
- [0081] **En ce qui concerne le composant (LC1) de la composition (PC1)**, celui-ci est de préférence un liquide. Le terme « liquide » signifie que le composant (LC1) est liquide dans un intervalle de températures entre -20 ° et 40 °C, préférablement entre 0 ° et 40 °C et plus préférablement entre 10 °C et 40 °C.
- [0082] La viscosité du composant (LC1) est comprise entre 0,5 mPa*s et 30 Pa*s à 25 °C. Préférablement, la viscosité est comprise entre 1 mPa*s et 25 Pa*s, plus préférablement entre 10 mPa*s et 20 Pa*s, encore plus préférablement entre 50 mPa*s et 18 Pa*s et avantageusement entre 100 mPa*s et 18 Pa*s. La viscosité du composant (LC1) est la viscosité dynamique. En cas de fluidification sous cisaillement, la valeur de la viscosité dynamique est prise à un taux de cisaillement de 1 1/s. La viscosité est mesurée avec un rhéomètre.
- [0083] Le composant (LC1) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,01 et 30 phr en poids, préférablement est présent entre 0,1 et 25 phr pour 100 parties d'un

sirop (méth)acrylique liquide, plus préférablement entre 0,5 et 20 phr, encore plus préférablement entre 1 et 20 phr et avantageusement entre 1 et 18 phr.

- [0084] Dans un premier mode de réalisation avantageux, le composé (C1) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 1 phr et 20 phr en poids et plus avantageusement entre 2 phr et 20 phr en poids.
- [0085] Dans un deuxième mode de réalisation avantageux, le composé (C1) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 1 phr et 15 phr en poids et plus avantageusement entre 2 phr et 15 phr en poids.
- [0086] Dans un troisième mode de réalisation avantageux, le composé (C1) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 1 phr et 11 phr en poids et plus avantageusement entre 2 phr et 11 phr en poids.
- [0087] Le composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle présente au moins 30 % en poids de composant (LC1), plus préférablement au moins 40 % en poids du composant (LC1).
- [0088] Dans un mode de réalisation, le composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle présente 100 % en poids de composant (LC1).
- [0089] Dans un autre mode de réalisation, le composant (LC1) peut également être un mélange de plusieurs composés, l'un d'eux étant le composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle.
- [0090] Le composant (LC1) ou le composant (LC1) liquide peut de plus comprendre un monomère (M2) ou un mélange de monomères (M2x). Le monomère (M2) ou chaque monomère respectif du mélange de monomères (M2x) comprend au moins une double liaison carbonée. Le monomère (M2) ou un mélange de monomères (M2x) est différent du monomère (M1).
- [0091] Le monomère (M2) peut être choisi parmi des monomères (méth)acryliques, des monomères allyliques ou des monomères styréniques ou des mélanges de ceux-ci pour (Mx).
- [0092] Dans une variation, le monomère (M2) peut être choisi parmi des monomères (méth)acryliques, des monomères allyliques ou des mélanges de ceux-ci pour (Mx).
- [0093] De préférence, le monomère (M2) est choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, des (méth)acrylates d'alkyle qui ont un groupe alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone et le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, ainsi que des (méth)acrylates bifonctionnels tels que le di(méth)acrylate de butanediol, le di(méth)acrylate d'hexane-1,6-diol et des di(méth)acrylates ayant une structure de glycol et des (méth)acrylates polyfonctionnels tels que le tri(méth)acrylate de triméthylpropane.

- [0094] Dans un premier mode de réalisation plus préféré, le monomère (M2) est choisi parmi des (méth)acrylates d'alkyle qui ont un groupe alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone et le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, ainsi que des (méth)acrylates bifonctionnels tels que le di(méth)acrylate de butanediol, le di(méth)acrylate d'hexane-1,6-diol et des di(méth)acrylates ayant une structure de glycol et des (méth)acrylates polyfonctionnels tels que le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane.
- [0095] Dans un deuxième mode de réalisation plus préféré, le monomère (M2) ou les mélanges de ceux-ci pour (Mx) ne comprennent pas de styrène.
- [0096] Dans un troisième mode de réalisation plus préféré, le monomère (M2) ou les mélanges de ceux-ci pour (Mx) ne comprennent pas de monomères à base de styrène.
- [0097] Dans un cinquième mode de réalisation plus préféré, le monomère (M2) ou les mélanges de ceux-ci pour (Mx) comprennent des monomères à base de styrène.
- [0098] Dans un cinquième mode de réalisation plus préféré, le monomère (M2) est choisi parmi un composé comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques. Le monomère (méth)acrylique (M2) peut également être choisi parmi un mélange d'au moins deux composés (M2a) et (M2b) comprenant chacun respectivement au moins deux fonctions (méth)acryliques.
- [0099] Le monomère (méth)acrylique (M2) qui est choisi parmi un composé comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques peut être choisi parmi le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol ; le diméthacrylate de 1,4-butanediol ; le diacrylate de 1,6-hexanediol ; le diméthacrylate de 1,6-hexanediol ; le diméthacrylate de diéthylèneglycol ; le diacrylate de dipropylèneglycol ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (10) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (2) ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (3) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (3) ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (4) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (4) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé ; le diméthacrylate de bisphénol éthoxylé (10) ; le diméthacrylate d'éthylèneglycol ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (200) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol 400 ; le diacrylate de néopentylglycol propoxylé (2) ; le diacrylate de tétraéthylèneglycol ; le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol ; le diacrylate de tricyclodécanediméthanol ; le diméthacrylate de tricyclodécanediméthanol ; le diacrylate de triéthylèneglycol ; le diméthacrylate de triéthylèneglycol ; le diacrylate de tripropylèneglycol ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (15) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (6) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (9) ; le triacrylate de pentaérythritol éthoxylé 5 ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (20) ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (3) ; le triacrylate de

