

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 novembre 2012 (15.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/153063 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08J 5/00 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) C09D 5/00 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) G01S 7/36 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) F03D 11/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/051026

(22) Date de dépôt international :

9 mai 2012 (09.05.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1154048 11 mai 2011 (11.05.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ARKE-
MA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d' Estienne d'Orves, F-
92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **HAVEL,
Mickael** [FR/FR]; 1437, Allée de Larricq, F-64160 Buros
(FR). **GAILLARD, Patrice** [FR/FR]; 1500 Chemin La-
rouyat, F-64370 Hagetaubin (FR).

(74) Mandataire : **BORIN, Lydie**; API Conseil, Rue Marx
Dormoy, BP7525, F-64075 Pau (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A MATERIAL ABSORBING ELECTROMAGNETIC WAVE RADIATION, COMPRISING CARBON NANOPARTICLES, AND MATERIAL OBTAINED BY SAID METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU ABSORBANT LES RADIATIONS D'ONDES ELECTROMAGNETIQUES, COMPRENANT DES NANOPARTICULES DE CARBONE, ET MATERIAU OBTENU PAR LE PROCEDE

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a material absorbing electromagnetic waves, comprising carbon nanoparticles. According to the method, the material is obtained using a masterbatch containing 3% to 50% by weight of carbon nanoparticles and at least one polymer binder, said masterbatch being mixed in at least one polymer mould, the material thereby being able to absorb the radiation of electromagnetic waves received and reflected in a frequency range extending from the VHF band, i.e. very-high frequency, to the W-band, i.e. microwave frequencies, and more particularly in a frequency range extending from 100 MHz to 100 GHz, with a measured absorption efficiency of at least 10 dB in at least part of the mentioned frequency range. The invention is applicable to the production of wind turbine blades.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques comprenant des nanoparticules de carbone. Selon le procédé, le matériau est obtenu à partir d'un mélange-maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone et au moins un liant polymère, et mélange dudit mélange-maître dans au moins une matrice polymère, le matériau étant apte ainsi à absorber les radiations d'ondes électromagnétiques reçues et réfléchies dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences et plus particulièrement dans une gamme de fréquences allant de 100MHz à 100GHz, avec une efficacité d'absorption mesurée d'au moins 10dB dans au moins une partie de la gamme de fréquences citée. L'invention s'applique à la fabrication de pales d'éoliennes.



WO 2012/153063 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU ABSORBANT LES RADIATIONS
D'ONDES ELECTROMAGNETIQUES, COMPRENANT DES NANOPARTICULES DE
CARBONE, ET MATERIAU OBTENU PAR LE PROCEDE.

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau absorbant les radiations d'ondes électromagnétiques, comprenant des nanotubes de carbone. Elle concerne également le matériau obtenu par le procédé.

10 La présente invention s'applique à la protection de circuits ou de structures contre les ondes électromagnétiques et également, la protection vis-à-vis des perturbations que peuvent entraîner les réflexions par des structures desdites ondes électromagnétiques. Elle concerne plus particulièrement l'amélioration des détections radars civils ou militaires.

15 On ne s'intéresse pas ici aux systèmes de contre-mesures radar ou au brouillage mais à la protection des radars civils ou militaires dont le fonctionnement peut être perturbé par la présence de structures réfléchissantes vis-à-vis des ondes électromagnétiques. En effet, la présence de certaines
20 structures réfléchissantes provoque une perte de signal radar, ces derniers ne détectant plus leur cibles, car elles sont masquées par un signal réfléchi plus puissant, entraînant des faux échos, ou fausses alarmes.

25 Il est connu dans le domaine des contre-mesures de rendre une structure furtive c'est-à-dire quasiment invisible aux radars. Généralement, on utilise des formes et/ou des matériaux conducteurs absorbants permettant à ladite structure de présenter une Surface Equivalente Radar (SER) faible. Les ondes électromagnétiques se propagent dans le matériau (ou la
30 structure) et une très faible quantité du signal est réfléchi si bien que les radars ne le détectent pas.

35 Il est connu du document US2010/0270069 de Lockheed Martin Corp de 2010, d'utiliser un matériau composite absorbant les ondes électromagnétique et les réflexions des ondes afin de réaliser des coques assurant un blindage vis-à-vis desdites ondes. Ces coques sont utilisées pour protéger des circuits électroniques. Le matériau composite comprend une structure de fibres contenant des nanotubes de carbone placée dans une

matrice. La fabrication de ce composite nécessite un alignement des fibres dans la matrice. Le matériau obtenu permet d'obtenir une protection contre les ondes électromagnétiques dans les gammes de fréquences de 0,01 Mhz à 18GHz.

A ce jour se pose de plus en plus le problème des perturbations provoquées par des structures réfléchissantes telles que les éoliennes pour la détection radar. En effet, la présence d'une éolienne ou d'un parc éolien en mer ou sur terre entraîne divers effets sur la détection des radars. Parmi ces effets, une perte de détection sur une distance de 10 km des petits navires quand ils sont placés derrière le mât des éoliennes, ainsi que la génération de « fausses cibles » c'est-à-dire des effets multi-trajets quand les navires sont à l'intérieur d'un parc éolien ou à proximité d'une éolienne. La génération de faux échos par réflexion sur les parties fixes de la structure (mat, nacelle) correspond à une situation classique d'échos fixes. Cependant, la génération de faux échos par réflexion sur les parties mobiles de la structure (pales) est l'effet nouveau lié aux obstacles éoliens. C'est également l'effet le plus gênant et difficile à traiter quand cela se produit.

En ce qui concerne les radars aériens employés pour la détection et le guidage des avions et missiles, un rapport de l'Onera de 2007 indique : « Dans le secteur opérationnel du radar : il est prévu une exclusion totale d'éolienne à moins de 5 km des radars ». Parmi les solutions envisagées, les pales d'éoliennes pourraient devenir plus discrètes vis-à-vis des signaux radars. Il s'agira alors de travailler leur furtivité grâce à des matériaux absorbants radar intégrés aux pales.

On peut également trouver dans le rapport CCE n°2 de 2006 de l'Agence Nationale des Fréquences intitulé « Perturbations Du Fonctionnement Des Radars Fixes De L'aviation Civile Et De La Défense Par Les Eoliennes », la gamme de fréquence concernée :

- Radars primaires de l'Aviation Civile :

Deux bandes de fréquences sont : la bande L (1300 MHz - 23 cm) et la bande S (3000 MHz - 10 cm). L'exploitation radar primaire (contrôle d'approche et d'aérodrome) est propre aux grands aéroports : Orly, Charles de Gaulle, Nice, Lyon, Marseille, Toulouse, Bordeaux, Bale, Strasbourg.

