(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 078 537***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **18 51893**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 F 265/06*** *(2018.01), B 29 C 70/06, C 08 F 2/38, C 08 F 2/46, C 08 J 5/24, C 08 L 33/12, D 06 M 15/263*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

# (54) COMPOSITION DE PRECURSEUR POUR COMPOSITES THERMOPLASTIQUES ACRYLIQUES ET SES PROCEDES DE PREPARATION ET UTILISATION.

(22) **Date de dépôt :** 05.03.18.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 06.09.19 Bulletin 19/36.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 01.01.21 Bulletin 20/53.

(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 Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GERARD PIERRE.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE Société anonyme.

FR 3 078 537 - B1

# Composition de précurseur pour composites thermoplastiques acryliques et ses procédé de préparation et utilisation

**[Domaine de l'invention]**

**[001]** La présente invention concerne une composition de précurseur pour des composites thermoplastiques (méth)acryliques, son procédé de préparation et son utilisation.

**[002]** En particulier, elle concerne une composition semi-fabriquée comprenant un polymère (méth)acrylique, un monomère, un matériau fibreux et au moins un initiateur.

**[003]** La présente invention concerne en outre un procédé de préparation d'une composition comprenant un polymère (méth)acrylique, un monomère, un matériau fibreux et au moins deux initiateurs.

**[004]** La présente invention concerne en outre un procédé de préparation d'une composition comprenant un polymère (méth)acrylique, un monomère, un matériau fibreux et au moins deux initiateurs.

**[Problème technique]**

**[005]** 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.

**[006]** 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. 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.

**[007]** La classe la plus importante en termes de volume à l'échelle industrielle commerciale est celle des composites à matrices organiques, dans lesquels le matériau de matrice est généralement un polymère. La matrice ou phase continue principale d'un matériau composite polymère est soit un polymère thermoplastique, soit un polymère thermodurcissable.

**[008]** 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 peut être obtenu par exemple par chauffage des chaînes polymères afin de réticuler et durcir le matériau de manière permanente. Afin de préparer le matériau composite polymère, le prépolymère est mélangé avec l'autre composant (par exemple, des billes de verre pour un composite particulier 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.

**[009]** Des exemples de prépolymères ou de matériau de matrice pour des polymères thermodurcissables sont les polyesters insaturés, les esters de vinyle, les époxy ou les phénoliques. Cette fabrication des produits semi-fabriqués conduit à des produits appelés préimprégnés.

**[010]** Un autre inconvénient d'une matrice polymère thermodurcissable est son aptitude à la réticulation. La matrice ne peut pas facilement être façonnée en d'autres formes. Une fois le polymère durci, la forme est fixée. Cela rend également difficile le recyclage du matériau composite thermodurci.

**[011]** Les polymères thermoplastiques consistent en des polymères linéaires ou ramifiés, qui ne sont pas réticulés. 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 et sur les parties mécaniques, notamment leurs 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 (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 trop 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.

**[012]** 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..

**[013]** Afin de préparer un matériau composite polymère à base de polymère thermoplastique, une résine polymère thermoplastique, couramment appelée « sirop », est utilisée pour imprégner le matériau de renfort, par exemple 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 polymères, 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.

**[014]** Ce sont les limites ou inconvénients pour la préparation d'un composite thermoplastique, en particulier en ce qui concerne les renforts fibreux.

**[015]** Afin de permettre le thermoformage et le recyclage, il est préféré d'utiliser des polymères thermoplastiques également dans des matériaux composites.

**[016]** Il existe un besoin d'une composition de précurseur thermoplastique qui peut être stockée aisément pendant un temps raisonnable, pour préparer un préimprégné et un composite thermoplastique. En outre, il existe également un besoin d'un procédé de préparation d'une composition de précurseur thermoplastique ou un préimprégné d'un composite thermoplastique.

**[017]** L'objectif de la présente invention est d'obtenir une composition de précurseur pour préparer un préimprégné pour des composites thermoplastiques.

**[018]** L'autre objectif de la présente invention est d'obtenir une composition de précurseur qui peut être transformée en préimprégné et en outre un matériau composite thermoplastique polymère ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes qui peut être transformé et modelé en une forme.

**[019]** Un autre objectif de la présente invention est d'obtenir une composition de précurseur qui peut être transformée en préimprégné et en outre un matériau composite thermoplastique polymère ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes qui peut être transformé et modelé en une forme.

**[020]** Un autre objectif supplémentaire de la présente invention est d'obtenir un procédé de préparation d'une composition de précurseur qui peut être transformée en préimprégné et en outre en matériau composite thermoplastique polymère, où le matériau fibreux est correctement et complètement mouillé, où le précurseur de matériau composite polymère peut être stocké.

**[021]** Un objectif additionnel est de produire une composition de préimprégné qui peut être transformée en matériau composite thermoplastique polymère.

**[CONTEXTE DE L'INVENTION] Art antérieur**

**[022]** Le document WO2013/056845 décrit un matériau composite par polymérisation in situ de résines (méth)acryliques thermoplastiques. Le matériau composite polymère 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 de fabrication d'un tel matériau composite et une partie ou un article mécaniques ou structurés fabriqués comprenant ce matériau composite polymère. La polymérisation utilise un initiateur radicalaire choisi parmi des peroxydes de diacyle, des peroxyesters, des peroxydes de dialkyle, des peroxyacétals ou des composés azoïques. Le document ne décrit pas une composition comprenant un mélange de deux initiateurs, dont l'un est activé par absorption de rayonnement. Le document ne décrit pas non plus la préparation d'un préimprégné.