triméthylolpropane ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (5,5) ; le triacrylate de pentaérythritol ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane ; le triméthacrylate de triméthylolpropane ; le triacrylate d'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle) ; le tétraacrylate de ditriméthylolpropane ; le pentaacrylate de dipentaérythritol ; le tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé (4) ; le tétraacrylate de pentaérythritol ; l'hexaacrylate de dipentaérythritol ; le diacrylate de 1,10-décane-1,10-diol ; le diacrylate de 1,3-butylène-glycol ; le diacrylate de 1,4-butanediol ; le diacrylate de 1,9-nonane-1,9-diol ; l'acrylate de 2-(2-vinyl-2-éthoxyéthoxy)éthyle ; le diacrylate de 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol ; le diacrylate de 2-méthyl-1,3-propanediol ; l'éthoxyacrylate de 2-méthyl-1,3-propanediol ; le diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentane-1,5-diol ; le diacrylate de cyclohexane-1,4-diméthanol alcoxylé ; le diacrylate d'hexane-1,3-diol alcoxylé ; le diacrylate de cyclohexane-1,4-diméthanol ; le diacrylate de cyclohexane-1,4-diméthanol éthoxylé ; le diacrylate de diéthylène-glycol ; le diacrylate de dioxane-1,4-diol ; l'hexaacrylate de dipentaérythritol éthoxylé ; le triacrylate de glycérol éthoxylé ; le diacrylate de néopentylglycol éthoxylé ; le diacrylate d'hydroxypivalate d'hydroxypivalyle ; le diacrylate de néopentylglycol ; le diacrylate de poly(tétraméthylène-glycol) ; le diacrylate de polypropylène-glycol 400 ; le diacrylate de polypropylène-glycol 700 ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé propoxylé (6) ; le diacrylate d'éthylène-glycol propoxylé ; le tétraacrylate de pentaérythritol propoxylé (5) ; et le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé.

- [0100] De préférence, le monomère (méth)acrylique (M2) est choisi parmi le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le diacrylate de néopentylglycol, le diméthacrylate de néopentylglycol, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de 1,3-butylène-glycol, le diméthacrylate de 1,3-butylène-glycol, le diméthacrylate de triéthylène-glycol et le diacrylate de triéthylène-glycol ou des mélanges de ceux-ci.
- [0101] Le monomère (M2) peut être présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,01 et 15 phr en poids, préférablement est présent entre 0,1 et 10 phr pour 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide, plus préférablement entre 0,1 et 9 phr, encore plus préférablement entre 0,1 et 8,5 phr et avantageusement entre 0,1 et 8 phr.
- [0102] Les au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) du composé (C1) sont de préférence des doubles liaisons carbonées.
- [0103] Les au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) du composé (C1) sont plus préférablement des groupes carbonyle à insaturation α,β .
- [0104] Les au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) du composé (C1) peuvent être choisis parmi un groupe acrylate, un groupe méthacrylate ou un produit de condensation comprenant de l'acide maléique ou de l'acide itaconique ou de l'acide

fumarique.

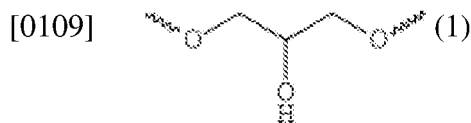
[0105] Préférentiellement, le composé (C1) est un ester vinylique ou un polyester insaturé.

[0106] Dans un premier mode de réalisation plus préféré, le composé (C1) est un ester vinylique. L'ester vinylique est d'ordinaire un produit réactionnel pouvant être obtenu par réaction d'un polyépoxyde (tel qu'une résine époxy) avec un acide monocarboxylique contenant une double liaison à insaturation éthylénique tel que l'acide (méth)acrylique par exemple, il a le même squelette que le polyépoxyde dans une chaîne principale de celui-ci et il est durcissable en raison de la présence de doubles liaisons insaturées dans une molécule de celui-ci. Le squelette peut être un ou plusieurs types de squelettes choisis dans le groupe constitué par les squelettes de types bisphénol A, bisphénol F, phénol novolaque, crésol novolaque, bisphénol A hydrogéné, bisphénol F hydrogéné, ester aliphatique, éther aliphatique et ester aromatique.

