



(51) Classification internationale des brevets :
B29C 47/06 (2006.01) *B29C 47/70* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *B29K 105/16* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/068849

(22) Date de dépôt international :
11 septembre 2013 (11.09.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1259010 26 septembre 2012 (26.09.2012) FR

(71) Déposants : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES
SA [FR/FR]; Route de Gisy, F-78140 Velizy Villacoublay
(FR). CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET
METIERS [FR/FR]; 292, rue Saint-Martin, F-75141 Paris
cedex 03 (FR).

(72) Inventeurs : DELALANDE, Stephane; 5 Che Des Hauts-
buarts, F-91310 Longpont Sur Orge (FR). FROMON-

TEIL, Didier; 24 Rue Du Muguet, F-93000 Bobigny (FR).
GUINAULT, Alain; 5 rue de Flore, F-77124 Cergy Les
Meaux (FR). SOLLOGOUB, Cyrille; 292 rue Saint-Mar-
tin, F-75141 Paris cedex 03 (FR). MIQUELARD-GAR-
NIER, Guillaume; 14B rue Edmond Roger, F-75015 Paris
(FR).

(74) Mandataire : MENES, Catherine; Peugeot Citroen Auto-
mobiles SA, Propriété Industrielle, 18 rue des Fauvelles, F-
92250 La Garenne Colombes (FR).

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING A THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIAL REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES

(54) Titre : PROCEDE D'ELABORATION D'UN MATERIAU COMPOSITE THERMOPLASTIQUE RENFORCE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

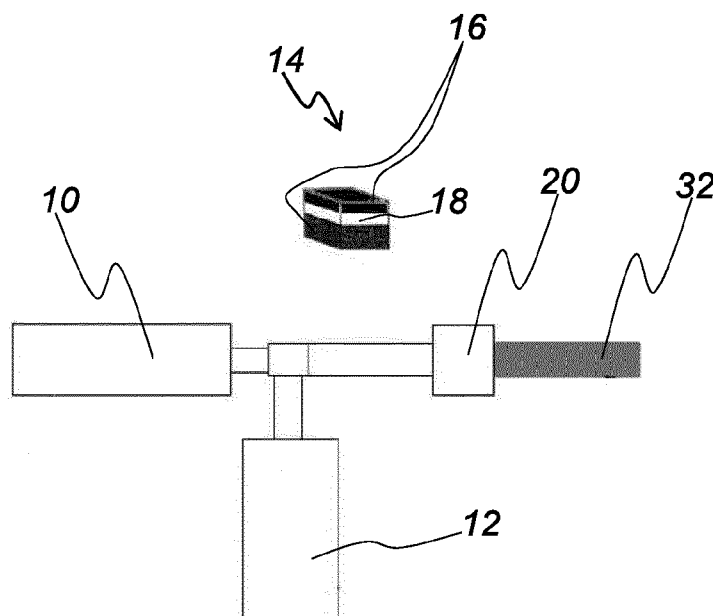


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a process for producing a thermoplastic composite material (14) reinforced with carbon nanotubes. This process comprises a step of coextrusion (10, 12) of a thermoplastic polymer and of a mixture of a matrix of the thermoplastic polymer (16) with a masterbatch comprising carbon nanotubes (18), so as to form an extrudate having layers of nanometric thickness.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'élaboration d'un matériau (14) composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone. Ce procédé comprend une étape de coextrusion (10, 12) d'un polymère thermoplastique et d'un mélange d'une matrice du polymère thermoplastique (16) avec un mélange maître comprenant des nanotubes de carbone (18), pour former un extrudat présentant des couches d'épaisseur nanométrique.



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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

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

**PROCEDE D'ELABORATION D'UN MATERIAU COMPOSITE
THERMOPLASTIQUE RENFORCE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE**

5 [0001] La présente invention revendique la priorité de la demande française 1259010 déposée le 26 septembre 2012 dont le contenu (texte, dessins et revendications) est ici incorporé par référence.

[0002] La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'un matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone et un tel
10 matériau composite.