**[023]** Le document 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 qui sont activés par la chaleur. Le document ne décrit pas une composition comprenant un mélange de deux

initiateurs, dont l'un est activé par absorption de rayonnement. Le document ne décrit pas non plus la préparation d'un préimprégné.

**[024]** The document WO2014/174098 décrit un sirop (méth)acrylique liquide, son procédé de polymérisation , son utilisation et un article moulé obtenu de celui-ci. Le sirop (méth)acrylique liquide comprend un système d'initiation pour polymérisation à basse température, ledit système d'initiation comprend au moins un accélérateur, au moins un aldéhyde organique, au moins un peracide et au moins un composé peroxy liquide. Le document ne décrit pas une composition comprenant un mélange de deux initiateurs, dont l'un est activé par absorption de rayonnement. Le document ne décrit pas non plus la préparation d'un préimprégné.

**[025]** Tous les documents de l'art antérieur ne décrivent ni la préparation d'un préimprégné, ni une composition comprenant un mélange de deux initiateurs, dont l'un est activé par absorption de rayonnement.

***[Brève description de l'invention]***

**[026]** De manière inattendue il a été découvert qu'une composition liquide LC1 adaptée pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, la préparation d'un préimprégné et d'un composite polymère, ladite composition liquide comprenant,

a) un polymère (méth)acrylique (P1),
b) un monomère (méth)acrylique (M1), et
c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),

ladite composition liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa*s et 10 000 mPa*s à 25 °C, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur, permet de produire un liquide d'imprégnation pour la préparation de préimprégnés thermoplastiques.

**[027]** De manière inattendue il a été découvert qu'une composition PRE1 adaptée pour la préparation d'un préimprégné PRE2 et d'un composite polymère, ladite composition PRE1 comprenant,

a) un polymère (méth)acrylique (P1),
b) un monomère (méth)acrylique (M1), et
c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),
d) un matériau fibreux

caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur, permet la préparation de préimprégnés thermoplastiques.

**[028]** De manière inattendue il a également été découvert qu'un procédé de préparation d'une composition PRE2 comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins un initiateurs (Ini2), comprenant les étapes suivantes

i) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2)
ii) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),

caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur, permet la préparation de préimprégnés thermoplastiques.

**[029]** De manière inattendue il a également été découvert qu'une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) peut être utilisée pour préparer une composition PRE1 comprenant

a) un polymère (méth)acrylique (P1),
b) un monomère (méth)acrylique (M1), et
c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),
d) un matériau fibreux

caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[030]** De manière inattendue il a également été découvert qu'un procédé de préparation d'une composition PRE2 comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins un initiateurs (Ini2), comprenant les étapes suivantes

i) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2)

ii) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),

iii) stockage du produit préparé dans l'étape ii)

iv) poursuite de la polymérisation en utilisant l'initiateur (Ini2),

caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur, permet la préparation de composite thermoplastique.

***[Description détaillée de l'invention]***

**[031]** Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition liquide LC1 adaptée pour l'imprégnation d'un matériau fibreux, la préparation d'un préimprégné et d'un composite polymère, ladite composition liquide LC1 comprenant,

a) un polymère (méth)acrylique (P1),

b) un monomère (méth)acrylique (M1), et

c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),

ladite composition liquide LC1 présente une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa*s et 10 000 mPa*s à 25 °C, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activée par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[032]** Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne une composition PRE1 adaptée pour la préparation d'un préimprégné PRE2 et d'un composite polymère, ladite composition comprenant,

a) un polymère (méth)acrylique (P1),

b) un monomère (méth)acrylique (M1), et

c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),

d) un matériau fibreux

caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[033]** Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition PRE2 comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins des initiateurs (Ini2), comprenant les étapes suivantes

v) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2)

vi) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),

caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[034]** Selon un quatrième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) pour préparer une composition PRE1 comprenant

a) un polymère (méth)acrylique (P1),

b) un monomère (méth)acrylique (M1), et

c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),

d) un matériau fibreux

caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[035]** Selon un cinquième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation de composite polymère à partir d'une composition PRE2 comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins des initiateurs (Ini2), comprenant les étapes suivantes

i) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère

(méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2)

ii) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),

vii) stockage du produit préparé dans l'étape ii)

viii) poursuite de la polymérisation en utilisant l'initiateur (Ini2),

caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[036]** Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne tous les types de monomères acryliques et méthacryliques.

**[037]** 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.

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

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

**[040]** 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 application de chaleur et de pression. Cela s'applique également pour des polymères thermoplastiques légèrement réticulés qui peuvent être thermoformés lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de la température de ramolissement.

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

**[042]** Le terme « préimprégné », dans le présent contexte, désigne une composition d'un substrat fibreux qui a été imprégnée avec un prépolymère durcissable, ou des réactifs liquides ou un thermoplastique et peut en outre être polymérisée.

**[043]** Le terme « prépolymère », dans le présent contexte, désigne un polymère ou un oligomère dont des molécules sont capables d'entrer, par des groupes réactifs, dans une polymérisation supplémentaire.

**[044]** Le terme « oligomère », dans le présent contexte, désigne une molécule polymère de masse moléculaire relative intermédiaire, comprenant entre 5 et 500 motifs monomères.