[0107] Dans un deuxième mode de réalisation plus préféré, le composé (C1) est un polyester insaturé. Le polyester insaturé est un produit de réaction d'au moins un acide organique dibasique ou de son anhydride et d'au moins un alcool polyhydrique.

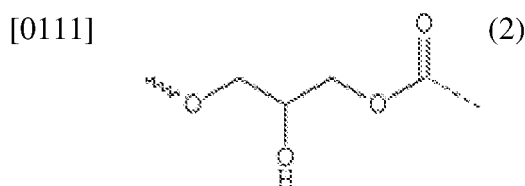
[0108] Dans un mode de réalisation de premier mode de réalisation plus préféré, le composé (C1) comprend la structure suivante (1) :

[Formule chimique 1]



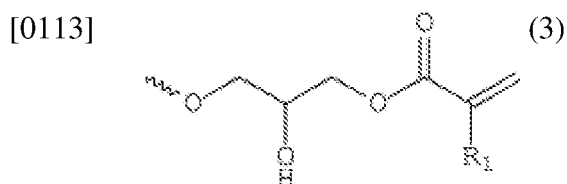
[0110] Dans un autre mode de réalisation de premier mode de réalisation plus préféré, le composé (C1) comprend la structure suivante (2) :

[Formule chimique 2]



[0112] Dans encore un autre mode de réalisation de premier mode de réalisation plus préféré, le composé (C1) comprend la structure suivante (3) :

[Formule chimique 3]

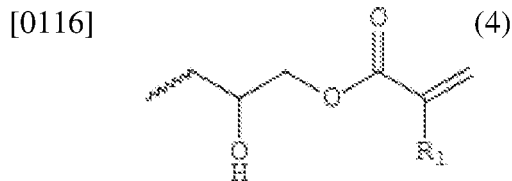


[0114] R₁ étant H ou CH₃.

[0115] Dans encore un autre mode de réalisation de premier mode de réalisation plus

préfééré, le composé (C1) comprend la structure suivante (4) :

[Formule chimique 4]



[0117] R₁ étant H ou CH₃.

[0118] Les structures (1) à (4) peuvent être présentes dans le composé (C1) également deux fois ou plus.

[0119] Plus préféérablement, le composé (C1) comprend au moins deux fois l'une quelconque parmi les structures (1) à (4).

[0120] **En ce qui concerne l'initiateur (INI)** pour démarrer la polymérisation des monomères (méth)acryliques (M1) et éventuellement (M2), il est choisi parmi un initiateur radicalaire.

[0121] De préférence, l'initiateur (INI) est activé par de la chaleur.

[0122] Les initiateurs radicalaires (INI) peuvent être choisis parmi des composés comprenant un groupe peroxy ou des composés comprenant un groupe azoïque et de préférence parmi des composés comprenant un groupe peroxy.

[0123] De préférence, le composé comprenant un groupe peroxy comprend de 2 à 30 atomes de carbone.

[0124] De préférence, le composé comprenant un groupe peroxy est choisi parmi des peroxydes de diacycle, des peroxyesters, des peroxydicarbonates, des peroxydes de dialkyle, des peroxyacétals, un hydroperoxyde ou un peroxyacétal.

[0125] L'initiateur (INI) est choisi parmi le peroxyde de diisobutyryle, le peroxyneodécanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxyneodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxyneohéptanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di-*n*-propyle, le peroxyneodécanoate de *tert*-amyle, le peroxydicarbonate de di-*sec*-butyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di(4-*tert*-butylcyclohexyle), le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxyneodécanoate de *tert*-amyle, le peroxyneodécanoate de *tert*-butyle, le peroxydicarbonate de di-*n*-butyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de di-myristyle, le peroxy-pivalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxyneohéptanoate de *tert*-butyle, le peroxy-pivalate de *tert*-amyle, le peroxy-pivalate de *tert*-butyle, le peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de didécanoyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoyle)peroxyhexane, le peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de *tert*-amyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de *tert*-butyle, le peroxydiéthylacétate de *tert*-butyle, le peroxyisobutyrate de *tert*-butyle, le 1,1-di(*tert*-

butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1-di(*tert*-amylperoxy)cyclohexane, le 1,1-di(*tert*-butylperoxy)cyclohexane, le peroxy-2-éthylhexylcarbonate de *tert*-amyle, le peroxyacétate de *tert*-amyle, le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de *tert*-butyle, le 2,2-di(*tert*-butylperoxy)butane, le peroxyisopropylcarbonate de *tert*-butyle, le peroxy-2-éthylhexylcarbonate de *tert*-butyle, le peroxybenzoate de *tert*-amyle, le peroxyacétate de *tert*-butyle, le 4,4-di(*tert*-butylperoxy)valérate de butyle, le peroxybenzoate de *tert*-butyle, le peroxyde de di-*tert*-amyle, le peroxyde de dicumyle, le di(2-*tert*-butylperoxyisopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)hexane, le peroxyde de *tert*-butyle et de cumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)hexyne-3, le peroxyde de di-*tert*-butyle, le 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane, le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), le 2,2'-azodi(2-méthylbutyronitrile), l'azobisisobutyramide, le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), le 1,1'-azodi(hexahydrobenzonitrile) ou l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque).