- Radars militaires

Les bandes de fréquences utilisées sont, comme pour l'aviation civile, la bande L et la bande S. La bande X (9GHz), pour le contrôle d'approche, et la bande C (5 GHz), pour quelques radars tactiques, sont également utilisées.

Le Déposant a cherché à résoudre le problème relativement nouveau mais qui prend de plus en plus d'importance qu'est celui des perturbations radars générées par les éoliennes et en particulier par les parties mobiles des éoliennes (les pales). Le Déposant s'est orienté vers la recherche d'un matériau absorbant dans une gamme de fréquences allant de la bande VHF à la bande W et plus particulièrement de 100MHz à 100GHz c'est-à-dire une gamme de fréquences plus élevées que celle que propose la demande de brevet US US2010/0270069 ou WO 2010/144183 qui ne cherche pas de toute façon, à résoudre le même problème. En outre, le déposant a découvert un matériau absorbant qui peut être mis en œuvre par un procédé industriel simple sans contrainte particulière comme celle de l'alignement des fibres décrites dans le procédé du document précité, une telle contrainte complique en effet la fabrication et en augmente les coûts.

On pourra également se reporter à l'état de la technique constitué par les documents suivants :

- La demande de brevet WO 2006/136715 qui concerne un procédé de dispersion de nanotubes de carbone (NTC) dans une matrice polymère selon lequel on réalise tout d'abord un pré-mélange des NTC avec un agent de dispersion pour disperser et enrober les NTC, puis les introduire par voie fondue ou par voie solvant, dans une matrice de polymère.

Cependant, cette demande ne décrit pas et ne suggère pas la fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques, ni à fortiori l'obtention d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques dans une gamme de

fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences, apte à être utilisé comme revêtement d'une structure, ni l'utilisation d'un mélange maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère pour conférer des propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques à un matériau de revêtement.

- La demande de brevet WO 2006/12671 qui concerne l'utilisation de nanotubes de carbone pour la fabrication d'une composition organique conductrice ayant une résistivité électrique insensible à la température (comprenant au moins un matériau polymère) et dont la conductivité thermique est insensible à la température. Ce document décrit également l'utilisation de NTC dans une composition organique comprenant un ou plusieurs matériaux macro moléculaires, tel que par exemple, les peintures et les vernis - et l'utilisation de cette composition pour le revêtement de composant ou comme écran aux ondes radiofréquences et ondes électromagnétiques.

Cependant ce document ne décrit pas et ne suggère pas la fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences, apte à être utilisé comme revêtement d'une structure, ni l'utilisation d'un mélange maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère pour conférer des propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques à un matériau de revêtement.

- la demande de brevet DE 10 2006048920 qui décrit une composition légère présentant des propriétés électriquement conductrices, destinée à être utilisée dans des véhicules ou des rotors de turbines d'éoliennes et plus particulièrement pour des volets (/pales) d'aéronefs. La composition est constituée d'un matériau composite en fibre ayant des propriétés conductrices. Le matériau composite comporte pour cela des fibres conductrices électriquement et/ou des fibres contenant des particules conductrices, intégrées dans la

résine. Les fibres peuvent être en métal et les particules sont des nanotubes de carbone (NTC).

Ce document ne décrit pas et ne suggère pas la fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques, ni à fortiori l'obtention d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences, apte à être utilisé comme revêtement d'une structure, ni l'utilisation d'un mélange maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère pour conférer des propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques à un matériau de revêtement.

- la demande de brevet WO 2010/092598 qui concerne un film de revêtement comprenant une composition de polymère thermodurcissable, constituée d'une résine thermodurcissable et d'au moins un élément conducteur réalisé par des particules d'argent représentant au moins 35 % de la masse totale de la composition. La composition de polymère thermodurcissable peut comporter des nanotubes de carbone ((NTC)). La composition peut comprendre plus de 0.3 % en poids de NTC.

Cependant ce document ne décrit pas et ne suggère pas la fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences, apte à être utilisé comme revêtement d'une structure, ni l'utilisation d'un mélange maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère pour conférer des propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques à un matériau de revêtement.

En outre, le matériau absorbant les ondes électromagnétiques dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences proposé par le déposant est mis en œuvre par un procédé industriel simple sans contrainte particulière et par conséquent économique.

La présente invention propose à cet effet, un procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques comprenant des nanoparticules de carbone telles que des nanotubes de carbone, principalement caractérisé en ce qu'il comprend au moins l'étape consistant en ce qu'un mélange-maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère est mélangé dans une émulsion ou suspension polymérique stable en phase aqueuse telle qu'un latex afin d'obtenir un matériau apte à être utilisé comme revêtement d'une structure, ledit matériau étant apte à absorber les radiations d'ondes électromagnétiques reçues et réfléchies dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences et plus particulièrement dans une gamme de fréquences allant de 100MHz à 100GHz, avec une efficacité d'absorption mesurée d'au moins 10dB dans au moins une partie de la gamme de fréquences citée.

Avantageusement, le mélange-maître est mélangé à une suspension de particules de polymère fluoré tel que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) dans l'eau, une suspension de particules acryliques dans l'eau ou bien une émulsion de particules de polymère thermodurcissable dans l'eau.

L'invention concerne également un matériau absorbant les ondes électromagnétiques, susceptible d'être obtenu par le procédé et se présentant sous la forme d'un revêtement contenant de 0,1% à 50% de nanoparticules de carbone, de préférence de 0,5 à 10% de nanoparticules de carbone.

L'invention concerne l'utilisation du matériau absorbant pour la fabrication de pièces mobiles et en particulier des pales d'éoliennes.

L'invention concerne également, l'utilisation d'un mélange maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère pour conférer des propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques à un matériau de revêtement d'une structure, en particulier pour absorber les radiations d'ondes électromagnétiques reçues et réfléchies dans une gamme de

fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences et plus particulièrement dans une gamme de fréquences allant de 100MHz à 100GHz, avec une efficacité d'absorption mesurée d'au moins 10dB dans au moins une partie de la gamme de fréquences citée.

Selon l'invention, le mélange-maître est dispersé dans une matrice de type latex afin d'obtenir un matériau apte à être utilisé come revêtement d'une structure.

Le terme « latex » s'entend ici comme le nom générique désignant des émulsions ou suspensions, stables en phase aqueuse, de substances macromoléculaires naturelles ou synthétiques. Les latex utilisés peuvent être par exemple une suspension de particules de polymère fluoré tel que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) dans l'eau (Kynar Aquatec® d'Arkema), une suspension de particules acryliques dans l'eau (Craymul® de Cray Valley) ou bien une émulsion de particules de polymère thermodurcissable dans l'eau (par exemple bisphénol A tel que Araldite® PZ 3961 de Huntsman).

Le mélange-maître peut être au préalable dispersé dans l'eau ou dans un autre solvant organique avant mélange avec le latex pour améliorer l'homogénéité et la stabilité du mélange sans déstabilisation du latex. Ce dernier contiendra une concentration en nanoparticules de carbone d'au moins 0,1% en poids.

Le mélange obtenu est un liquide pouvant être utilisé comme une peinture et, dans ce cas le matériau de revêtement obtenu se présente comme un film après mise en forme à savoir application et séchage.

En alternative, on disperse le mélange-maître dans une matrice polymérique solvantée afin d'obtenir un matériau apte à être utilisé come revêtement d'une structure. Dans ce cas, le polymère n'est plus en émulsion ou en suspension comme décrit dans le premier mode de réalisation, mais en solution dans un solvant organique.

Le polymère sera préférentiellement choisi parmi les polymères utilisés dans les applications peinture ou

revêtements. Ces polymères peuvent être thermodurcissables (tels que par exemple les hydroxy-acryliques, acrylamides, époxydes de types bisphénol A ou bisphénol F, vinylesters, polyesters insaturés, polyuréthanes) ou thermoplastiques (tels
5 que par exemple les acryliques thermoplastiques, styrène-acryliques, polyamides, polyamidoamines.

Le mélange-maître peut être au préalable dispersé dans l'eau ou dans un autre solvant organique avant mélange avec la solution polymérique pour améliorer l'homogénéité et la
10 stabilité du mélange. Ce dernier contiendra une concentration en nanoparticules de carbone d'au moins 0,1% en poids. Le mélange obtenu est un liquide pouvant être utilisé comme une peinture et, dans ce cas le matériau de revêtement obtenu se présente comme un film après mise en forme à savoir
15 application et évaporation du solvant.

Comme solvant organique, on peut utiliser les solvants tels que n-butanol, butyl acétate, éthyl acétate, éthoxy propanol, iso-butanol, méthoxy propanol, méthoxy propyl acétate, toluène, white spirit, xylène, styrène, méthyl éthyl
20 cétone.

Selon ces deux modes de réalisation, un matériau de revêtement peut être obtenu par superposition de plusieurs couches de ce revêtement dont la concentration en nanoparticules de carbone peut varier d'une couche à l'autre.

Selon une autre alternative, on disperse le mélange-maître dans une matrice polymérique thermodurcissable (telle que par exemple époxyde de type bisphénol A ou F, vinylester, polyester insaturé, polyol, polyuréthane). Après incorporation d'un durcisseur de la résine thermodurcissable, on utilise le
30 mélange ainsi obtenu pour imprégner, par exemple par imprégnation manuelle, infusion ou moulage par transfert de résine, une structure constituée d'un réseau de fibres tissées ou non. Les fibres utilisées peuvent être choisies parmi les fibres de carbone, fibres de verre, fibres thermoplastiques ou
35 fibres naturelles (type cellulose).

Comme durcisseur, on peut citer des amines, des dérivés obtenus par réaction de l'urée avec une polyamine, des anhydrides d'acide, des acides organiques, des phosphates

organiques, des polyols et leurs mélanges sans que cette liste ne soit limitative.

La structure composite ainsi consolidée comprenant le réseau de fibres, la résine thermodurcie et les nanoparticules de carbone constitue le matériau absorbant.

Le mélange-maître peut être dispersé dans une matrice thermoplastique par voie fondue (par exemple par extrusion). Le mélange obtenu est utilisé pour imprégner et consolider une structure composite par placement de bandes en voie fondue. Cette structure est constituée d'un réseau de fibres tissées ou non et de la résine thermoplastique contenant les nanoparticules de carbone.

Les nanoparticules de carbone utilisées dans la présente invention peuvent être choisies parmi les nanotubes de carbone, les graphènes, les graphites naturels, les graphites expansés, les noirs de carbone nanométriques, les nanofibres de carbone (par exemple VGCF), ou leurs mélanges. De préférence on utilise des nanotubes de carbone (ci-après NTC).

Les nanotubes de carbone entrant dans la composition du mélange-maître utilisé pour fabriquer un matériau absorbant selon l'invention, peuvent être du type monoparoi, à double paroi ou à parois multiples. Les nanotubes à double paroi peuvent notamment être préparés comme décrit par FLAHAUT et al dans Chem. Com. (2003), 1442. Les nanotubes à parois multiples peuvent de leur côté être préparés comme décrit dans le document WO 03/02456.

Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 100 nm, de préférence de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 μm . Leur rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 300 m^2/g , avantageusement entre 200 et 300 m^2/g , et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5 g/cm^3 et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2 g/cm^3 . Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets (ou parois) et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets. Ces nanotubes peuvent ou non être traités.

Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Graphistrength® C100.

5 Ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés et/ou fonctionnalisés, avant leur mise en œuvre dans le procédé selon l'invention.

Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en œuvre dans des appareils tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre
10 système de broyage susceptible de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit pratiquée selon une technique de broyage par jet de gaz et en particulier dans un broyeur à jet d'air.

15 La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, comme par exemple le fer, provenant de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des nanotubes à l'acide sulfurique peut
20 notamment être compris entre 1 :2 et 1 :3. L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement
25 être suivie d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés. Les nanotubes peuvent en variante être purifiés par traitement thermique à haute température, typiquement supérieur à 1000°C.

L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en
30 mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant de 0,5 à 15% en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10% en poids de NaOCl, par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes à l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement
35 réalisée à une température inférieure à 60°C et de préférence à température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation peut

avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

La fonctionnalisation des nanotubes peut être réalisée par greffage de motifs réactifs tels que des monomères vinyliques à la surface des nanotubes. Le matériau constitutif des nanotubes est utilisé comme initiateur de polymérisation radicalaire après avoir été soumis à un traitement thermique à plus de 900°C, en milieu anhydre et dépourvu d'oxygène, qui est destiné à éliminer les groupes oxygénés de sa surface. Il est ainsi possible de polymériser du méthacrylate de méthyle ou du méthacrylate d'hydroxyéthyle à la surface de nanotubes de carbone en vue de faciliter notamment leur dispersion dans le PVDF ou les polyamides.

On utilise de préférence dans la présente invention des nanotubes de carbone bruts éventuellement broyés, c'est-à-dire des nanotubes qui ne sont ni oxydés ni purifiés ni fonctionnalisés et n'ont subi aucun autre traitement chimique et/ou thermique.

Les nanofibres de carbone sont, comme les nanotubes de carbone, des nanofilaments produits par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD) à partir d'une source carbonée qui est décomposée sur un catalyseur comportant un métal de transition (Fe, Ni, Co, Cu), en présence d'hydrogène, à des températures de 500 à 1200°C. Toutefois, ces deux nanoparticules carbonées se différencient par leur structure (*I. MARTIN-GULLON et al., Carbon* **44** (2006) 1572-1580). En effet, les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés manière concentrique autour de l'axe de la fibre pour former un cylindre ayant un diamètre de 10 à 100 nm. Au contraire, les nanofibres de carbone se composent de zones graphitiques plus ou moins organisées (ou empilements turbostratiques) dont les plans sont inclinés à des angles variables par rapport à l'axe de la fibre. Ces empilements peuvent prendre la forme de plaquettes, d'arêtes de poisson ou de coupelles empilées pour former des structures ayant un diamètre allant généralement de 100 nm à 500 nm voire plus.

On préfère utiliser des nanofibres de carbone ayant un diamètre de 100 à 200 nm, par exemple d'environ 150 nm (VGCF® de SHOWA DENKO), et avantageusement une longueur de 100 à 200 µm.

5 Par ailleurs, le noir de carbone est un matériau carboné colloïdal fabriqué industriellement par combustion incomplète de produits pétroliers lourds, qui se présente sous forme de sphères de carbone et d'agrégats de ces sphères et dont les dimensions sont généralement comprises entre 10 et 1000 nm.

10 On peut utiliser comme graphènes par exemple les graphènes de moins de 10 nm d'épaisseur et de l'ordre du micron d'extension latérale, commercialisés sous la marque Vor-X par la société Vorbeck Materials, ou les graphènes de la société Angstrom Materials, de type NGP tels quels ou oxydés, qui
15 présentent une épaisseur inférieure à 0,5 nm, 10 nm ou 100 nm, selon le nombre de feuillets, avec des dimensions latérales de l'ordre du micron.

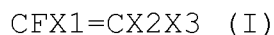
Par graphite expansé, on entend graphite obtenu par un procédé d'intercallation des plans graphitiques par des
20 molécules telles que des acides sulfurés ou azotés, suivi d'un traitement thermique séparant les feuillets graphitiques. Le taux d'expansion peut varier de 100 à 350 cm³/g. Parmi les graphites expansés on trouvera par exemple le graphite ES 350 F5 produit par la société Graphit Kropfmühl AG ou NYACOL®
25 NYAGRAPH produit par la société NYACOL Nano Technologies Inc.

Dans un premier mode de réalisation du mélange-maître, le liant polymère utilisé pour le mélange-maître est choisi dans le groupe constitué par les polysaccharides, les polysaccharides modifiés, les polyéthers, les polyesters, les
30 polymères acryliques, les polycarbonates, les polyimines, les polyamides, les polyacrylamides, les polyuréthanes, les poly-époxydes, les polyphosphazènes, les polysulfones, les polymères halogénés, les caoutchoucs naturels, les élastomères fonctionnalisés ou non, notamment les élastomères à base de
35 styrène, butadiène et/ou isoprène, et leurs mélanges.

Le liant polymère du mélange-maître peut être choisi dans le groupe constitué par les polymères halogénés et de façon préférée parmi les polymères fluorés.

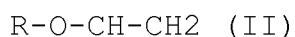
Ce liant polymère fluoré est choisi parmi :

- 5 (i) ceux comprenant au moins 50% molaire d'au moins un monomère de formule (I) :



où X₁, X₂ et X₃ désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de
10 chlore), tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme α , le poly(trifluoroéthylène) (PVF₃), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de fluorure de vinylidène avec soit l'hexafluoropropylène (HFP), soit le trifluoroéthylène (VF₃), soit le tétrafluoroéthylène (TFE),
15 soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ;

- 20 (ii) ceux comprenant au moins 50% molaire d'au moins un monomère de formule (II) :



où R désigne un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré), tels que le perfluoropropyl vinyléther (PPVE), le
25 perfluoroéthyl vinyléther (PEVE) et les copolymères d'éthylène avec le perfluorométhylvinyl éther (PMVE).

Lorsqu'il est destiné à être intégré dans des matrices polymères en milieu aqueux, le mélange-maître renferme
30 avantageusement, en tant que liant, au moins un polysaccharide modifié tel qu'une cellulose modifiée, en particulier la carboxyméthylcellulose. Celui-ci peut se présenter sous forme de solution aqueuse ou sous forme solide ou encore sous forme de dispersion liquide.

Le mélange-maître peut comporter en outre au moins un
35 solvant.

Le solvant est un solvant organique, de l'eau ou leurs mélanges en toutes proportions.

On peut citer parmi les solvants organiques la N-méthyl pyrrolidone (NMP), le diméthyl sulfoxide (DMSO), le

diméthylformamide (DMF), les cétones, les acétates, les furanes, les alkylcarbonates, les alcools et leurs mélanges.

Le solvant organique est de préférence la N-méthylpyrrolidone (NMP).

5 Dans un deuxième mode de réalisation du mélange-maître, le liant polymère du mélange-maître comprend au moins une résine thermodurcissable qui est choisie parmi : les polyesters insaturés, les résines époxy, les esters vinyliques, les résines phénoliques, les polyuréthanes, les polyols polyéther,
10 les polyols polyester, les cyanoacrylates et les polyimides, tels que les résines bis-maléimide, les aminoplastes (résultant de la réaction d'une amine telle que la mélamine avec un aldéhyde tel que le glyoxal ou le formaldéhyde) et leurs mélanges.

15 L'invention a également pour objet un matériau absorbant les ondes électromagnétiques, obtenu par le procédé décrit, ledit matériau se présente sous la forme d'un revêtement ou d'une structure composite contenant de 0,1% à 50% de nanoparticules de carbone, de préférence de 0,5 à 10% de
20 nanoparticules de carbone telles que des nanotubes de carbone.

Le matériau absorbant peut être utilisé avantageusement pour la fabrication de structures mobiles provoquant des faux échos pour les radars comme par les pales d'éoliennes.

Le matériau absorbant selon l'invention est
25 avantageusement obtenu à partir d'un mélange-maître qui se présente sous forme de granulés contenant des nanoparticules de carbone telles que des nanotubes de carbone et un liant. L'introduction de nanotubes dans un matériau au moyen d'un mélange-maître permet d'avoir une homogénéité de la
30 répartition des NTC dans le matériau et par conséquent une meilleure conduction dans le matériau avec absorption des ondes dans le matériau et ainsi atténuation du signal retransmis par ledit matériau.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples
35 non limitatifs et purement illustratifs suivants et en regard de la figure 1 qui représente des courbes de transmission en fonction des fréquences pour un des films en matériau absorbant réalisés selon le procédé de la présente invention

et pour un échantillon en aluminium de 1mm d'épaisseur, utilisé en tant que référence.

Exemple 1 : Préparation d'un mélange-maître NTC / PVDF / NMP (solvant organique).

Une solution à 5% en poids de PVDF (Kynar® HSV 900 d'ARKEMA) a été réalisée au préalable par dissolution de la poudre du polymère dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) ; la solution a été agitée à 50°C pendant 60 min.

Les NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation. La solution de PVDF (Kynar® HSV 900) à 5% dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) a été injectée sous forme liquide à 80°C dans la 1ère zone du co-malaxeur. Les consignes de température et le débit au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 80°C, Zone 2 : 80°C, Vis : 60°C, débit : 15 kg/h.

A la sortie de la filière, la découpe des granulés du mélange maître a été réalisée à sec. Les granulés ont été conditionnés dans un récipient hermétique pour éviter la perte du NMP lors du stockage. La composition du mélange-maître final était la suivante : 25% en poids de nanotubes de carbone, 4% en poids de résine PVDF et 71% en poids de NMP.

Exemple 2 : Préparation d'un mélange-maître NTC / CMC / Eau (solvant), ci-après dénommé MM2.

Une solution à 10% en poids de carboxyméthyl cellulose (CMC) de faible masse (grade Finnfix® 2) a été réalisée au préalable par dissolution de la poudre du polymère de CMC dans de l'eau déminéralisée. La solution a été agitée à température ambiante pendant 60 min.

20 kg de NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation. 61,1 kg de solution de CMC à 10 % dans l'eau déminéralisée a été injectée sous forme liquide à 30°C dans la 1ère zone du co-malaxeur. Le complément de CMC (18,9 kg) a été introduit sous forme de poudre dans la première trémie d'alimentation. Les consignes de température et le débit au sein du co-malaxeur étaient les suivants : Zone 1 : 30°C, Zone 2 : 30°C, Vis : 30°C, débit : 15 kg/h.

La composition du mélange sortant de la filière était la suivante : 20 % NTC / 25 % CMC et 55 % eau.

A la sortie de la filière, la découpe des granulés du mélange-maître a été réalisée à sec. Les granulés ont été séchés dans une étuve à 80°C pendant 6 heures pour éliminer l'eau. La composition du mélange-maître final était la suivante : 45 % en poids de nanotubes de carbone, 55 % en poids de CMC.

20

Exemple 3 : Préparation d'un mélange-maître à base de nanofibres de carbone

Une solution à 5% en poids de PVDF (Kynar® HSV 900 d'ARKEMA) a été réalisée par dissolution de la poudre du polymère dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) ; la solution a été agitée à 50°C pendant 60 min.

Des nanofibres de carbone (VGCF® de SHOWA DENKO) ont été introduites dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation. La solution de PVDF (Kynar® HSV 900) à 5% dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) a été injectée sous forme liquide à 80°C dans la 1ère zone du co-malaxeur. Les consignes de température et le débit au sein

du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 80°C, Zone 2 : 80°C, Vis : 60°C, débit : 15 kg/h.

A la sortie de la filière, la découpe des granulés du mélange-maître a été réalisée à sec. Les granulés ont été conditionnés dans un récipient hermétique pour éviter la perte du NMP lors du stockage. La composition du mélange-maître final était la suivante : 25% en poids de nanofibres, 3,75% en poids de résine PVDF et 71,25% en poids de NMP.

Exemple 4 : Préparation d'un mélange-maître à base de noir de carbone

Une solution à 5% en poids de PVDF (Kynar® HSV 900 d'ARKEMA) a été réalisée par dissolution de la poudre du polymère dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) ; la solution a été agitée à 50°C pendant 60 min.

Du noir de carbone (Super P® de TIMCAL) a été introduit dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation. La solution de PVDF (Kynar® HSV 900) à 5% dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) a été injectée sous forme liquide à 80°C dans la 1ère zone du co-malaxeur. Les consignes de température et le débit au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 80°C, Zone 2 : 80°C, Vis : 60°C, débit : 15 kg/h.

A la sortie de la filière, la découpe des granulés du mélange-maître a été réalisée à sec. Les granulés ont été conditionnés dans un récipient hermétique pour éviter la perte du NMP lors du stockage. La composition du mélange-maître final était la suivante : 25% en poids de noir de carbone, 3,75% en poids de résine PVDF et 71,25% en poids de NMP.

Exemple 5 : Préparation de matériaux absorbants sous forme de revêtement

Chaque mélange-maître des exemples 1 à 4 est ensuite mélangé dans une matrice polymère sous la forme de latex acrylique (Craymul® 2502 de Cray Valley) ou sous la forme d'un latex de PVDF (Kynar Aquatec® d'Arkema).

Pour obtenir une dispersion optimale de nanotubes de carbone, sans déstabilisation du latex lors de l'étape de dispersion, le mélange-maître est au préalable dispersé dans l'eau. Cette étape de dispersion est réalisée au moyen d'un disperseur de type rotor-stator tel que Silverson L4RT opérant à 6,000 tours par minute pendant 30 minutes. La dispersion obtenue est ensuite mélangée au latex au moyen d'un mélangeur à pales opérant à 100 tours par minute pendant 5 minutes. Dans ce mode de réalisation, la concentration en NTC est toujours au moins égale à 0,1% en poids du mélange.

Le matériau obtenu se présente sous forme d'un produit liquide tel qu'une peinture permettant de réaliser un revêtement de tout ou partie de la structure que l'on désire rendre absorbante d'ondes électromagnétiques voire furtive c'est-à-dire invisible aux radars.

Ce matériau peut être transformé en un film pour servir également de revêtement à une structure. Dans ce cas, il est aisé de recouvrir la structure avec plusieurs couches de film. Chaque couche peut, par exemple avoir des paramètres d'efficacité d'absorption différents. On obtient des paramètres d'efficacité d'absorption différents avec des films fabriqués à partir de produits liquides absorbants dont les concentrations en NTC sont différentes. Cette technique permet de maximiser l'efficacité d'absorption du revêtement, notamment en vue de rendre une structure furtive.

Exemple 6 : Fabrication d'un mélange-maître à base de résine thermodurcissable et son utilisation pour préparer une structure composite consolidée

On a préparé, dans le même co-malaxeur que celui décrit à l'Exemple 1 une formulation renfermant : 25% en poids de nanotubes de carbone, 70% en poids de résine époxy et 5% en poids d'un diluant réactif (Cardura E10P de HEXON).

Les nanotubes ont été introduits dans la première trémie d'alimentation du co-malaxeur. La résine époxy a été injectée à 80°C dans la 1ère zone du co-malaxeur et le diluant a été injecté à 40°C dans la 2ème zone du co-malaxeur. Après malaxage, à la sortie de l'extrudeuse de reprise portée à 70-80°C, on a obtenu un matériau composite solide en sortie de filière, qui a été conditionné directement sans granulation.

Ce mélange-maître est mélangé à une matrice de polymère thermodurcissable à température ambiante qui sert à consolider une structure composite en fibre de verre, en fibres de carbone ou en fibres minérales. Le polymère thermodurcissable est une matrice en résine époxy ou en résine vinylester. Après ajout d'un durcisseur tel qu'un anhydride d'acide ou une amine pour les résines époxy, ou dans le cas des résines vinylester un peroxyde tel que Luperox d'Arkema, la consolidation de la structure composite par le mélange obtenu est réalisée par un procédé d'infusion ou de moulage par transfert de résine.

Exemple 7 : Préparation d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques sous la forme d'un film.

Un revêtement de type acrylique a été réalisé par l'incorporation de NTC via le mélange maître MM2 contenant 45% de NTC et 55% de carboxyméthylcellulose.

Pour la fabrication du film, le mélange-maître MM2 a d'abord été dispersé dans l'eau pour atteindre une concentration en NTC de 2%. Cette dispersion a été réalisée au moyen d'un disperseur de type rotor-stator tel que Silverson L4RT opérant à 6,000 tours par minute pendant 30 minutes. La dispersion obtenue a ensuite été mélangée au latex acrylique

Craymul® 2502 au moyen d'un mélangeur à pales opérant à 100 tours par minute pendant 5 minutes. Le mélange a été filmé pour atteindre une épaisseur de 500-600 microns et une concentration en NTC de 6% (du film sec).

5 Les films d'épaisseur 490 nm et 600 nm ont été caractérisés en efficacité de blindage dans la gamme 100 MHz à 3 GHz.

La figure 1 illustre des courbes d'efficacité d'atténuation (en dB) pour ces différents matériaux en fonction de la fréquence, les mesures ayant été faites pour
10 des fréquences allant de 0,01GHz à 3GHz.

La courbe A correspond à la courbe d'efficacité d'atténuation d'un échantillon d'aluminium d'épaisseur 1mm (comparatif). La courbe B correspond à la courbe d'efficacité d'atténuation du film de 490 micromètres d'épaisseur
15 (normalisé à 1 mm) en matériau selon la présente invention et la courbe C correspond à la courbe d'efficacité d'atténuation du film d'épaisseur d'environ 600 micromètres (normalisé à 1 mm) en matériau selon la présente invention.

20 On constate que les films selon la présente invention absorbent au moins 10 dB dans la gamme 0,7 à 3GHz et au moins 20 dB dans la gamme 1 à 3 GHz. La plaque d'aluminium est utilisée comme référence de matériau extrêmement efficace en terme d'atténuation d'ondes électromagnétiques. L'onde
25 électromagnétique incidente est en grande partie réfléchie par la plaque, une très faible quantité de cette onde traverse la plaque, l'intensité de l'onde après traversée de la plaque est atténuée par rapport à l'onde incidente. La transmission à travers la plaque d'aluminium montre une atténuation d'au
30 moins 40 dB sur cette même gamme de fréquences. La plaque d'aluminium est efficace pour effectuer un blindage vis-à-vis d'ondes incidentes mais pas en tant que matériau utilisable pour rendre des structures furtives aux radars.

35 **Exemple 8 : Caractéristiques diélectriques de films contenant des NTC**

En maintenant le même protocole que dans l'exemple 7 mais en faisant varier la concentration en NTC dans les films, on peut voir une variation des paramètres Epsilon prime et Epsilon seconde, caractéristiques des propriétés diélectriques (Norme ASTM D2520). Les variations de ces 2 paramètres indiquent qu'il est possible de modifier les propriétés d'absorption d'ondes électromagnétiques de composites ou du revêtement en fonction de la concentration en NTC. La fabrication de structures multi-couches contenant des niveaux variables de NTC permet de réaliser des structures, telles que des éoliennes, ayant ainsi des propriétés de furtivité, c'est-à-dire d'invisibilité radar.

Matériaux Film – MM 2	Ep mm	Méthode de mesure 1				Méthode de mesure 2		
		1,2 GHz	2,45 GHz	5,6 GHz	8,8 GHz	18 GHz	35GHz	95 GHz
0,5 % NTC	0,5	6,1	5,2	4,75	4,5	4,1	3,6	3,5
0,75 % NTC	0,5	10,6	7,4	6,22	5,6	4,2	3,7	3,7
0,85 % NTC	0,5	12,1	7,8	6,8	6	4,4	4,2	4,2
1 % NTC	0,53	13,3	9	7	6,2	4,8	4,6	4,5
3 % NTC	0,52	35,3	27,6	21,9	-	5,9	5	4,7

Ce premier tableau donne des résultats de mesure de l'efficacité d'absorption exprimée par le paramètre Epsilon prime en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été effectuées avec deux techniques de mesures opérées sur des films d'épaisseur quasi identiques réalisés à partir du mélange-maître MM2 et en faisant varier la concentration en NTC de 0,5% à 3%. On peut voir que le paramètre Epsilon prime augmente en augmentant le taux de NTC pour toutes les fréquences du tableau.

La première technique de mesure (dans le tableau « Méthode de mesure 1 ») consiste à opérer un test de transmission dans une cavité résonante (des cavités résonnantes à 1,2 ; 2,45 ; 5,6 et 8,8 GHz ont été utilisées avec un analyseur de réseaux vectoriels N5242A de marque Agilent).

La deuxième technique de mesure consiste à opérer le test de transmission en espace libre (l'appareil utilisé est un analyseur de réseaux vectoriels MVNA350 de la société AMmm).

Ce tableau ci-dessous donne des résultats pour des mesures effectuées dans les mêmes conditions que le tableau précédent

mais relative à l'efficacité d'absorption exprimée par le paramètre Epsilon seconde

Matériaux Film – MM-2	Ep mm	Méthode de mesure 1				Méthode de mesure 2		
		1,2 GHz	2,45 GHz	5,6 GHz	8,8 GHz	18 GHz	35GHz	95 GHz
0,5 % NTC	0,5	0,37	0,4	0,37	0,4	0,5	0,5	0,45
0,75 % NTC	0,5	1,4	1,4	1,5	1,2	1,4	1,2	0,8
0,85 % NTC	0,5	1,7	1,65	1,7	1,4	1,6	1,5	0,95
1 % NTC	0,53	8,9	8,3	8,2	-	8	4,4	1,9
3 % NTC	0,52	11,7	10	10,8	-	9,6	5,8	2,6

5 Ainsi le matériau proposé selon la présente invention présente une efficacité d'absorption pour une gamme de fréquence étendue. Il est particulièrement adapté pour la réalisation de matériaux composites ou de revêtement des pièces permettant d'assurer un blindage vis-à-vis des ondes
10 électromagnétiques ou de rendre ces pièces furtives. Ces matériaux sont particulièrement adaptés à la fabrication de pièces mobiles comme notamment des pales d'éoliennes afin des les rendre furtives et réduire la détection de faux échos par les radars.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques comprenant des nanoparticules de carbone, caractérisé en ce qu'il comprend au moins l'étape consistant en ce qu'un mélange-maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère est mélangé dans une émulsion ou suspension polymérique stable en phase aqueuse telle qu'un latex afin d'obtenir un matériau apte à être utilisé comme revêtement d'une structure ledit matériau étant apte à absorber les radiations d'ondes électromagnétiques reçues et réfléchies dans une gamme de fréquences allant de la bande WHF c'est-à-dire des très hautes fréquences, à la bande W c'est-à-dire aux hyperfréquences et plus particulièrement dans une gamme de fréquences allant de 100MHz à 100GHz, avec une efficacité d'absorption mesurée d'au moins 10dB dans au moins une partie de la gamme de fréquences citée.

2 Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon la revendication 1, caractérisé en ce que le le mélange-maître est mélangé à une suspension de particules de polymère fluoré tel que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) dans l'eau, une suspension de particules acryliques dans l'eau ou bien une émulsion de particules de polymère thermodurcissable dans l'eau.

3. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau de revêtement obtenu est un liquide comme une peinture ou, se présente comme un film après mise en forme.

4. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau de revêtement est obtenu par superposition de plusieurs couches de ce revêtement dont la concentration en nanoparticules de carbone varie d'une couche à l'autre.

5. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon l'une quelconque des

revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant polymère du mélange maître est choisi dans le groupe constitué par les polysaccharides, les polysaccharides modifiés, les polyéthers, les polyesters, les polymères acryliques, les polycarbonates, les polyimines, les poly-amides, les polyacrylamides, les polyuréthanes, les poly-époxydes, les polyphosphazènes, les polysulfones, les polymères halogénés, les caoutchoucs naturels, les élastomères fonctionnalisés ou non, notamment les élastomères à base de styrène, butadiène et/ou isoprène, et leurs mélanges.

6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que le liant polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères halogénés et de façon préférée parmi les polymères fluorés.

7. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon la revendication 5, caractérisé en ce que le liant polymère est choisi dans le groupe constitué par les polysaccharides modifiés et de façon préférée parmi les celluloses modifiées telles que la carboxyméthyl cellulose (CMC).

8. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange-maître comporte en outre au moins un solvant.

9. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le liant polymère du mélange-maître comprend au moins une résine thermodurcissable qui est choisie parmi les polyesters insaturés, les résines époxy, les esters vinyliques, les résines phénoliques, les polyuréthanes, les cyanoacrylates et les polyimides, tels que les résines bis-maléimide, les aminoplastes (résultant de la réaction d'une amine telle que

la mélamine avec un aldéhyde tel que le glyoxal ou le formaldéhyde) et leurs mélanges.

10. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant les ondes électromagnétiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules de carbone sont choisies parmi les nanotubes de carbone, les graphènes, les graphites naturels, les graphites expansés, les noirs de carbone nanométriques, les nanofibres de carbone, ou leurs mélanges, de préférence les nanotubes de carbone.

11. Matériau absorbant les ondes électromagnétiques, susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un revêtement contenant de 0,1% à 50% de nanoparticules de carbone, de préférence de 0,5 à 10% de nanoparticules de carbone.

12. Utilisation du matériau absorbant selon la revendication 11, ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la fabrication de pièces mobiles et en particulier des pales d'éoliennes.

13. Utilisation d'un mélange maître contenant de 3% à 50% en poids de nanoparticules de carbone, telles que des nanotubes de carbone et au moins un liant polymère pour conférer des propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques à un matériau de revêtement d'une structure.