**[045]** Le terme « composite 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.

**[046]** 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 avec succès un grand nombre d'autres monomères dans un composé polymère.

**[047]** L'abréviation « phr » désigne des parties 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.

**[048]** 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.

**[049]** En spécifiant qu'une plage est 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.

**[050]** En spécifiant qu'une plage est 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.

**[051]** La composition liquide LC1 ou le sirop (méth)acrylique selon l'invention comprend un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1) ou un mélange de monomères (méth)acryliques (M1) et (M1+x), et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2).

**[052]** La viscosité dynamique de la composition liquide LC1 ou du sirop (méth)acrylique est dans une plage de 10 mPa*s à 10000 mPa*s, de préférence de 20 mPa*s à 7000 mPa*s et avantageusement de 20 mPa*s à 5000 mPa*s et plus avantageusement de 20 mPa*s à 2000 mPa*s et encore plus avantageusement entre 20 mPa*s et 1000 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 no newtonien, ce qui signifie qu'elle présente une fluidification sous cisaillement, la viscosité dynamique est mesurée à un taux de cisaillement de $1s^{-1}$ à 25 °C.

**[053]** La composition liquide LC1 ou le sirop (méth)acrylique selon l'invention, pour imprégner le substrat fibreux, comprend en particulier un monomère (méth)acrylique (M1) ou un mélange de monomères (méth)acryliques, un polymère (méth)acrylique (P1) et au moins deux initiateurs différents (Ini1) et (Ini2).

**[054] En ce qui concerne la composition liquide LC1 de l'invention,** celle-ci comprend un monomère (méth)acrylique (M1), un polymère (méth)acrylique (P1) et au moins deux initiateurs différents (Ini1) et (Ini2). Une fois polymérisé, le monomère (méth)acrylique (M1) est transformé en polymère (méth)acrylique (P2) comprenant les motifs monomères de monomère (méth)acrylique (M1).

**[055] En ce qui concerne le polymère (méth)acrylique (P1),** il peut être mentionné des méthacrylates de polyalkyle ou des acrylates de polyalkyle. Selon un mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique (P1) est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

**[056]** Le terme « PMMA » désigne un homopolymère ou un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou leurs mélanges.

**[057]** 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.

**[058]** Selon un autre mode de réalisation, le PMMA 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.

**[059]** Le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 70 % à 99,7 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,3 à 30 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut être copolymérisée avec le méthacrylate de méthyle.

**[060]** 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. En tant qu'exemples, il peut être mentionné l'acrylate de méthyle et le (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.

**[061]** Selon un premier mode de réalisation préféré, le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 80 % à 99,9 %, avantageusement de 90 % 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 10 % et plus avantageusement de 0,1 % à 10 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut être copolymérisée avec le méthacrylate de méthyle. De préférence, le comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, et leurs mélanges.

**[062]** La masse moléculaire moyenne en poids du polymère (méth)acrylique (P1) doit être élevée, ce qui signifie supérieure à 50 000 g/mol et de préférence supérieure à 100 000 g/mol.

**[063]** Le poids moléculaire moyen en poids peut être mesuré par chromatographie d'exclusion (SEC).

**[064]** 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 ». La valeur de viscosité dynamique du sirop (méth)acrylique liquide 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.

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

**[066] En ce qui concerne le monomère (méth)acrylique (M1)**, le monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle, les monomères acryliques d'hydroxyalkyle et les monomères méthacryliques d'hydroxyalkyle et leurs mélanges.

**[067]** De préférence, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères acryliques d'hydroxyalkyle, des monomères méthacryliques d'hydroxyalkyle, des monomères cryliques d'alkyle, des monomères méthacryliques d'alkyle et des mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques.

**[068]** 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'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, l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxyéthyle et des mélanges de ceux-ci.

**[069]** Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, du monomère (méth)acrylique (M1) est du méthacrylate de méthyle.

**[070]** Selon un premier mode de réalisation plus préféré, au moins 50 % en poids, de préférence 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 facultativement au moins un autre monomère.

**[071] En ce qui concerne le substrat fibreux**, il peut être mentionné plusieurs fibres, de 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, mêches 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.

**[072]** 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 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 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.

**[073]** La forme bidimensionnelle correspond à des mats fibreux ou des renforts 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.

**[074]** 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.

**[075]** 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.

**[076]** 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.

**[077]** En tant que matériau synthétique, il peut être mentionné des fibres polymères choisies parmi des fibres de polymères thermodurcissables, des polymères thermoplastiques ou des mélanges de ceux-ci.

**[078]** 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.

**[079]** Les fibres minérales peuvent également être choisies parmi des fibres de verre, en particulier de type E, R ou S2, des fibres de carbone, des fibres de bore ou des fibres de silice.

**[080]** 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 leurs mélanges.

**[081]** 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.

**[082]** 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.

**[083]** De préférence, les fibres du substrat fibreux de la présente invention sont choisies parmi des fibres continues (ce qui signifie que le rapport de longueur ne s'applique pas 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.

**[084] En ce qui concerne les initiateurs (INI1) et (INI2),** l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[085]** L'initiateur activé par rayonnement (INI1) est, de préférence, activé par absorption d'un rayonnement qui peut être un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge. De préférence c'est un analyse ultraviolet (UV) ou visible.

**[086]** Cela est également appelé photopolymérisation et les initiateurs correspondants sont appelés photo-initateurs.

**[087]** Le photo-initiateur est choisi parmi des photo-initiateurs radicalaires de de type I ou des photo-initiateurs radicalaires de type II ou une famille de colorants.