[0126] Préférentiellement, l'initiateur (INI) est choisi parmi le peroxyde de diisobutyryle, le peroxyneodécanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxyneodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxyneohéptanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di-*n*-propyle, le peroxyneodécanoate de *tert*-amyle, le peroxydicarbonate de di-*sec*-butyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di(4-*tert*-butylcyclohexyle), le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle), le peroxyneodécanoate de *tert*-amyle, le peroxyneodécanoate de *tert*-butyle, le peroxydicarbonate de di-*n*-butyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de di-myristyle, le peroxyphthalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxyneohéptanoate de *tert*-butyle, le peroxyphthalate de *tert*-amyle, le peroxyphthalate de *tert*-butyle, le peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de didécanoyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)hexane, le peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de *tert*-amyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de *tert*-butyle, le peroxydiéthylacétate de *tert*-butyle, le peroxyisobutyrate de *tert*-butyle, le 1,1-di(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1-di(*tert*-amylperoxy)cyclohexane, le 1,1-di(*tert*-butylperoxy)cyclohexane, le peroxy-2-éthylhexylcarbonate de *tert*-amyle, le peroxyacétate de *tert*-amyle, le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de *tert*-butyle, le 2,2-di(*tert*-butylperoxy)butane, le peroxyisopropylcarbonate de *tert*-butyle, le peroxy-2-éthylhexylcarbonate de *tert*-butyle, le peroxybenzoate de *tert*-amyle, le peroxyacétate de *tert*-butyle, le 4,4-di(*tert*-butylperoxy)valérate de butyle, le peroxybenzoate de *tert*-butyle, le peroxyde de di-*tert*-amyle, le peroxyde de dicumyle, le di(2-*tert*-butylperoxyisopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)hexane, le peroxyde de *tert*-butyle et de cumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(*tert*-bu-

tylperoxy)hexyne-3, le peroxyde de di-*tert*-butyle, le 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane et des mélanges correspondants.

- [0127] **En ce qui concerne le substrat fibreux**, on peut mentionner plusieurs fibres, des mèches unidirectionnelles ou un mat de filaments continus, des tissus, des feutres ou des non-tissés qui peuvent être sous la forme de bandes, nappes, tresses, mèches ou pièces. Le matériau fibreux peut avoir différentes formes et dimensions, à savoir unidimensionnelles, 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.
- [0128] La forme unidimensionnelle correspond à des fibres longues linéaires. Les fibres peuvent être discontinues ou continues. Les fibres peuvent être agencées de façon aléatoire ou parallèles les unes aux autres, sous la forme d'un filament continu. Une fibre est définie par son rapport aspect, 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 aspect d'au moins 1000, de préférence d'au moins 1500, plus préférablement d'au moins 2000, avantageusement d'au moins 3000 et plus avantageusement d'au moins 5000, encore plus avantageusement d'au moins 6000, encore plus avantageusement d'au moins 7500 et de manière préférée entre toutes d'au moins 10 000.
- [0129] La forme bidimensionnelle correspond à des mats fibreux ou des renforcements ou des faisceaux de fibres non-tissés ou tissés, qui peuvent également être tressés. Même si la forme bidimensionnelle a une certaine épaisseur et, par conséquent, en principe une troisième dimension, elle est considérée comme étant bidimensionnelle selon la présente invention.
- [0130] La forme tridimensionnelle correspond par exemple à des mats fibreux ou des renforcements non tissés ou des faisceaux de fibres empilés ou pliés ou des mélanges de ceux-ci, un assemblage de la forme bidimensionnelle dans la troisième dimension.
- [0131] Les origines du matériau fibreux peuvent être naturelles ou synthétiques. En tant que matériau naturel, on peut mentionner des fibres végétales, des fibres de bois, des fibres animales ou des fibres minérales.
- [0132] 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 poils.
- [0133] En tant que matériau synthétique, on peut mentionner des fibres polymères choisies parmi des fibres de polymères thermodurcissables, des polymères thermoplastiques ou des mélanges de ceux-ci.
- [0134] Les fibres polymères peuvent être constituées de polyamide (aliphatique ou aromatique), polyester, alcool polyvinylique, polyoléfines, polyuréthanes, polychlorure

de vinyle, polyéthylène, polyesters insaturés, résines époxy et esters vinyliques.