[0003] Pour réaliser des matériaux composites thermoplastiques avec des nano-renforts tels que les nanotubes de carbone, les nano argiles, il est connu d'utiliser un procédé dit de compoundage par extrudeuse bi-vis. L'optimisation des paramètres de cette extrusion bi-vis a été étudiée en détails par le groupe de P.
15 Pötschke (voir par exemple Alig I, Pötschke P, Lellinger D, Skipa T, Pegel S, Kasaliwal GR, Villmow T, Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts, Polymer (2011), doi: 10.1016/j.polymer.2011.10.063). Il a notamment été montré qu'une énergie spécifique de mélange SME (de l'anglais « Specific Mixing Energy », exprimée en
20 kJ/kg) élevée, correspondant à un cisaillement élevé et/ou à un temps de séjour long, favorisait la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice composite.

[0004] L'ajout des nano-objets peut se faire avec ou sans agent de compatibilisation de la matrice thermoplastique, en différentes zones du fourreau de l'extrudeuse en fonction des procédés de compoundage.

25 [0005] Des exemples de tels procédés sont par exemple décrits dans EP-A-1 728 822, WO-A-2006/136715 ou EP-B-1 885 790.

[0006] Cependant, ces procédés ne permettent pas d'obtenir un renfort important du matériau (maximum de 30% d'augmentation du module de Young dans le cas de polyamide et inférieur pour les polyoléfines) tout en conservant un allongement à la rupture satisfaisant. Dans tous les cas, une chute drastique de l'allongement à la
30 rupture est observée, jusqu'à être inférieure à 50% pour des polyoléfines. Cette

chute s'explique en partie par une mauvaise dispersion des nanotubes de carbone dans le matériau thermoplastique et par un manque d'affinité avec la matrice polyoléfine.

[0007] Par ailleurs, il est connu un procédé d'extrusion microcouches utilisé pour disperser des microcharges de talc dans des applications barrière (voir par exemple JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS, 37, 8, 847-857 DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19990415)37:8<847::AID-POLB10>3.0.CO;2-3, 1999).

[0008] Enfin, un procédé similaire dit de mélange chaotique (de l'anglais « chaotic mixing ») est connu, qui est mis en œuvre sur des matrices en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou en polyuréthane (PU) thermoplastiques avec des nanofibres de carbone (voir notamment G.A. Jimenez, S.C. Jana, Carbon, Volume 45, Issue 10, September 2007, Pages 2079–2091).

[0009] L'invention propose un procédé d'élaboration d'un matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone, procédé comprenant une étape de :

a) coextrusion d'un polymère thermoplastique et d'un mélange d'une matrice du polymère thermoplastique avec un mélange maître comprenant des nanotubes de carbone,

b) multiplication du nombre de couches de l'extrudat obtenu à l'étape a) au moyen d'un bloc multiplicateur de couches (20), le bloc multiplicateur de couches comprenant de préférence entre un et dix éléments multiplicateurs de couches (22 ; 30) pour former un extrudat d'épaisseur nanométrique et dont la concentration en nanotubes de carbone est choisie,

Selon l'invention ce procédé comporte en outre, les étapes, antérieures à l'étape a), de

c) réalisation du mélange du polymère thermoplastique avec le mélange maître comprenant des nanotubes de carbone par compoundage :

- d'une matrice du polymère,
- du mélange maître comprenant des nanotubes de carbone, et, de préférence,
- d'un agent de compatibilisation pour les nanotubes de carbone dans le polymère

d) extrusion du mélange.

[0010] Selon une variante, le procédé d'élaboration comprend en outre une étape de :

b') extrusion de l'extrudat obtenu à l'étape a), au moyen d'une extrudeuse bi-vis.

5 [0011] Selon une variante, l'étape c) est réalisée avec une énergie spécifique de mélange supérieure à 2 000 kJ/kg.

[0012] Selon une variante, l'étape c) est réalisée avec un rapport de la proportion en poids de nanotubes en carbone par rapport à la proportion en poids d'agent de compatibilisation compris entre 0,05 et 0,3, de préférence égal à 0,2.

10 [0013] Selon une variante, la quantité de nanotubes de carbone est comprise, en poids, entre 0,1 et 10 % du poids total de la matrice du polymère.

[0014] Selon une variante, le polymère thermoplastique est à base de polyoléfine, notamment de polypropylène, l'agent de compatibilisation étant du polypropylène greffé anhydre maléique. Il est aussi possible d'utiliser d'autres polymères tels que
15 des polyamides, des polyamides semi-aromatiques, polysulfures de phénylène, les polyéther éther cétone, les polyéther cétone ou des composés styréniques.

[0015] Selon une variante, le procédé d'élaboration comprend une étape de mise en forme de plaques, de films, de fils ou de granulés du matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone.