**[088]** Les photo-initiateurs de type I sont choisis parmi des acétophénones, des alcoxyacétophénones, des hydroxyacétophénones, des alkylaminoacétophénones, des éthers de benzoïne ou des oxydes de phosphine.

**[089]** Les photo-initiateurs de type II sont choisis parmi des benzophénones, des thioxanthones, des chinones, des esters de formiate de benzoyle, des dibenzylidènecétones ou des coumarines.

**[090]** Les photo-initiateurs de la famille de colorants tels que les triazines et leurs dérivés, les fluorones et leurs dérivés, les cyanines et leurs dérivés, les saffranines et leurs dérivés, la 4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-dihydroxy-2',4',5',7'-tétraiodo-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthén]-3-one, le pyrylium et le thiopyrylium et leurs dérivés, les thiazines et leurs dérivés, les flavines et leurs dérivés, les pyronines et leurs dérivés, les oxazines et leurs dérivés, les rhodamines et leurs dérivés.

**[091]** L'initiateur activé par la chaleur (IN2) est de préférence un initiateur radicalaire.

**[092]** L'initiateur radicalaire (Ini2) peut être choisi parmi un composé comprenant un groupe peroxy ou des composés comprenant un groupe azoïque et, de préférence, parmi un composé comprenant un groupe peroxy.

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

**[094]** De préférence, le composé comprenant un groupe peroxy est choisi parmi des peroxydes de diacyle, des peroxyesters, des

peroxydicarbonates, des peroxydes de dialkyle, des peroxyacétals, un hydroperoxyde ou un peroxycétal.

**[095]** Plus préférablement, le deuxième initiateur (Ini2) a un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure à une température d'au moins 60 °C, de préférence au moins 65 °C, plus préférablement au moins 70 °C, encore plus préférablement d'au moins 75 °C.

**[096]** Plus préférablement, le deuxième initiateur (Ini2) a un temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'au moins 1 heure à une température comprise entre 60 °C et 150 °C, de préférence entre 65 °C et 150 °C, plus préférablement entre 70 °C et 145 °C, encore plus préférablement entre 75 °C et 140 °C et encore plus préférablement entre 75 °C et 130 °C.

**[097]** L'initiateur (Ini2) est choisi parmi le peroxyde de diisobutyryle, le peroxynéodécanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxynéodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxynéoheptanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di-n-propyle, le peroxynéodécanoate 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 peroxynéodécanoate de tert-butyle, le peroxydicarbonate de di-n-butyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxypivalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxynéoheptanoate de tert-butyle, le peroxypivalate de tert-amyle, le peroxypivalate 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 di-tert-amylperoxyde, le peroxyde de dicumyle, le di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, le peroxyde de tert-butylcumyle, 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-diméthylvaleronitrile), le 1,1'-azodi(hexahydrobenzonitrile) ou l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque).

**[098]** De préférence l'initiateur (Ini2) est choisi parmi le peroxypivalate de tert-amyle, le peroxypivalate de tert-butyle, le di-(3,5,5-triméthylhexanoyl)-peroxyde, 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 di-tert-amylperoxyde, le peroxyde de dicumyle, le di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, le peroxyde de tert-butylcumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, le peroxyde de di-tert-butyle ou le 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane.

**[099]** Dans un mode de réalisation de la présente invention, il y a au moins deux initiateurs radicalaires différents (INI2). Il peut s'agir de deux initiateurs radicalaires différents qui génèrent des radicaux à des températures différentes. La différence de la

température pour un temps de demi-vie donné entre les deux initiateurs différents (Ini2) est d'au moins 5 K. Cela signifie, si, pour un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure, la température du premier (Ini2) est de 75 °C, que la température du deuxième (Ini2) pour un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure est d'au moins 80 °C.

**[0100]** **En ce qui concerne la résine liquide LC1** selon l'invention qui imprègne le matériau fibreux, celle-ci comprend un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1) ou un mélange de monomère (méth)acryliques (M1) et (M1+x), et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2).

**[0101]** La quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition liquide LC1 est d'au moins 0,1 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1). De préférence, la quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition est d'au moins 0,2 phr, plus préférablement d'au moins 0,5 phr, encore plus préférablement au moins 0,75 phr et avantageusement au moins 1 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1).

**[0102]** La quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition est d'au plus 15 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1). De préférence, la quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition est d'au plus 12 phr, plus préférablement d'au plus 10 phr, encore plus préférablement d'au plus 8 phr et avantageusement d'au plus 5 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1).

**[0103]** La quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition est comprise entre 0,1 phr et 15 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1). De préférence, la quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition est comprise entre 0,2 phr et 12 phr, plus préférablement entre 0,5 phr et 10 phr, encore plus préférablement entre 0,75 phr et 8 phr et

avantageusement au plus entre 1 phr et 5 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1)et du polymère (méth)acrylique (P1).

**[0104]** La quantité de l'initiateur (Ini1) dans la composition est comprise entre 0,1 phr et 5 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1). De préférence, la quantité de l'initiateur (Ini1) dans la composition est comprise entre 0,2 phr et 4 phr, plus préférablement entre 0,3 phr et 3 phr, et avantageusement au plus entre 0,5 phr et 2 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1).

**[0105]** Le monomère (méth)acrylique (M1) ou les monomères (méth)acryliques dans la composition liquide LC1 représentent au moins 40 % en poids, de préférence 50 % en poids, avantageusement 60 % en poids et plus avantageusement 65 % en poids du sirop (méth)acrylique liquide total.

**[0106]** Le(s) monomère(s) (méth)acrylique(s) (M1) dans la composition liquide LC1 ou sirop (méth)acrylique sont présents dans des proportions comprises entre 40 % et 90 % en poids et de préférence entre 45 % et 85 % en poids de la composition comprenant un ou plusieurs monomère(s) (méth)acrylique(s) (M1) et le polymère (méth)acrylique (P1).

**[0107]** Le(s) polymère(s) (méth)acrylique(s) (P1) dans la composition liquide LC1 ou le sirop (méth)acrylique sont présents dans une proportion d'au moins 1 % en poids, de préférence au moins 5 % et plus préférablement au moins 10 % en poids, encore plus préférablement au moins 15 %, avantageusement au moins 18 % et plus avantageusement au moins 20 % en poids de la composition comprenant un ou plusieurs monomère(s) (méth)acrylique(s) (M1) et le polymère (méth)acrylique (P1).

**[0108]** Le(s) polymère(s) (méth)acrylique(s) (P1) dans le sirop (méth)acrylique liquide LC1 sont présents dans une proportion de pas plus de 50 % en poids, de préférence pas plus de 40 % et avantageusement pas plus de 30 % en poids de la composition comprenant le(s) monomère(s) (méth)acrylique(s) (M1) et le polymère (méth)acrylique (P1).

**[0109]** Après l'imprégnation, la composition PRE1 est obtenue, celle-ci comprend un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1) ou un mélange de monomère (méth)acryliques (M1) et (M1+x), au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) et le matériau fibreux.

**[0110]** Après l'imprégnation et une polymérisation partielle, la composition PRE2 est obtenue, celle-ci comprend un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1) ou un mélange de monomère (méth)acryliques (M1) et (M1+x), de l'initiateur (Ini2) et le matériau fibreux.

**[0111]** La composition PRE2 peut être stockée. La composition PRE2 peut être stockée entre deux films.

**[0112]** **En ce qui concerne le film** selon la composition de la présente invention, celui-ci est un film polymère. De préférence, le film est constitué d'un polymère thermoplastique.

**[0113]** La composition PRE2 est un préimprégné. Les préimprégnés sont de plus en plus utilisés dans des applications à haute performance dans l'industrie des composites et également dans d'autres secteurs. Certains domaines clés dans lesquels des préimprégnés sont actuellement utilisés sont énumérés ci-dessous :

**[0114]** - intérieurs d'avions, composants aérospatiaux, planchers d'aéronef, revêtements de soute,

**[0115]** - pièces et composants d'automobile, outillage, plaques ballistiques

**[0116]** - conduit de climatisation, applications de transmission électronique,

**[0117]** - pièces résistantes aux UV, articles de sport, pièces à haute température,

**[0118]** - plaques en nid d'abeilles et en mousse, stratifiés ignifuges,

**[0119]** - composites carbone-carbone, revêtement de sol surélevé, surfaces à résistance aux chocs élevée,

**[0120]** - drones, sièges arrière, tôles de renfort.

**[0121]** En ce qui concerne le procédé de la préparation de composition liquide LC1 : tous les composants peuvent être mélangés dans un récipient afin d'obtenir la composition liquide LC1 selon l'invention.

**[0122]** Un procédé de préparation d'une composition liquide LC1 comprend les étapes suivantes :

i) préparation d'un mélange de polymère (méth)acrylique (P1) et de monomère (méth)acrylique (M1)

ii) ajout d'initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement ou l'un après l'autre au mélange préparé dans l'étape précédente

**[0123]** Un aspect de la présente invention concerne un procédé de préparation d'un composite polymère à partir d'une composition comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins un initiateur (Ini2), comprenant les étapes suivantes :

i) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2)

ii) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),

iii) stockage du produit préparé dans l'étape ii)

iv)poursuite de la polymérisation en utilisant l'initiateur (Ini2),

caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

**[0124]** Après l'étape i), la composition PRE1 est obtenue, comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1) et au moins deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) et un substrat fibreux.

**[0125] En ce qui concerne l'étape ii) de polymérisation partielle,** celle-ci est conduite par polymérisation d'une partie du monomère (méth)acrylique (M1) en utilisant l'initiateur (Ini1) qui est activé par absorption de rayonnement.

**[0126]** De préférence, la conversion du monomère (méth)acrylique (M1) dans l'étape ii) est comprise entre 30 % et 90 %, plus préférablement entre 40 % et 80 %, encore plus préférablement entre 50 % et 75 %, de manière préférée entre toutes entre 55 % et 75 % et avantageusement entre 58 % et 70 %.

**[0127]** De préférence la température de polymérisation dans l'étape ii) est comprise entre 0 °C et 40 °C, plus préférablement entre 5 °C et 35 °C, encore plus préférablement entre 10 °C et 35 °C et encore plus préférablement entre 15 °C et 30 °C.

**[0128]** Après l'étape ii), la composition PRE2 est obtenue, comprenant le polymère (méth)acrylique (P1), le monomère (méth)acrylique (M1), les initiateurs (Ini2) et le substrat fibreux. L'initiateur (INI1) a été utilisé pour polymériser partiellement le monomère (méth)acrylique (M1).

**[0129]** De préférence, la source de lumière de rayonnement pour la polymérisation dans l'étape ii) émet un rayonnement de longueur d'onde $\lambda$ (nm) dans la plage de 200 nm à 800 nm, plus préférablement dans la plage de 250 nm à 500 nm.

**[0130] En ce qui concerne l'étape iii) de stockage**, celle-ci est conduite à une température inférieure à 35 °C. De préférence, le stockage est effectué compte tenu de la température de demi-vie $T_{1/2}$ de l'initiateur (INI2). Plus préférablement, le stockage est effectué au moins 40 K au-dessous de la température de demi-vie $T_{1/2}$ de 1 heure de l'initiateur (INI2), encore plus préférablement au moins 50 K, encore plus préférablement au moins 60 K, avantageusement au moins 70 K et plus avantageusement au moins 80 K au-dessous de la température de demi-vie $T_{1/2}$ de 1 heure de l'initiateur (INI2).

**[0131] En ce qui concerne l'étape iv) de poursuite de la polymérisation**, celle-ci peut être polymérisée plus avant par les procédés suivants : thermocompression, thermocompression avec injection de polymère thermoplastique, procédé continu pour des structures creuses, compactage sous vide, compactage sous vide avec une couche de surface (méth)acrylique, moulage par transfert de résine sur la composition de l'invention et enroulement de filament.

**[0132]** Selon un premier mode de réalisation préféré du procédé de poursuite de la polymérisation de la composition PRE2 de la présente invention, celui-ci est une thermocompression.

**[0133]** Selon un deuxième mode de réalisation préféré du procédé de poursuite de la polymérisation de la composition PRE2 de la présente invention, celui-ci est un compactage sous vide.

**[0134]** Selon un troisième mode de réalisation préféré du procédé de poursuite de la polymérisation de la composition PRE2 de la présente invention, celui-ci est un enroulement de filament.

**[0135]** Le procédé de préparation de composite polymère selon les étapes i) à iv) précédemment d »écrit peut également être un enroulement de filament.

**[0136]** Le procédé de fabrication de pièces composites, mais également de pièces ou produits mécaniques ou structurés, peut comprendre en outre l'étape de postformage. Le postformage comprend le cintrage ainsi que le changement de la forme de la pièce composite.

**[0137]** Le procédé de 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.

**[0138]** Les pièces en composite thermoplastique obtenues par les procédés selon l'invention peuvent être postformées après la polymérisation de la composition liquide de l'invention. Le postformage comprend le cintrage ainsi que le changement de la forme du composite.

**[0139]** Les pièces en thermoplastique ou les pièces en composite fabriquées obtenues après polymérisation de la composition de l'invention et/ou par les procédés selon l'invention peuvent être soudées, collées ou laminées.

**[0140] En ce qui concerne l'utilisation du matériau composite polymère**, on peut mentionner des applications automobiles et de sports mécaniques telles que, par exemple, une cuve sous pression,

des applications ballistiques et de défense, des applications dans le domaine de la marine, des applications ferroviaires et de transport, des applications de sport, de loisirs et des activités récréatives, des applications dans le domaine de l'art et du divertissement, des applications aéronautiques et aérospatiales, des applications dans le domaine de la construction et du génie civil, des applications dans le domaine du pétrole et du gaz, des applications dans le domaine des industries renouvelables telles que des applications photovoltaïques et des applications dans le domaine de l'énergie éolienne.

**[0141]** En ce qui concerne l'utilisation des pièces mécaniques constituées de matériau composite fabriquées ainsi, il peut être mentionné des applications automobiles, des applications de transport telles que des bus ou des camions, des applications dans le domaine de la marine, des applications ferroviaires, le sport, des applications aéronautiques 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 télécommunication et des applications dans le domaine de l'énergie éolienne.

**[0142]** 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, 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.

**[0143]** Figures : Figure 1 : procédé de préparation d'une composition PRE2 (1) dans la forme d'une feuille de composition liquide LC1 (3) de la présente invention : un matériau fibreux (2) provenant d'un rouleau (4) est imprégné avec une composition liquide LC1 (3) provenant d'un dispositif d'alimentation (5) entre deux rouleaux (6) qui produit une composition PRE1 (10) qui est partiellement

polymérisée avec une source UV (15) afin d'obtenir un thermoplastique préimprégné.

**[Exemples]**

**[0144]** Un exemple est décrit sur la figure 1, un rouleau (4) d'un câble de carbone tow ou d'un filament de verre (2) en tant que matériau fibreux est imprégné avec la composition liquide LC1 (3). La composition liquide LC1 (3) est ajoutée à l'aide du dispositif d'alimentation (5). L'imprégnation du matériau fibreux est effectuée entre deux rouleaux (6). La composition PRE1 (10) est obtenue. Une polymérisation partielle est initiée à l'aide de lampes UV (15). La composition PRE2 (1) est obtenue. Un film thermoplastique (20) est ajouté de chaque côté de la composition PRE2 (1), le produit est découpé en feuilles (1b) à l'aide d'un dispositif de coupe (25).

**[0145]** La composition (1b) sous la forme d'une feuille est moulée par compression et un matériau thermoplastique est obtenu.

**Revendications**

1. Composition liquide LC1 adaptée pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, la préparation d'un préimprégné et d'un composite polymère, ladite composition liquide comprenant,
   a) un polymère (méth)acrylique (P1) qui est un homopolymère ou un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou leurs mélanges, qui comprend au moins 70% en poids de méthacrylate de méthyle,
   b) un monomère (méth)acrylique (M1), et
   c) deux initiateurs (Ini1) et (Ini2),
   ladite composition liquide présente une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa*s et 10 000 mPa*s à 25 °C, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est activée par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur et caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) est présent dans une proportion de pas plus de 30 % en poids de la composition comprenant le monomère (méth)acrylique (M1) et le polymère (méth)acrylique (P1).

2. Composition liquide selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité des deux initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement dans la composition est comprise entre 0,1 phr et 15 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1).

3. Composition liquide selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'absorption de rayonnement de l'initiateur (Ini1) est choisie parmi un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge.

4. Composition liquide selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini1) est choisi parmi des acétophénones, des alcoxyacétophénones, des hydroxyacétophénones, des alkylaminoacétophénones, des éthers de benzoïne ou des oxydes

de phosphine ; des benzophénones, des thioxanthones, des chinones, des esters de formiate de benzoyle, des dibenzylidènecétones ou des coumarines ; une famille de colorants tels que les triazines et leurs dérivés, les fluorones et leurs dérivés, les cyanines et leurs dérivés, les saffranines et leurs dérivés, la 4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-dihydroxy-2',4',5',7'-tétraiodo-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthén]-3-one, le pyrylium et le thiopyrylium et leurs dérivés, les thiazines et leurs dérivés, les flavines et leurs dérivés, les pyronines et leurs dérivés, les oxazines et leurs dérivés, les rhodamines et leurs dérivés.

5. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de l'initiateur (Ini1) dans la composition est comprise entre 0,1 phr et 5 phr par rapport à la somme du monomère (méth)acrylique (M1) et du polymère (méth)acrylique (P1).

6. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini2) a un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure à une température d'au moins 60 °C, de préférence au moins 65 °C, plus préférablement au moins 70 °C, encore plus préférablement d'au moins 75 °C.

7. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini2) est choisi parmi des peroxydes de diacyle, des peroxyesters, des peroxydicarbonates, des peroxydes de dialkyle, des peroxyacétals, un hydroperoxyde ou un peroxycétal.

8. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini2) est choisi parmi le peroxyde de diisobutyryle, le peroxynéodécanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxynéodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxynéoheptanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di-n-propyle, le peroxynéodécanoate 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 peroxynéodécanoate de tert-butyle, le peroxydicarbonate de di-n-butyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxypivalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxynéoheptanoate de tert-butyle, le peroxypivalate de tert-amyle, le peroxypivalate 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 di-tert-amylperoxyde, le peroxyde de dicumyle, le di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, le peroxyde de tert-butylcumyle, 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-diméthylvaleronitrile), le 1,1'-azodi(hexahydrobenzonitrile) ou l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque).

9. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'initiateur (Ini2) est choisi parmi

le peroxypivalate de tert-amyle, le peroxypivalate de tert-butyle, le di-(3,5,5-triméthylhexanoyl)-peroxyde, 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 di-tert-amylperoxyde, le peroxyde de dicumyle, le di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, le peroxyde de tert-butylcumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, le peroxyde de di-tert-butyle ou le 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane.

10. Procédé de préparation d'une composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) préparation d'un mélange de polymère (méth)acrylique (P1) et de monomère (méth)acrylique (M1)

ii) ajout d'initiateurs (Ini1) et (Ini2) conjointement ou l'un après l'autre au mélange préparé dans l'étape précédente.

11. Utilisation de la composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou préparée par le procédé selon la revendication 10, pour fabriquer un préimprégné, des pièces thermoplastiques ou fabriquer des pièces composites.

12. Utilisation de la composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou préparée par le procédé selon la revendication 10 pour imprégner des fibres ou un substrat fibreux, lesdites fibres ou ledit substrat fibreux étant constitués de fibres longues.

13. Procédé d'imprégnation pour imprégner un substrat fibreux, ledit substrat fibreux étant constitué de fibres longues et ledit procédé comprenant une étape d'imprégnation dudit substrat fibreux avec une composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

14. Composition PRE1 adaptée pour la préparation d'un préimprégné PRE2 et d'un composite polymère, ladite composition comprenant
la composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et
un matériau fibreux.

15. Procédé de préparation d'une composition préimprégné PRE2 comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins des initiateurs (Ini2), comprenant les étapes suivantes
i) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et
ii) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),
caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

16. Procédé de préparation d'un composite polymère à partir d'une composition comprenant un polymère (méth)acrylique (P1), un monomère (méth)acrylique (M1), un matériau fibreux et au moins un initiateur (Ini2), comprenant les étapes suivantes :

i) imprégnation du matériau fibreux avec une composition liquide LC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 9
ii) polymérisation partielle du produit obtenu dans l'étape i) en utilisant l'initiateur (Ini1),
iii) stockage du produit préparé dans l'étape ii)
iv) poursuite de la polymérisation en utilisant l'initiateur (Ini2),

caractérisé en ce que l'initiateur (Ini1) est activé par absorption de rayonnement et l'initiateur (Ini2) est activé par la chaleur.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 caractérisé en ce que la conversion du monomère (méth)acrylique (M1) dans l'étape ii) est comprise entre 30 % et 90 %, plus préférablement entre 40 % et 80 %, encore plus préférablement entre 50 % et 75 %, de manière préférée entre toutes entre 55 % et 75 % et avantageusement entre 58 % et 70 %.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 caractérisé en ce que la température de polymérisation dans l'étape ii) est comprise entre 0 °C et 40 °C, plus préférablement entre 5 °C et 35 °C, encore plus préférablement entre 10 °C et 35 °C, de manière préférée entre toutes entre 15 °C et 30 °C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 caractérisé en ce que la source de lumière de rayonnement pour la polymérisation dans l'étape ii) émet un rayonnement de longueur d'onde $\lambda$ (nm) dans la plage de 200 nm à 800 nm, plus préférablement dans la plage de 250 nm à 500 nm.

20. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le stockage de l'étape iii) est effectué à une température inférieure à 35 °C et, de préférence, le stockage est au moins 40 K au-dessous de la température de demi-vie $T_{1/2}$ de 1 heure de l'initiateur (INI2), encore plus préférablement au moins 50 K, encore plus préférablement au moins 60 K, avantageusement au moins 70 K et plus avantageusement au moins 80 K au-dessous de

la température de demi-vie $T_{1/2}$ de 1 heure de l'initiateur (INI2).

21. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que l'étape iv) de poursuite de la polymérisation est effectuée par un des procédés suivants : thermocompression, thermocompression avec injection de polymère thermoplastique, procédé continu pour des structures creuses, compactage sous vide, compactage sous vide avec une couche de surface (méth)acrylique, moulage par transfert de résine sur la composition de l'invention et enroulement de filament.

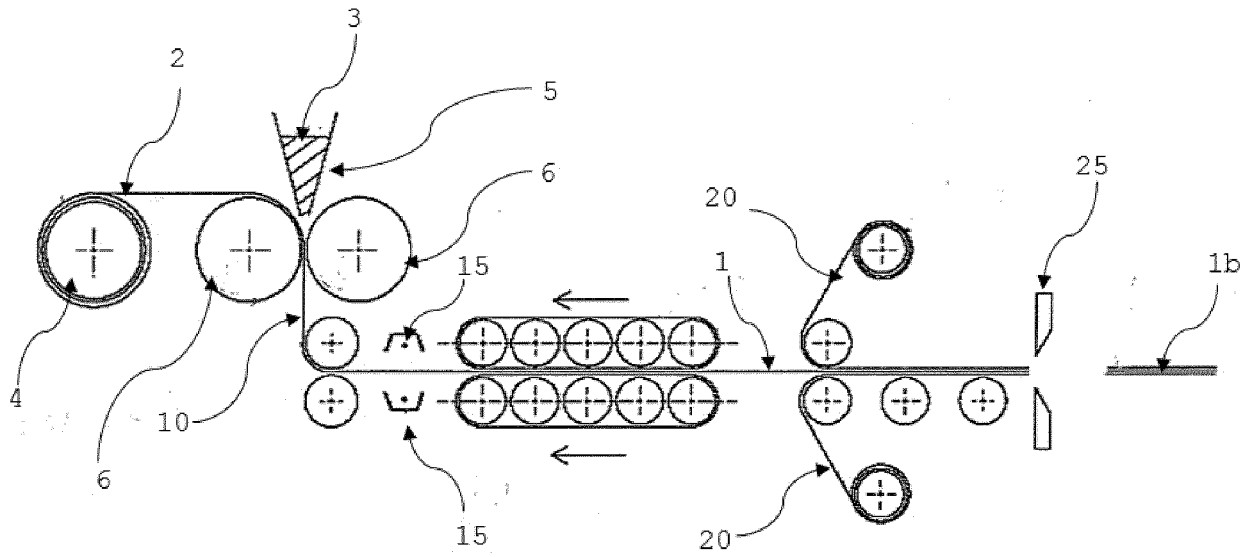
22. Matériau composite polymère obtenu par un procédé selon la revendication 16, 20 ou 21.

23. Utilisation d'un matériau composite polymère selon la revendication 22 dans des applications automobiles et de sports mécaniques telles que, par exemple, une cuve sous pression, des applications ballistiques et de défense, des applications dans le domaine de la marine, des applications ferroviaires et de transport, des applications de sport, de loisirs et des activités récréatives, des applications dans le domaine de l'art et du divertissement, des applications aéronautiques et aérospatiales, des applications dans le domaine de la construction et du génie civil, des applications dans le domaine du pétrole et du gaz, des applications dans le domaine des industries renouvelables telles que des applications photovoltaïques et des applications dans le domaine de l'énergie éolienne.

24. Pièces mécaniques constituées de matériau composite selon la revendication 22 dans des applications automobiles, des applications de transport telles que des bus ou des camions, des applications dans le domaine de la marine, des applications ferroviaires, le sport, des applications aéronautiques 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 télécommunication et des applications dans le domaine de l'énergie éolienne.

Figure 1



# 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 (nouveauté) 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

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

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] 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.

[x] 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 |
| --- |
| WO 2014/013028 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 23 janvier 2014 (2014-01-23)<br><br>DATABASE WPI Week 200931 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-H68710 XP002785495, & JP 2009 091459 A (HITACHI CHEM CO LTD) 30 avril 2009 (2009-04-30)<br><br>EP 2 471 849 A2 (LG HAUSYS LTD [KR]) 4 juillet 2012 (2012-07-04)<br><br>FR 2 403 364 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 13 avril 1979 (1979-04-13) |
| **2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL** |
| NEANT |
| **3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES** |
| NEANT |