- [0135] Les fibres minérales peuvent également être choisies parmi des fibres de verre, en particulier de type E, R ou S2, des fibres de basalte, des fibres de bore et des fibres de silice.
- [0136] Le substrat fibreux de la présente invention est choisi parmi des fibres végétales, des fibres de bois, des fibres animales, des fibres minérales, des fibres polymères synthétiques, des fibres de verre et des fibres de carbone, et les mélanges de ceux-ci.
- [0137] De préférence, le substrat fibreux est choisi parmi des fibres minérales. Plus préférablement, le substrat fibreux est choisi parmi des fibres de verre ou des fibres de carbone.
- [0138] Les fibres du substrat fibreux ont un diamètre compris entre 0,005 μm et 100 μm , de préférence entre 1 μm et 50 μm , plus préférablement entre 5 μm et 30 μm et avantageusement entre 10 μm et 25 μm .
- [0139] De préférence, les fibres du substrat fibreux de la présente invention sont choisies parmi des fibres continues (ce qui signifie que le rapport aspect ne s'applique pas nécessairement comme pour les fibres longues) pour la forme unidimensionnelle, ou pour les fibres longues ou continues pour la forme bi- ou tridimensionnelle du substrat fibreux.
- [0140] La présente invention concerne, selon le troisième aspect, un procédé pour la préparation d'une composition (méth)acrylique MC1. Le procédé comprend l'étape de fourniture des composants a) et b).
- [0141] Dans une variation du procédé, le composé (C1) du composant c) peut également être généré *in situ*, en fournissant des composés spécifiques qui réagissent et génèrent le composé (C1). À titre d'exemple, un composé de type di-époxy est mélangé avec un acide (méth)acrylique.
- [0142] La présente invention se rapporte de plus à un procédé pour la préparation d'un composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- i) imprégnation de fibres ou d'un substrat fibreux avec la composition (méth)acrylique MC1 comprenant :
 - a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant
 - a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1),
 - a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique et
 - b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;
 - c) entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du

monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ;
 ii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1, qui a imprégné les fibres ou le substrat fibreux.

- [0143] Les composants a) à c) dans le procédé pour la préparation d'un composite polymérique sont les mêmes que ceux définis ci-dessus et leurs proportions en poids respectives. Les plages préférées et les caractéristiques préférées de chaque composé peuvent varier en une quelconque combinaison.
- [0144] Le rapport en poids des fibres ou du substrat fibreux sur la composition (méth)acrylique MC1 peut être entre 1 : 10 et 10 : 1. Préférentiellement, ce rapport est entre 1 : 10 et 9 : 1.
- [0145] L'étape de polymérisation a lieu à une température d'ordinaire au-dessous de 160 °C, de préférence au-dessous de 150 °C et plus préférentiellement encore au-dessous de 140 °C.
- [0146] De préférence, l'étape de polymérisation a lieu à une température comprise entre 40 °C et 160 °C, de préférence entre 80 °C et 140 °C, plus préférentiellement encore entre 100 °C et 130 °C.
- [0147] La composition polymérique PC1 est préférentiellement un composite polymérique (méth)acrylique, ce qui signifie qu'au moins 50 % en poids de la matrice polymérique du composite est un polymère (méth)acrylique.
- [0148] Plus préférentiellement, au moins 75 % en poids de la matrice polymérique du composite est un polymère (méth)acrylique ou un mélange de polymères (méth)acryliques.
- [0149] Le ou les polymères (méth)acryliques de la matrice polymérique du composite sont un polymère comprenant au moins 50 % en poids de motifs monomériques dans ledit ou lesdits polymères (méth)acryliques provenant de monomères (méth)acryliques, préférentiellement au moins 60 % en poids, plus préférentiellement au moins 70 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 75 % en poids.
- [0150] Le composite polymérique PC1 est de préférence un composite polymérique renforcé par des fibres.
- [0151] La présente invention se rapporte en outre à un procédé pour la fabrication de pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, à partir de la composition (méth)acrylique MC1. Le procédé pour la fabrication de pièces en composite polymérique comprend le procédé pour la préparation du composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1.
- [0152] **En ce qui concerne le procédé pour la fabrication** de pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ou le procédé pour la préparation du composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, divers procédés pourraient être utilisés pour la préparation de

ces pièces. On peut mentionner l'infusion de résine assistée par vide (VARI), l'extrusion par étirage, le moulage au sac sous vide, le moulage au sac sous pression, le moulage en autoclave, le moulage par transfert de résine (RTM) et ses variantes (HP-RTM, C-RTM, I-RTM), le moulage par injection et réaction (RIM), le moulage par injection et réaction renforcée (R-RIM) et ses variantes, le moulage à la presse, le moulage par compression, le moulage par compression liquide (LCM) ou le moulage de préimprégné en feuille (SMC) ou le moulage de préimprégné en vrac (BMC). Sans entrer trop dans les détails, tous ces procédés sont connus pour quelqu'un du domaine de la préparation de composites.