1/1

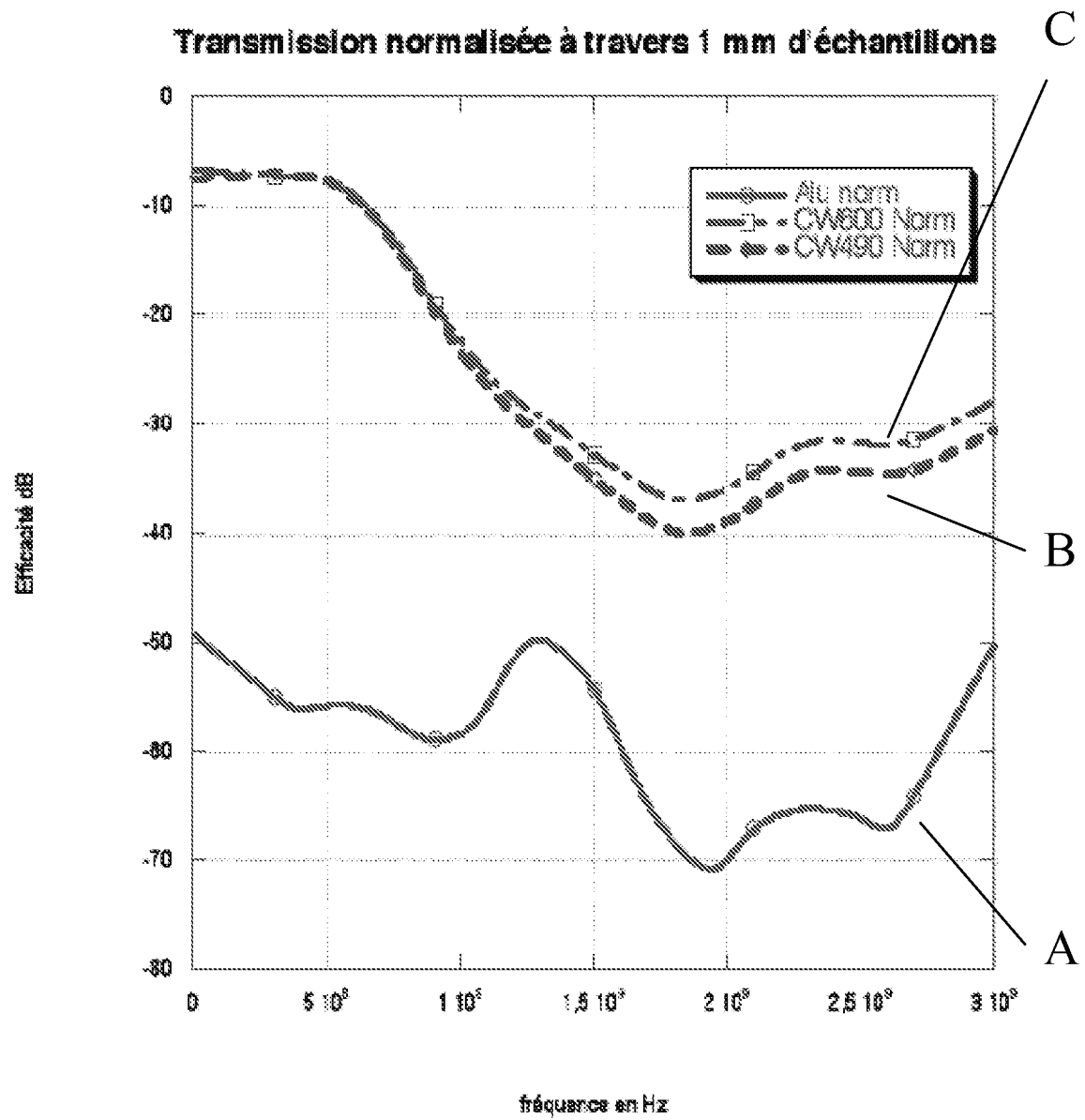


FIGURE I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/00 B82Y30/00 C08J5/24 C08J3/22 H01B1/24
C09D5/00 G01S7/36 F03D11/00

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J B82Y H01B C09D G01S F03D

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)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/136715 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; EL BOUNIA NOUR-EDDINE) 28 December 2006 (2006-12-28) cited in the application page 5, line 25 - page 6, line 17 -----	1,3, 10-13
X	WO 2006/072741 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; EL BOUNIA NOUR-EDDINE [FR]) 13 July 2006 (2006-07-13) page 9, line 10 - line 24 -----	11-13
X	DE 10 2006 048920 B3 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 21 May 2008 (2008-05-21) cited in the application abstract ----- -/-	11,12

☒ 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

30 August 2012

Date of mailing of the international search report

13/09/2012

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

Andriollo, Giovanni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051026

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/093598 A2 (CYTEC TECH CORP [US]; SANG JUNJIE JEFFREY [US]; KOHLI DALIP KUMAR [US]) 19 August 2010 (2010-08-19) claims 1,8,13	11,12

X	WO 2010/144183 A1 (LOCKHEED CORP [US]; SHAH TUSHAR K [US]; MALECKI HARRY C [US]) 16 December 2010 (2010-12-16) cited in the application claims 1-10 & US 2010/270069 A1 (SHAR TUSHAR K [US] ET AL) 28 October 2010 (2010-10-28)	11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006136715 A1	28-12-2006	EP 1893689 A1 WO 2006136715 A1	05-03-2008 28-12-2006
WO 2006072741 A1	13-07-2006	AT 435078 T CA 2593476 A1 CN 101098921 A EP 1836244 A1 FR 2880353 A1 JP 2008527064 A KR 20070092725 A US 2009121196 A1 WO 2006072741 A1	15-07-2009 13-07-2006 02-01-2008 26-09-2007 07-07-2006 24-07-2008 13-09-2007 14-05-2009 13-07-2006
DE 102006048920 B3	21-05-2008	NONE	
WO 2010093598 A2	19-08-2010	AU 2010213946 A1 CA 2752503 A1 CN 102317383 A EP 2396375 A2 KR 20110129896 A TW 201035994 A US 2010209690 A1 WO 2010093598 A2	08-09-2011 19-08-2010 11-01-2012 21-12-2011 02-12-2011 01-10-2010 19-08-2010 19-08-2010
WO 2010144183 A1	16-12-2010	AU 2010238610 A1 AU 2010259173 A1 CA 2758568 A1 CA 2758570 A1 CN 102458825 A CN 102461361 A EP 2421702 A1 EP 2422595 A1 KR 20120017034 A KR 20120023640 A US 2010270069 A1 US 2010271253 A1 WO 2010124260 A1 WO 2010144183 A1	27-10-2011 27-10-2011 28-10-2010 16-12-2010 16-05-2012 16-05-2012 29-02-2012 29-02-2012 27-02-2012 13-03-2012 28-10-2010 28-10-2010 28-10-2010 16-12-2010

PCT/FR2012/051026

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051026

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/093598 A2 (CYTEC TECH CORP [US]; SANG JUNJIE JEFFREY [US]; KOHLI DALIP KUMAR [US]) 19 août 2010 (2010-08-19) revendications 1,8,13 -----	11,12
X	WO 2010/144183 A1 (LOCKHEED CORP [US]; SHAH TUSHAR K [US]; MALECKI HARRY C [US]) 16 décembre 2010 (2010-12-16) cité dans la demande revendications 1-10 & US 2010/270069 A1 (SHAR TUSHAR K [US] ET AL) 28 octobre 2010 (2010-10-28) -----	11,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051026

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006136715 A1	28-12-2006	EP 1893689 A1 WO 2006136715 A1	05-03-2008 28-12-2006
WO 2006072741 A1	13-07-2006	AT 435078 T CA 2593476 A1 CN 101098921 A EP 1836244 A1 FR 2880353 A1 JP 2008527064 A KR 20070092725 A US 2009121196 A1 WO 2006072741 A1	15-07-2009 13-07-2006 02-01-2008 26-09-2007 07-07-2006 24-07-2008 13-09-2007 14-05-2009 13-07-2006
DE 102006048920 B3	21-05-2008	AUCUN	
WO 2010093598 A2	19-08-2010	AU 2010213946 A1 CA 2752503 A1 CN 102317383 A EP 2396375 A2 KR 20110129896 A TW 201035994 A US 2010209690 A1 WO 2010093598 A2	08-09-2011 19-08-2010 11-01-2012 21-12-2011 02-12-2011 01-10-2010 19-08-2010 19-08-2010
WO 2010144183 A1	16-12-2010	AU 2010238610 A1 AU 2010259173 A1 CA 2758568 A1 CA 2758570 A1 CN 102458825 A CN 102461361 A EP 2421702 A1 EP 2422595 A1 KR 20120017034 A KR 20120023640 A US 2010270069 A1 US 2010271253 A1 WO 2010124260 A1 WO 2010144183 A1	27-10-2011 27-10-2011 28-10-2010 16-12-2010 16-05-2012 16-05-2012 29-02-2012 29-02-2012 27-02-2012 13-03-2012 28-10-2010 28-10-2010 28-10-2010 16-12-2010