20 [0016] L'invention vise également un matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone obtenu par un procédé d'élaboration tel que décrit ci-avant dans toutes ses combinaisons.

[0017] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit de modes de réalisation de l'invention,
25 donnés à titre d'exemple uniquement et en références aux dessins qui montrent :

- figure 1, une vue schématique d'une installation permettant la mise en œuvre d'un procédé d'élaboration d'un matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone ; et

- figure 2, une étape de multiplication des couches d'un matériau composite
30 thermoplastique au moyen d'éléments multiplicateurs.

[0018] Dans la suite, on décrit un exemple de procédé d'élaboration d'un matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone. Dans l'exemple décrit, le matériau composite thermoplastique de base est du polypropylène. Bien entendu, le procédé tel que décrit ci-après peut également être mis en œuvre pour d'autres matériaux composites thermoplastiques, notamment pour d'autres matériaux à base de polyoléfine, comme notamment le polyéthylène.

[0019] Les nanotubes de carbones mis en œuvre ici peuvent être mono-parois ou multi-parois.

[0020] On réalise tout d'abord une dilution d'un mélange maître chargé de nanotubes de carbone dans une base de polypropylène par compoundage. Pour rappel, le compoundage est un procédé permettant le mélange par fusion de matières plastiques et d'additifs. Ce procédé permet ainsi de modifier les caractéristiques physiques, thermiques, électriques ou esthétiques d'une matière plastique de base.

[0021] Pour cette étape, on introduit dans une trémie une matrice de polypropylène, du mélange maître comprenant des nanotubes de carbone. De préférence, on ajoute également à cette étape un agent de compatibilisation approprié au polymère de base. Ici, pour du polypropylène, on utilise comme agent de compatibilisation du polypropylène greffé anhydride maléique, PP-g-AM. La concentration en agent de compatibilisation varie en fonction du type de polymère. Dans le cas du polypropylène, le rapport entre la concentration en poids de nanotubes de carbones et la concentration en poids de l'agent de compatibilisation peut être compris entre 5 et 30%. De préférence, ce rapport est égal à 20 %. Il a en effet été constaté qu'une concentration trop importante en agent de compatibilisation était nuisible à l'étape, décrite plus tard, de multiplication des couches.

[0022] Dans cette étape, la dilution est réalisée de manière à obtenir un matériau composite thermoplastique de concentration finale en nanotubes de carbone comprise entre environ 0,1 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la matrice du polymère.

[0023] Le compound obtenu par la dilution est ensuite extrudé, par exemple au moyen d'une extrudeuse bi-vis co-rotative. La température de travail de

l'extrudeuse est choisie en fonction de la température de fusion du polymère de base utilisé. Ici, pour le polypropylène, la température de travail peut être choisie égale à 240°C. Un autre paramètre important est l'énergie spécifique de mélange (SME) qui peut être importante, notamment supérieure à 2 000 kJ/kg, pour

5 favoriser les interactions entre l'agent de compatibilisation et les nanotubes de carbone. La valeur de SME peut également dépendre des paramètres de l'extrudeuse utilisée.

[0024] Cette phase de compoundage sur une extrudeuse bi-vis permet d'effectuer une première dilution des nanotubes de carbone dans la matrice du polymère et,

10 avec le polypropylène greffé anhydride maléique, une première dispersion des nanotubes dans cette matrice du polymère.

[0025] On procède ensuite, comme cela est illustré sur la figure 1, à une coextrusion au moyen de deux extrudeuses 10, 12 monovis montées en parallèle. A cette étape, une première extrudeuse 10 est alimentée par du polypropylène (sans

15 nanotubes de carbone, ni agent de compatibilisation, notamment) alors que la deuxième extrudeuse 12 est alimentée par le mélange de la matrice de polypropylène, du mélange maître comprenant des nanotubes de carbone et, le cas échéant, d'un agent de compatibilisation. Cette coextrusion est réalisée de manière à former un extrudat présentant des couches d'épaisseur pouvant être

20 nanométrique. Par épaisseur nanométrique, on entend une épaisseur de l'ordre de grandeur du nanomètre, notamment compris entre 10 et 100 nm. On obtient ainsi, par exemple, un extrudat tricouche 14 comprenant deux couches 16 de matrice de polypropylène prenant en sandwich une couche 18 de mélange de la matrice polypropylène avec le mélange maître (dans ce cas les couches sont

25 micrométriques). L'extrudat 14 est sous forme fondue.

[0026] La température du polymère, d'une part, et du mélange d'autre part, durant cette phase d'extrusion peut être adaptée en fonction du polymère utilisé. Ici, dans le cas du polypropylène, la température du polypropylène et du mélange est comprise entre la température de fusion du polypropylène plus 30 à 90°C. Bien

30 entendu, cette température doit être adaptée en fonction de la température de dégradation du polymère mis en jeu.

[0027] L'extrudat tri-couches 14 est alors passé dans un bloc multiplicateur de couches 20. Ce bloc multiplicateur de couches est chauffé à la température d'extrusion optimisée de l'étape de coextrusion. Le bloc multiplicateur de couches est constitué de préférence d'un à dix éléments multiplicateurs connus dans la littérature (Schrenk, W. J. (1965). *Brevet n° 431,336*. USA). Ces éléments multiplicateurs peuvent être assimilés à des séparateurs/coupeurs de flux de matière. Le nombre d'éléments multiplicateurs gouverne la dispersion finale des nanotubes dans la matrice polymère finale.

[0028] La figure 2 illustre le fonctionnement du bloc multiplicateur de couches 20. L'extrudat 14 alimente un premier élément multiplicateur de couches 22. Ce premier élément multiplicateur découpe le flux d'extrudat 14 en deux flux 24 identiques et permet d'obtenir, en sortie, un flux unique 26 de sortie correspondant à la superposition des deux flux 24. Ce flux unique 26 de sortie peut ensuite alimenter un deuxième élément multiplicateur de couches 30. On peut ainsi réaliser un flux de matériau 32 présentant un grand nombre de couches, en choisissant le nombre approprié d'éléments multiplicateurs de couches du bloc multiplicateur de couches.

[0029] La présence concomitante de couches avec des nanotubes de carbone bien dispersés et de polymère vierge permet de garantir le renforcement du matériau composite obtenu, tout en conservant un allongement à la rupture satisfaisant.

[0030] Le matériau composite ainsi obtenu peut en outre être mis en forme de plaques, de films, de fils ou de granulés. Le matériau composite obtenu, de préférence sous forme de granulés, peut être réinjecté pour production de pièces mécaniques, notamment dans le domaine de l'automobile.

[0031] La présente invention n'est pas limitée aux exemples décrits ci-dessus et est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

[0032] Ainsi, plutôt que d'alimenter un bloc multiplicateur couche, l'extrudat peut alimenter une extrudeuse bi-vis, ou plus généralement, tout outil permettant de faire des couches micrométriques après avoir fait une extrusion bi-vis avec une SME élevée.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'un matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone, procédé comprenant une étape de :

5 a) coextrusion d'un polymère thermoplastique et d'un mélange d'une matrice du polymère thermoplastique avec un mélange maître comprenant des nanotubes de carbone,

b) multiplication du nombre de couches de l'extrudat obtenu à l'étape a) au moyen d'un bloc multiplicateur de couches (20), le bloc multiplicateur de couches comprenant de préférence entre un et dix éléments multiplicateurs de couches (22 ; 30) pour former un extrudat d'épaisseur nanométrique et dont la concentration en nanotubes de carbone est choisie,

10 caractérisé en ce qu'il comporte en outre, les étapes, antérieures à l'étape a), de

15 c) réalisation du mélange du polymère thermoplastique avec le mélange maître comprenant des nanotubes de carbone par compoundage :

- d'une matrice du polymère,
- du mélange maître comprenant des nanotubes de carbone, et, de préférence,
- 20 - d'un agent de compatibilisation pour les nanotubes de carbone dans le polymère

d) extrusion du mélange.

25 **2.** Procédé d'élaboration selon la revendication 1, comprenant en outre une étape de :

b') extrusion de l'extrudat obtenu à l'étape a), au moyen d'une extrudeuse bi-vis.

30 **3.** Procédé d'élaboration selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'étape d) est réalisée avec une énergie spécifique de mélange supérieure à 2 000 kJ/kg.

4. Procédé d'élaboration selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) est réalisée avec un rapport de la proportion en poids de

nanotubes de carbone par rapport à la proportion en poids d'agent de compatibilisation compris entre 0,05 et 0,3, de préférence égal à 0,2.

- 5 **5.** Procédé d'élaboration selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de nanotubes de carbone est comprise, en poids, entre 0,01 et 10 % du poids total de la matrice du polymère.
- 10 **6.** Procédé d'élaboration selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère thermoplastique est à base de polyoléfine, notamment du polypropylène, l'agent de compatibilisation étant du polypropylène greffé anhydre maléique.
- 15 **7.** Procédé d'élaboration selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de mise en forme de plaques, de films, de fils ou de granulés du matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone.
- 20 **8.** Matériau composite thermoplastique renforcé par des nanotubes de carbone obtenu par un procédé d'élaboration selon l'une quelconque des revendications précédentes.

1/1

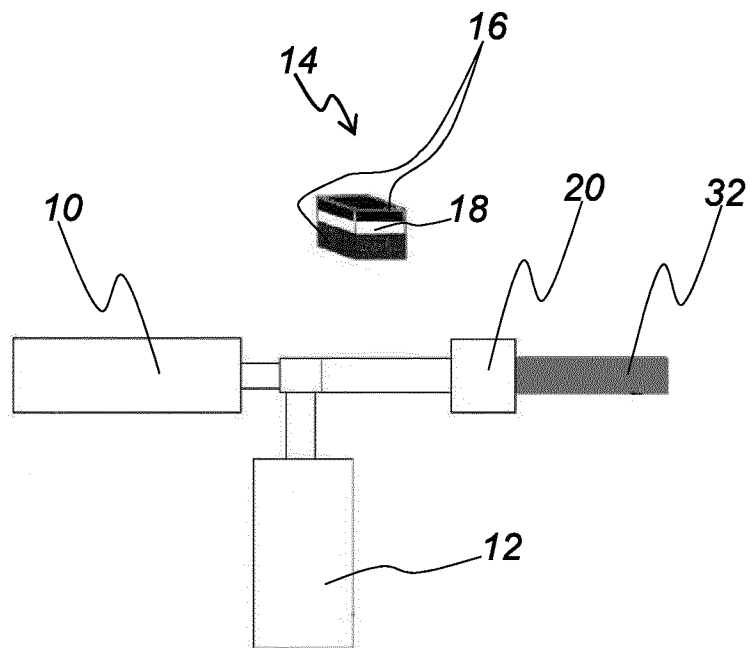


Fig. 1

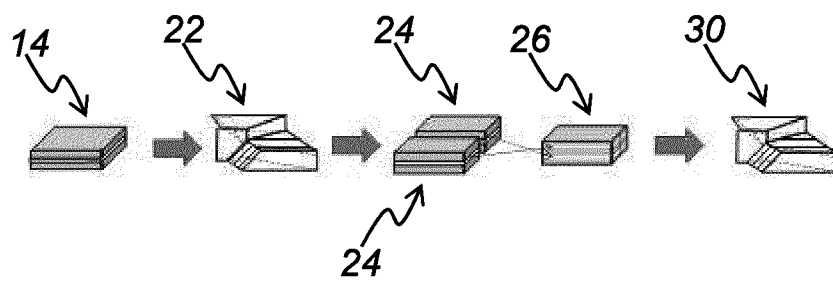


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/068849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C47/06 B82Y30/00 B29C47/70 ADD. B29K105/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C B82Y B29K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/019408 A1 (MILLIKEN & CO [US]; MEHL NATHAN A [US]; CONNOR DANIEL M [US]; SCHIRALD) 17 February 2011 (2011-02-17) abstract page 6, line 29 - page 8, line 19 page 10, line 14 - page 17, line 10 examples 1-5 claims 1-30 figures 1-2	1,2,5,7,8
Y	----- US 2008/207824 A1 (ALEXANDRE MICHAEL [BE] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28) abstract paragraph [0014] - paragraph [0015] paragraph [0063] claims 1-13 figure 1 ----- -/-	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 January 2014		Date of mailing of the international search report 17/01/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ngwa, Walters

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/068849

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/76871 A1 (BAER ERIC [US]; HILTNER P ANNE [US]; SHIRK JAMES S [US]) 18 October 2001 (2001-10-18) abstract page 12, line 1 - page 13, line 25 claims 1-23 figures 1-3 -----	1-8
Y	WO 2011/060724 A1 (UNIV BEIJING CHEMICAL [CN]; YANG WEIMIN [CN]) 26 May 2011 (2011-05-26) abstract figures 1-11 -----	1-8
A	WO 2011/153629 A1 (CANADA NAT RES COUNCIL [CA]; GUAN JINGWEN [CA]; ANDERSON ROBIN [CA]; S) 15 December 2011 (2011-12-15) abstract claims 1-23 -----	1-8
A	US 2005/131147 A1 (BRULE BENOIT [FR]) 16 June 2005 (2005-06-16) abstract claims 1-9 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/068849

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011019408	A1	17-02-2011	NONE
US 2008207824	A1	28-08-2008	CN 101189294 A 28-05-2008
		EP 1728822 A1 06-12-2006	
		KR 20080021002 A 06-03-2008	
		US 2008207824 A1 28-08-2008	
		WO 2006128261 A1 07-12-2006	
WO 0176871	A1	18-10-2001	AU 4180701 A 23-10-2001
		US 2001043398 A1 22-11-2001	
		US 2003189758 A1 09-10-2003	
		WO 0176871 A1 18-10-2001	
WO 2011060724	A1	26-05-2011	US 2012273991 A1 01-11-2012
		WO 2011060724 A1 26-05-2011	
WO 2011153629	A1	15-12-2011	CA 2801617 A1 15-12-2011
		US 2013137822 A1 30-05-2013	
		WO 2011153629 A1 15-12-2011	
US 2005131147	A1	16-06-2005	CN 1539882 A 27-10-2004
		EP 1449885 A1 25-08-2004	
		ES 2437194 T3 09-01-2014	
		JP 4042857 B2 06-02-2008	
		JP 2004250707 A 09-09-2004	
		KR 20040074615 A 25-08-2004	
		US 2005131147 A1 16-06-2005	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/068849

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29C47/06 B82Y30/00 B29C47/70 ADD. B29K105/16		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B29C B82Y B29K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2011/019408 A1 (MILLIKEN & CO [US]; MEHL NATHAN A [US]; CONNOR DANIEL M [US]; SCHIRALD) 17 février 2011 (2011-02-17) abrégé page 6, ligne 29 - page 8, ligne 19 page 10, ligne 14 - page 17, ligne 10 exemples 1-5 revendications 1-30 figures 1-2	1,2,5,7,8
Y	US 2008/207824 A1 (ALEXANDRE MICHAEL [BE] ET AL) 28 août 2008 (2008-08-28) abrégé alinéa [0014] - alinéa [0015] alinéa [0063] revendications 1-13 figure 1	1-8
----- -/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/01/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ngwa, Walters

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01/76871 A1 (BAER ERIC [US]; HILTNER P ANNE [US]; SHIRK JAMES S [US]) 18 octobre 2001 (2001-10-18) abrégé page 12, ligne 1 - page 13, ligne 25 revendications 1-23 figures 1-3 -----	1-8
Y	WO 2011/060724 A1 (UNIV BEIJING CHEMICAL [CN]; YANG WEIMIN [CN]) 26 mai 2011 (2011-05-26) abrégé figures 1-11 -----	1-8
A	WO 2011/153629 A1 (CANADA NAT RES COUNCIL [CA]; GUAN JINGWEN [CA]; ANDERSON ROBIN [CA]; S) 15 décembre 2011 (2011-12-15) abrégé revendications 1-23 -----	1-8
A	US 2005/131147 A1 (BRULE BENOIT [FR]) 16 juin 2005 (2005-06-16) abrégé revendications 1-9 -----	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/068849

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011019408	A1	17-02-2011	AUCUN	
US 2008207824	A1	28-08-2008	CN 101189294 A	28-05-2008
			EP 1728822 A1	06-12-2006
			KR 20080021002 A	06-03-2008
			US 2008207824 A1	28-08-2008
			WO 2006128261 A1	07-12-2006
WO 0176871	A1	18-10-2001	AU 4180701 A	23-10-2001
			US 2001043398 A1	22-11-2001
			US 2003189758 A1	09-10-2003
			WO 0176871 A1	18-10-2001
WO 2011060724	A1	26-05-2011	US 2012273991 A1	01-11-2012
			WO 2011060724 A1	26-05-2011
WO 2011153629	A1	15-12-2011	CA 2801617 A1	15-12-2011
			US 2013137822 A1	30-05-2013
			WO 2011153629 A1	15-12-2011
US 2005131147	A1	16-06-2005	CN 1539882 A	27-10-2004
			EP 1449885 A1	25-08-2004
			ES 2437194 T3	09-01-2014
			JP 4042857 B2	06-02-2008
			JP 2004250707 A	09-09-2004
			KR 20040074615 A	25-08-2004
			US 2005131147 A1	16-06-2005