- [0153] Un premier procédé de fabrication préféré pour la fabrication de pièces en composite ou le procédé pour la préparation du composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1 sont des procédés selon lesquels la composition liquide est transférée vers le substrat fibreux par imprégnation du substrat fibreux dans un moule. Les procédés nécessitant un moule sont répertoriés ci-dessus et comprennent le mot moulage.
- [0154] Un deuxième procédé de fabrication préféré pour la fabrication de pièces en composite ou le procédé pour la préparation du composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1 sont des procédés selon lesquels la composition liquide est utilisée dans un procédé d'extrusion par étirage. Les fibres sont guidées à travers un bain de résine comprenant la composition selon l'invention. Les fibres en tant que substrat fibreux sont, par exemple, sous la forme d'un stratifil unidirectionnel ou d'un mat de filaments continus. Après imprégnation dans le bain de résine, les fibres mouillées sont tirées à travers une filière chauffée, dans laquelle la polymérisation se produit.
- [0155] Un troisième procédé de fabrication préféré ou le procédé pour la préparation du composite polymérique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1 est l'infusion de résine assistée par vide (VARI).
- [0156] Le procédé pour la fabrication de pièces en composite, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ou le procédé pour la préparation du composite polymérique (méth)acrylique PC1 à partir d'une composition (méth)acrylique MC1 peuvent en outre comprendre l'étape de postformage ou de transformation. Le postformage comprend le cintrage ainsi que le changement de la forme de la pièce composite.
- [0157] Le procédé pour la fabrication de pièces en composite, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, peut comprendre en outre l'étape de soudage ou collage ou laminage.
- [0158] Les pièces en composite thermoplastique obtenues à partir des procédés ou de la méthode selon l'invention peuvent être postformées après polymérisation de la com-

position liquide de l'invention. Le formage comprend le cintrage ainsi que le changement de la forme du composite.

[0159] Les pièces en thermoplastique ou les pièces en composite fabriquées obtenues après polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 de l'invention et/ou par les procédés selon l'invention peuvent être soudées, collées ou stratifiées.

[0160] La présente invention se rapporte de plus à un procédé pour la transformation du composite polymérique PC1 ou des pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ledit procédé comprenant les étapes de :

- i) fourniture d'un composite polymérique PC1 ou d'une pièce
- ii) chauffage du composite polymérique PC1 ou de la pièce
- iii) transformation du composite polymérique PC1 ou de la pièce.

[0161] Par transformer, on entend que le composite polymérique PC1 change sa forme pendant l'étape de transformation. Après l'étape de transformation, la forme du composite polymérique PC1 est différente de celle du composite polymérique PC1 fourni avant l'étape de chauffage.

[0162] La transformation peut par exemple être une torsion, un cintrage, un courbage ou un pliage.

[0163] La température de l'étape de chauffage est d'au moins 120 °C, préférablement de 140 °C et plus préférablement d'au moins 160 °C.

[0164] La température de l'étape de chauffage est d'au plus 230 °C et de préférence d'au plus 200 °C.

[0165] Préférablement, la température de l'étape de chauffage est comprise entre 160 °C et 200 °C et avantageusement entre 160 °C et 180 °C.

[0166] Dans un mode de réalisation pour exemple du procédé pour la transformation d'un composite polymérique PC1 ou des pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ledit procédé comprend les étapes de :

- i) fourniture d'un composite polymérique PC1 sous forme d'une barre d'armature FRP ;
- ii) chauffage de la barre d'armature FRP,
- iii) cintrage de la barre d'armature FRP.

[0167] Entre l'étape ii) et l'étape iii), l'étape de torsion peut également être incluse.

[0168] Le cintrage peut par exemple être réalisé selon le procédé et avec le dispositif tels que divulgués dans le document WO2021/008896.

[0169] En ce qui concerne l'utilisation des pièces mécaniques constituées de matériau composite fabriquées ainsi, on peut mentionner des applications automobiles, des applications de transport telles que des bus ou des camions, des applications dans le domaine nautique, des applications ferroviaires, le sport, des applications aéro-

nautiques et aérospatiales, des applications photovoltaïques, des applications informatiques, des applications dans le domaine de la construction et du bâtiment, des applications dans le domaine des télécommunications et des applications dans le domaine de l'énergie éolienne.

- [0170] La pièce mécanique en matériau composite est, en particulier, une pièce de véhicule automobile, une pièce de bateau, une pièce de bus, une pièce de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce de navire spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, un matériau de construction ou de bâtiment, par exemple, des barres d'armature composites, des goujons et des cadres pour le génie civil et la construction en hauteur, une pièce d'éolienne, par exemple une semelle de longeron de poutre de pale d'éolienne, une pièce de meuble, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone cellulaire, une pièce d'ordinateur ou de téléviseur, une pièce d'imprimante ou de photocopieur.
- [0171] Dans un premier mode de réalisation préféré, la pièce mécanique constituée de matériau composite est, en particulier, un matériau pour construction ou bâtiment, par exemple des barres d'armature, goujons et cadres composites pour le génie civil et la construction en hauteur.
- [0172] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, la pièce mécanique constituée de matériau composite est, en particulier, une pièce d'éolienne, par exemple une semelle de longeron de poutre de pale d'éolienne.
- [0173] Dans un mode de réalisation spécifique, la pièce en composite fabriquée est une barre d'armature FRP pouvant être cintrée. La barre d'armature FRP est utilisée dans du béton.
- [0174] La présente invention concerne de plus un béton renforcé comprenant en tant qu'élément de renforcement une barre composite fabriquée selon le procédé pour la préparation d'une composition de composite polymérique (méth)acrylique PC1, ladite barre composite comprenant en tant que matrice polymérique la composition (méth)acrylique polymérisée MC1.

[Procédés]

- [0175] La résistance alcaline est évaluée selon la norme ASTM D7705/D7705M-12 (réapprouvée en 2019) méthode d'essai normalisée pour la résistance alcaline de barres composites à matrice de polymère renforcé par des fibres (FRP) utilisées dans la construction en béton.
- [0176] Les barres composites à matrice de polymère renforcé par des fibres (FRP) sont chauffées jusqu'à 170 °C et ensuite cintrées selon le procédé et avec le dispositif tels que divulgués dans le document WO2021/008896.

Exemples

- [0177] Un sirop (méth)acrylique liquide S0 est préparé par dissolution de 25 parties en poids du PMMA (BS520 un copolymère de MMA comprenant de l'acrylate d'éthyle en tant que comonomère) dans 75 parties en poids de méthacrylate de méthyle, qui est stabilisé avec du MEHQ (éther monométhyle d'hydroquinone). Le sirop S0 est utilisé pour préparer la composition des exemples de l'invention par ajout de composés additionnels. Le sirop S0 a une viscosité dynamique de nnn mPa*s à 25 °C.
- [0178] Exemple comparatif 1 : Un sirop S2 est préparé à partir de sirop S0 par ajout de 2 parties en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol aux 100 parties en poids du sirop S0.
- [0179] Exemple 1. Un sirop S1 est préparé à partir de sirop S0 par ajout de 10 parties de diméthacrylate époxy de bisphénol A (CN159 de SARTOMER), 7,44 parties de styrène et 0,23 partie d'acide méthacrylique aux 100 parties en poids du sirop S0.
- [0180] Chacun des sirops S1 à S2 respectifs est mélangé avec 1 phr d'initiateur peroxydicarbonate de di(4-*tert*-butylcyclohexyle) (P16 - Perkadox® 16 provenant de la société Akzo Nobel), 1 phr de Luperox LP et 1 phr de Trigonox 21S (de AKZO) par rapport à la partie de sirop, qui sont ajoutés comme initiateurs de polymérisation. Les compositions respectives sont mélangées afin d'obtenir une composition homogène. Les compositions respectives sont mises sous vide pour dégazage à 21 °C.
- [0181] Les sirops sont utilisés dans un procédé d'extrusion par étirage pour préparer des barres d'armature FRP droites dotées d'un diamètre de 13 mm. La polymérisation a lieu à une température entre 100 ° et 130 °C et la matrice d'extrusion par étirage possède une longueur de 1 m.
- [0182] Exemple comparatif 2 : Une barre d'armature FRP à base d'ester de vinyle de la société Schöck est utilisée : Schöck Combar® droite dotée d'un diamètre d'âme de 12 mm.
- [0183] La résistance alcaline et la possibilité de cintrage de la barre d'armature FRP obtenue est testée.

[0184] Tableau 1 Résultats

[Tableaux1]

	Résistance alcaline	Cintrage
	ASTM D7705/D7705M Procédé A	
Exemple comparatif 1	Non	Oui
Exemple 1	Oui	Oui
Exemple comparatif 2	Oui	Pas possible

[0185] L'échantillon de barre d'armature selon l'invention est bien meilleur car il présente

une résistance alcaline et peut être centré.

Revendications

- [Revendication 1] Composition (méth)acrylique MC1 comprenant,
 a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant
 a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère
 (méth)acrylique (P1),
 a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère
 (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique, et
 b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un
 composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1)
 et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;
 c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (Ini) pour
 démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des
 groupes polymérisables (PG1) et (PG2).
- [Revendication 2] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1, caractérisée
 en ce que les deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) du composé
 (C1) sont des doubles liaisons carbonées.
- [Revendication 3] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1, caractérisée
 en ce que les deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) du composé
 (C1) sont des groupes carbonyle α,β -insaturés.
- [Revendication 4] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1 ou 2, ca-
 ractérisée en ce que les deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) du
 composé (C1) sont choisis parmi un groupe acrylate, un groupe mé-
 thacrylate et un produit de condensation comprenant de l'acide maléique
 ou de l'acide itaconique ou de l'acide fumarique.
- [Revendication 5] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des reven-
 dications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé (C1) est un ester
 vinylique ou un polyester insaturé.
- [Revendication 6] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des reven-
 dications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé (C1) est un ester
 vinylique.
- [Revendication 7] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des reven-
 dications 1 à 6, caractérisée en ce que le monomère (méth)acrylique
 (M1) est choisi parmi des monomères acryliques alkyliques ou des
 monomères méthacryliques alkyliques et des mélanges correspondants,
 le groupe alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone linéaires,
 ramifiés ou cycliques, le groupe alkyle contenant préférentiellement de 1 à
 12 atomes de carbone linéaires, ramifiés ou cycliques.

- [Revendication 8] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le monomère (méth)acrylique (M1) est au moins 50 % en poids, préférablement au moins 60 % en poids de méthacrylate de méthyle.
- [Revendication 9] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la composition (méth)acrylique MC1 comprend entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (Ini) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2).
- [Revendication 10] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini) est choisi parmi un composé comprenant un groupe peroxy.
- [Revendication 11] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé comprenant un groupe peroxy est choisi parmi des peroxydes de diacycle, des peroxyesters, des peroxydicarbonates, des peroxydes de dialkyle, des peroxyacétals, un hydroperoxyde et un peroxyacétal.
- [Revendication 12] Composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le sirop (méth)acrylique liquide comprend
a1) entre 10 % en poids et 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1), et
a2) entre 70 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique.
- [Revendication 13] Procédé pour la préparation de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
i) fourniture des composants suivants
a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant
a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1) et
a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique ;
b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;
c) éventuellement entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des

- groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ; et
 ii) mélange des composants a) à b ou a) à c).
- [Revendication 14] Procédé pour la préparation de la composition (méth)acrylique MC1 selon les revendications 1 à 12, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- i) fourniture des composants suivants
 a) 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant
 a1) entre 10 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1) et
 a2) entre 50 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique (M1) comprenant une seule fonction (méth)acrylique ;
 b) entre 0,01 et 30 phr en poids d'un composant (LC1) comprenant un composé (C1) comportant au moins deux groupes polymérisables (PG1) et (PG2) et au moins deux groupes hydroxyle ;
 c) entre 0,1 phr et 5 phr d'un initiateur (INI) pour démarrer la polymérisation du monomère (méth)acrylique (M1) et des groupes polymérisables (PG1) et (PG2) ; et
 ii) mélange des composants a) à c).
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le composant a) possède le rapport suivant
 a1) entre 10 % en poids et 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique (P1), et
 a2) entre 70 % en poids et 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le composant (LC1) représente entre 1 et 20 phr de la composition (méth)acrylique MC1.
- [Revendication 17] Procédé pour la préparation d'une composition polymérique (méth)acrylique ou pour la préparation d'un composite polymérique (méth)acrylique PC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- i) fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 ;
 ii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.
- [Revendication 18] Procédé pour la préparation d'un composite polymérique PC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- i) imprégnation de fibres ou d'un substrat fibreux avec la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12

- ou préparée par un procédé selon les revendications 13 ou 16 ;
- ii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 qui a imprégné les fibres ou le substrat fibreux.
- [Revendication 19] Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation a lieu à une température comprise entre 80 °C et 140 °C.
- [Revendication 20] Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation a lieu à une température comprise entre 100 °C et 130 °C.
- [Revendication 21] Procédé pour la transformation d'un composite polymérique PC1 ou de pièces en composite polymérique, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, ledit procédé comprenant les étapes de :
- i) fourniture d'un composite polymérique PC1 ou d'une pièce formés à partir de la polymérisation d'une composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou préparé par un procédé selon les revendications 13 à 20 ;
- ii) chauffage du composite polymérique PC1 ou de la pièce
- iii) transformation du composite polymérique PC1 ou de la pièce.
- [Revendication 22] Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la température de l'étape de chauffage est d'au moins 120 °C et préférablement d'au moins 140 °C.
- [Revendication 23] Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la transformation est une torsion, un cintrage, un courbage ou un pliage.
- [Revendication 24] Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le composite polymérique PC1 est sous la forme d'une barre d'armature FRP.
- [Revendication 25] Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes de :
- i) fourniture d'un composite polymérique PC1 sous la forme d'une barre d'armature FRP
- ii) chauffage de la barre d'armature FRP
- iii) cintrage de la barre d'armature FRP.
- [Revendication 26] Procédé pour la préparation d'une barre d'armature FRP, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- i) fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 20,
- ii) imprégnation de fibres ou d'un substrat fibreux avec la composition (méth)acrylique MC1
- iii) polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 qui a

imprégné les fibres ou le substrat fibreux.

- [Revendication 27] Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le procédé est effectué par extrusion par étirage.
- [Revendication 28] Utilisation de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, pour l'imprégnation de fibres ou d'un substrat fibreux.
- [Revendication 29] Utilisation de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, pour la préparation d'une barre d'armature FRP.
- [Revendication 30] Utilisation d'une barre d'armature FRP préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 26 et 27 dans du béton.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2020/079015 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
23 avril 2020 (2020-04-23)

WO 2020/078991 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
23 avril 2020 (2020-04-23)

US 2018/305551 A1 (NAKAMURA YASUTAKA [JP]
ET AL) 25 octobre 2018 (2018-10-25)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT