

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 940 659**

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

②1 N° d'enregistrement national : **08 59090**

⑤1 Int Cl⁸ : **D 01 F 6/62** (2006.01), D 01 F 6/00, 1/10, C 08 K 7/24,
A 41 D 13/00, 31/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.12.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.07.10 Bulletin 10/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : COLLETTE CHRISTIAN et POULIN
PHILIPPE.

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

⑦4 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 FIBRE COMPOSITE A BASE DE PEKK, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SES UTILISATIONS.

⑤7 La présente invention concerne une fibre composite renfermant une matrice polymérique thermoplastique comprenant une polyéthercétonecétone (PEKK), dans laquelle sont dispersés des nanotubes, notamment de carbone. Elle concerne également un procédé de fabrication de cette fibre composite, ainsi que ses utilisations.

FR 2 940 659 - A1



**Fibre composite à base de PEKK, son procédé de
fabrication et ses utilisations**

5 La présente invention concerne une fibre composite,
notamment conductrice, constituée d'une matrice
polymérique thermoplastique comprenant une
polyéthercétonecétone (PEKK), dans laquelle sont
dispersés des nanotubes, notamment de carbone. Elle
10 concerne également un procédé de fabrication de cette
fibre composite, ainsi que ses utilisations.

 On a recours, pour la fabrication de textiles
chauffants tels que des vêtements, couvertures, sièges
15 automobiles ou garnitures protectrices du froid
(destinées par exemple à protéger des cuves de fuel) à
des fibres conductrices susceptibles de laisser circuler
le courant électrique en leur sein et de générer, par
effet Joule, de la chaleur.

20 Les fibres conductrices trouvent également un
intérêt dans des applications où l'effet chauffant n'est
pas recherché, pour leurs propriétés antistatiques, en
particulier dans la fabrication de pièces aéronautiques
25 ou automobiles ou pour le blindage électromagnétique
d'équipements électroniques, par exemple pour dissiper
les charges électriques issues de frottements, induites
en particulier lors de la circulation d'un fluide dans
une conduite thermoplastique.

30 Les fibres conductrices connues dans l'art antérieur
comprennent :

- les fils métalliques, qui ont l'inconvénient d'être lourds et susceptibles de s'oxyder,
- les fibres de polymères intrinsèquement conducteurs, qui résistent mal aux lavages et sont peu stables, dans la mesure où ils sont sensibles à l'oxydation et également à la chaleur dégagée par effet Joule qui peut dégrader chimiquement (par exemple réticuler) le polymère et/ou altérer ses propriétés mécaniques au-delà d'une certaine température,
- les fibres de polymères rendus conducteurs par dépôt de particules conductrices à leur surface, telles que les fibres argentées, dont le revêtement est susceptible de se dégrader par frottement et usure, et
- de fibres de polymères chargés en leur sein de particules conductrices, à base de carbone ou de métaux.

Dans cette dernière catégorie de fibres conductrices, on peut citer les matrices polymères renforcées par des nanotubes de carbone, telles que décrites dans le brevet US-6,331,265 de la Demanderesse. Ce brevet divulgue ainsi diverses matrices polymères, notamment à base de polyétheréthercétone (ou PEEK), mais préférentiellement à base de polyoléfines, qui sont renforcées par des nanotubes de carbone selon un procédé permettant d'optimiser les propriétés mécaniques de la fibre, les propriétés de conduction électrique n'étant pas particulièrement recherchées.

Or, il est apparu à la Demanderesse que certains matériaux composites à base d'un autre type de polyéthercétone, à savoir une polyéthercétonecétone (ou PEKK), et de nanotubes - notamment de carbone - présentaient non seulement de bonnes propriétés

mécaniques (notamment module d'Young et résistance à la rupture), mais également des propriétés de conduction de l'électricité alliées à une très bonne stabilité thermique, leur permettant de véhiculer une grande densité de courant sans que la chaleur dégagée par effet Joule ne les détériore chimiquement de manière à altérer sensiblement leur aspect et/ou leurs propriétés mécaniques. Ces matériaux composites présentent également une bonne aptitude au filage par voie fondue. Cette combinaison de propriétés rend ces matériaux bien adaptés à la fabrication de fibres conductrices pour la fabrication de textiles chauffants ou d'autres matériaux conducteurs tels que décrits précédemment, en particulier de matériaux antistatiques soumis à d'importantes contraintes thermiques et/ou mécaniques. Ils présentent en outre une biocompatibilité permettant d'envisager leur utilisation dans des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de sutures.

Il est, certes, connu de la demande WO 2005/081781 de fabriquer des composites à base de polymères, tels que le PEEK ou le PEKK, et de nanotubes de carbone. Ces composites sont utilisés pour fabriquer des articles moulés destinés à l'emballage de composants électroniques ou à la réalisation de plaques bipolaires pour cellules électrochimiques. Il n'est toutefois pas envisagé d'en faire des fibres.

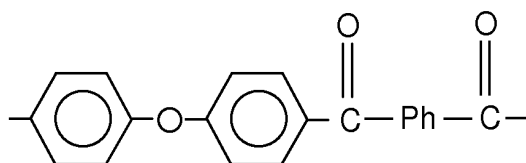
De même, la société OXFORD PERFORMANCE MATERIALS, INC. commercialise, sous les dénominations commerciales OXXPEKK[®], différents grades de PEKK stables en température, dont certains (OXPEEK[®]-IG et OXPEEK[®]-MG grades 230C et 240C) sont renforcés par des fibres de

verre ou de carbone. Ces composites ne sont toutefois pas transformables en fibres au sens de l'invention. En effet, compte tenu du diamètre (de l'ordre de 5 à 10 μm) des fibres de carbone, celles-ci sont difficiles à disperser de façon homogène dans les fibres composites et peuvent donc créer des défauts susceptibles d'obstruer les filtres ou orifices de filières utilisés dans la formation des fibres composites.

La présente invention a donc pour objet une fibre composite, notamment conductrice, constituée d'une matrice polymérique thermoplastique comprenant une polyéthercétonecétone (PEKK), dans laquelle sont dispersés des nanotubes, en particulier à base de carbone.

Par "fibre composite", on entend, au sens de la présente invention, une fibre constituée d'un brin dont le diamètre est compris entre 100 nm et 300 μm , de préférence entre 1 et 100 μm , mieux, entre 2 et 50 μm .

Par "PEKK", on entend dans le cadre de cette description un polymère comprenant, et de préférence constitué, de monomères répondant à la formule générale (A) suivante :



A

dans laquelle Ph représente un groupe 1,4-phénylène (auquel cas le motif $\text{---CO---Ph---CO---}$ désigne un groupe téréphtalyle (T)) et/ou de monomères de formule (I) dans

laquelle Ph représente un groupe 1,3-phénylène (auquel cas le motif -CO-Ph-CO- désigne un groupe isophtalyle (I)). Les groupes phényle peuvent éventuellement être substitués par des groupements alkyle en C₁ à C₈.

5

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, le polymère comprend, et est avantageusement constitué, d'une combinaison des monomères précités. Dans ce cas, le rapport molaire (T)/(I) peut être compris entre 80:20 et
10 20:80, de préférence entre 60:40 et 50:50, bornes incluses.

Le PEKK utilisable selon l'invention peut être cristallin, semi-cristallin ou amorphe. On préfère
15 toutefois utiliser un PEKK amorphe, qui permet d'obtenir une orientation plus favorable des chaînes polymères dans l'axe des fibres composites formées à partir du PEKK, et donc de meilleures propriétés mécaniques de ces fibres composites. On préfère par ailleurs que le PEKK présente
20 une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 150 et 170°C (bornes comprises). Son point de fusion, lorsqu'il existe, peut par exemple être compris entre 280 et 400°C, de préférence entre 300 et 370°C, bornes incluses.

25

Des PEKK convenant à une utilisation dans la présente invention sont notamment disponibles auprès de la société OXFORD PERFORMANCE MATERIALS sous les dénominations commerciales OXPEKK[®]-SP, OXPEKK[®]-C et
30 OXPEKK[®]-C-E.

La présente invention a par ailleurs pour objet une fibre composite renfermant une matrice polymérique

contenant principalement une polyaryléther cétone (PAEK) notamment amorphe dans laquelle sont dispersés des nanotubes d'au moins un élément chimique de la colonne IIIa, IVa ou Va du tableau périodique des éléments.

5

Outre le PEKK ou le PAEK, la matrice polymérique utilisée selon l'invention peut par ailleurs contenir au moins un adjuvant choisi notamment parmi les plastifiants, les stabilisants anti-oxygène, les stabilisants à la lumière, les colorants, les agents anti-chocs, les agents antistatiques, les agents ignifugeants, les lubrifiants, et leurs mélanges, pour autant que ceux-ci ne nuisent pas à l'obtention d'une fibre conductrice. La matrice polymérique peut, en variante ou en plus, comprendre au moins un autre polymère thermoplastique compatible avec le PEKK ou rendu compatible avec celui-ci.

10
15

Le second constituant de la fibre composite selon l'invention est une dispersion de nanotubes, qui sont avantageusement constitués d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique. Les nanotubes peuvent ainsi être à base de bore, de carbone, d'azote, de phosphore, de silicium ou de tungstène. Ils peuvent par exemple contenir, par exemple être constitués, de carbone, de nitrure de carbone, de nitrure de bore, de carbure de bore, de phosphure de bore, de nitrure de phosphore ou de boronitrure de carbone ou encore de silicium ou de tungstène.

20
25
30

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, on utilise des nanotubes de carbone (ou "NTC"). Il s'agit

de fibrilles de carbone graphitique, creuses, comportant chacune une ou plusieurs parois tubulaires graphitiques orientées selon l'axe de la fibrille. 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 selon un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour "Chemical Vapour Deposition"). Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 3 à 15 feuillets et plus préférentiellement de 3 à 10 feuillets.

Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 100 nm, plus préférentiellement de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 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 voire supérieur à 1000. Les nanotubes se différencient ainsi des fibres de carbone qui sont plus longues et de plus grand diamètre et se prêtent donc moins bien aux techniques classiques d'extrusion de matériaux thermoplastiques que les nanotubes.

Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 500 m^2/g (bornes comprises), généralement entre 100 et 300 m^2/g pour les nanotubes multiparois, et elle peut même aller jusqu'à 1300 m^2/g dans le cas des nanotubes monoparois. Leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5 g/cm^3 (bornes comprises) et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2 g/cm^3 (bornes comprises).

Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA France 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 oeuvre dans le procédé selon l'invention.

10

Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en oeuvre dans des appareils tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à
15 couteaux, à jet de gaz ou tout autre 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.

20

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, provenant
25 de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment être compris entre 1 :2 et 1 :3 (bornes incluses). L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une
30 durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés.

L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en 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 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.

Afin d'éliminer les résidus métalliques de catalyseur, il est également possible de soumettre les nanotubes à un traitement thermique d'au moins 1000°C, par exemple de 1200°C.

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

Le traitement ou non (chimique ou recuit) des nanotubes est fonction de l'utilisation finale du matériau thermoplastique renforcé par les fibres.

5

Les nanotubes peuvent représenter de 0,1 à 50% en poids, et de préférence de 1 à 10% en poids, par rapport au poids de la fibre composite selon l'invention.

10

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de la fibre composite à base de PEKK décrite précédemment, comprenant les étapes successives consistant à :

(a) disperser les nanotubes, éventuellement sous forme de mélange-maître dans une partie de la matrice polymère, dans tout ou l'autre partie de la matrice polymère, pour obtenir un mélange composite,

15

(b) transformer ledit mélange composite en fibres.

20

L'étape (a), qui consiste à mélanger les nanotubes au PEKK, peut être conduite dans un appareillage quelconque. On préfère que les nanotubes et le polymère thermoplastique soient mélangés par compoundage à l'aide de dispositifs usuels tels que des extrudeuses bi-vis ou des co-malaxeurs. Ils peuvent être introduits

25

simultanément ou en des endroits différents de l'extrudeuse. Dans ce procédé, des granulés ou de la poudre de polymère sont typiquement mélangés à l'état fondu avec les nanotubes.

30

En variante, les nanotubes peuvent être dispersés par tout moyen approprié dans le polymère thermoplastique se trouvant en solution dans un solvant. Dans ce cas, la

dispersion peut être améliorée, selon une forme d'exécution avantageuse de la présente invention, par l'utilisation de systèmes de dispersion (tels que des ultrasons ou un système rotor-stator) ou encore à l'aide
5 d'agents dispersants particuliers.

Les agents dispersants peuvent être notamment choisis parmi les plastifiants. En variante, l'agent dispersant peut être un copolymère comprenant au moins un
10 monomère hydrophile anionique et au moins un monomère incluant au moins un cycle aromatique, tels que les copolymères décrits dans le document FR-2 766 106, le rapport en poids de l'agent dispersant aux nanotubes allant de préférence de 0,6:1 à 1,9:1. Dans une autre
15 forme d'exécution encore, l'agent dispersant peut être un homo- ou un copolymère de vinylpyrrolidone, le rapport en poids des nanotubes à l'agent dispersant allant dans ce cas de préférence de 0,1 à moins de 2. D'une manière générale, l'agent dispersant peut également être
20 sélectionné parmi les molécules ou macromolécules synthétiques ou naturelles, à caractère amphiphile, telles que les tensioactifs, présentant une affinité à la fois avec le milieu de dispersion et avec les nanotubes.

25 Dans un mode de réalisation de l'invention, les nanotubes utilisés dans l'étape (a) se trouvent sous forme de mélange-maître avec une partie de la matrice polymère et sont dilués, dans l'étape (a) avec le reste de la matrice polymère. Dans ce mode de réalisation, les
30 nanotubes peuvent représenter de 3% à 30% en poids, par rapport au poids du mélange-maître, et préférentiellement de 5% à 20%.

Le mélange composite résultant de l'étape (a) est ensuite transformé en fibres dans l'étape (b). La formation de ces fibres peut être avantageusement effectuée suivant un procédé de filage par voie fondue, de préférence par passage dans une extrudeuse pourvue d'une filière de faible diamètre. Il pourra être avantageux de conduire cette étape sous atmosphère inerte pour préserver la structure des nanotubes. Selon une autre variante, les fibres peuvent être obtenues suivant un procédé par voie solvant.

Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape supplémentaire (c) consistant à étirer les fibres obtenues, à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du PEKK et de préférence inférieure à sa température de fusion (si elle existe). Une telle étape, décrite dans le brevet US-6,331,265 qui est incorporé ici par référence, permet d'orienter les nanotubes et le polymère sensiblement dans la même direction, selon l'axe de la fibre, et d'améliorer ainsi les propriétés mécaniques de cette dernière, notamment son module de traction (module d'Young) et sa ténacité (seuil de rupture). Le rapport d'étirage, défini comme le rapport de la longueur de la fibre après étirage à sa longueur avant étirage, peut être compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, bornes incluses. L'étirage peut se faire en une seule fois, ou en plusieurs fois en laissant la fibre relaxer légèrement entre chaque étirage. Cette étape d'étirage est de préférence conduite en faisant passer les fibres dans une série de rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes, ceux qui déroulent la fibre tournant à plus faible vitesse que ceux qui la réceptionnent. Pour

atteindre la température d'étirage voulue, on peut soit faire passer les fibres dans des fours disposés entre les rouleaux, soit utiliser des rouleaux chauffants, soit combiner ces deux techniques. Cette étape d'étirage est
5 rendue plus aisée par l'utilisation de PEKK amorphe.

Cette étape d'étirage permet de consolider la fibre et d'atteindre des contraintes au seuil à la rupture élevées.
10

En outre, bien que les fibres composites obtenues selon ce procédé soient intrinsèquement conductrices, c'est-à-dire présentent une résistivité qui peut être inférieure à 10^5 ohm.cm à température ambiante, leur
15 conductivité électrique peut encore être améliorée par des traitements thermiques.

Enfin, ces fibres composites sont capables de supporter de fortes densités de courant sans que leurs propriétés mécaniques et leur aspect ne se trouvent
20 sensiblement altérés, en raison, d'une part, de la bonne stabilité thermique du PEKK et, d'autre part, de la capacité des nanotubes à dissiper la chaleur.

La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une fibre composite, comprenant les
25 étapes suivantes :

(a) La dispersion de nanotubes d'au moins un élément chimique de la colonne IIIa, IVa ou Va
30 du tableau périodique des éléments dans une matrice thermoplastique contenant principalement une polyaryléther cétone (PAEK),

- (b) La transformation du mélange obtenu pour former une fibre et
- (c) éventuellement l'étirage de la fibre obtenue.

5 Compte tenu des propriétés avantageuses décrites ci-dessus, les fibres composites selon l'invention peuvent être utilisées pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ; d'armures de flexible off-shore ; d'éléments de carrosserie automobile ou de
10 châssis moteur ; d'emballages et de textiles antistatiques, notamment pour la protection de silos ; de dispositifs de blindage électromagnétique, notamment pour la protection de composants électroniques ; de textiles chauffants ; de câbles conducteurs; de capteurs,
15 notamment de capteurs de déformation ou de contraintes mécaniques ; ou de dispositifs biomédicaux tels que des fils de suture ou des cathéters.

 L'invention a en particulier pour objet une pièce
20 composite de structure mécanique contenant des fibres composites telles que décrites précédemment (à base de PEKK ou de PAEK).

 La fabrication de ces pièces composites peut être
25 réalisée suivant différents procédés, impliquant en général une étape d'imprégnation des fibres par une matrice polymérique. Cette étape d'imprégnation peut elle-même être effectuée suivant différentes techniques, en fonction notamment de la forme physique de la matrice
30 utilisée (pulvérulente ou plus ou moins liquide). L'imprégnation des fibres est de préférence réalisée suivant un procédé d'imprégnation en lit fluidisé, dans lequel la matrice polymérique se trouve à l'état de

poudre. Les fibres peuvent elles-mêmes être imprégnées telles quelles ou après une étape de tissage en un tissu constitué d'un réseau bidirectionnel de fibres.

5 Les fibres selon l'invention peuvent être introduites dans un matériau thermoplastique, un matériau élastomère ou un matériau thermodurcissable.

10 Ces semi-produits sont ensuite utilisés dans la fabrication de la pièce composite recherchée. Différents tissus de fibres pré-imprégnés, de composition identique ou différente, peuvent être empilés pour former une plaque ou un matériau stratifié, ou en variante soumis à un procédé de thermoformage. Dans tous les cas, la
15 fabrication de la pièce finie comprend une étape de consolidation de la matrice polymérique, qui est par exemple fondue localement pour créer des zones de fixation des fibres entre elles.

20 En variante, il est possible de préparer un film à partir de la matrice d'imprégnation, notamment au moyen d'un procédé d'extrusion ou de calandrage, ledit film ayant par exemple une épaisseur d'environ 100 μm , puis de le placer entre deux mats de fibres, l'ensemble étant
25 alors pressé à chaud pour permettre l'imprégnation des fibres et la fabrication du composite.

Dans ces procédés, la matrice d'imprégnation peut comprendre un polymère thermoplastique, élastomérique ou
30 thermodurcissable ou un mélange de ceux-ci. Cette matrice polymère peut elle-même contenir une ou plusieurs charges ou fibres.

Par ailleurs, les fibres composites selon l'invention peuvent être tissées ou tricotées, seules ou avec d'autres fibres, ou être utilisées, seules ou en association avec d'autres fibres, pour la fabrication de feutres ou de matériaux non-tissés. Des exemples de matériaux constitutifs de ces autres fibres comprennent, sans limitation :

- les fibres de polymère étiré, à base notamment : de polyamide tel que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10) ou le polyamide 6.12 (PA-6.12), de copolymère bloc polyamide/polyéther (Pebax[®]), de polyéthylène haute densité, de polypropylène ou de polyester tel que les polyhydroxyalcanoates et les polyesters commercialisés par DU PONT sous la dénomination commerciale Hytrel[®] ;
- les fibres de carbone ;
- les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ;
- les fibres d'aramide (Kevlar[®]) ;
- les fibres de bore ;
- les fibres de silice ;
- les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre, le sisal le coton ou la laine ; et
- leurs mélanges, tels que les mélanges de fibres de verre, carbone et aramide.

REVENDICATIONS

5 1. Fibre composite notamment conductrice constituée
d'une matrice polymérique thermoplastique comprenant une
polyéthercétonecétone (PEKK), dans laquelle sont
dispersés des nanotubes.

10 2. Fibre composite selon la revendication 1,
caractérisée en ce que les nanotubes contiennent,
notamment sont constitués, de carbone, de nitrure de
carbone, de nitrure de bore, de carbure de bore, de
phosphure de bore, de nitrure de phosphore, de
boronitrure de carbone, de silicium ou de tungstène.

15 3. Fibre composite selon la revendication 2,
caractérisée en ce que les nanotubes sont des nanotubes
de carbone.

20 4. Fibre composite selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les
nanotubes représentent de 0,1 à 50% en poids et de
préférence de 1 à 10% en poids, par rapport au poids de
la fibre.

25 5. Fibre composite selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le PEKK est
amorphe.

30 6. Fibre composite selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le PEKK
présente une température de transition vitreuse (Tg)
comprise entre 150 et 170°C (bornes incluses).

7. Utilisation d'une fibre composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ;
5 d'armures de flexible off-shore ; d'éléments de carrosserie automobile ou de châssis moteur ; d'emballages et de textiles antistatiques ; de dispositifs de blindage électromagnétique, notamment pour la protection de composants électroniques ; de textiles
10 chauffants ; de câbles conducteurs; de capteurs, notamment de capteurs de déformation ou de contraintes mécaniques ; ou de dispositifs biomédicaux tels que des fils de suture ou des cathéters.

15 8. Procédé de fabrication d'une fibre composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes successives consistant à :

(a) disperser les nanotubes, éventuellement sous forme de mélange-maître dans une partie de la matrice polymère, dans tout ou l'autre partie de la matrice
20 polymère, pour obtenir un mélange composite,

(b) transformer ledit mélange composite en fibres, de préférence suivant un procédé de filage par voie fondue.

25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire (c) consistant à étirer les fibres obtenues, à une température supérieure à la température de transition vitreuse du PEKK et de préférence inférieure à sa température de
30 fusion.

10. Fibre composite renfermant une matrice polymérique contenant principalement une polyaryléther cétone (PAEK) notamment amorphe dans laquelle sont dispersés des nanotubes d'au moins un élément chimique de la colonne IIIa, IVa ou Va du tableau périodique des éléments.

11. Procédé de fabrication d'une fibre composite, comprenant les étapes suivantes :
- 10 a) La dispersion de nanotubes d'au moins un élément chimique de la colonne IIIa, IVa ou Va du tableau périodique des éléments dans une matrice thermoplastique contenant principalement une polyaryléther cétone (PAEK),
 - 15 b) La transformation du mélange obtenu pour former une fibre et
 - c) éventuellement l'étirage de la fibre obtenue.

12. Pièce composite de structure mécanique contenant des fibres composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 718541
FR 0859090

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2007/100573 A (ENTEGRIS INC [US]; BHATT SANJIV M [US]) 7 septembre 2007 (2007-09-07)	10,11	D01F6/62 D01F6/00 D01F1/10 C08K7/24 A41D13/00 A41D31/00
Y	* exemple 1 * * tableau 1 * * figure 3 * * page 11, ligne 4-9 * * page 28, ligne 9-16 * * page 29, ligne 3-16 *	1-9,12	
X	J. SANDLER, H. WINDLE, P. WERNER, V. ALSTÄDT, M. VAN ES, M.S.P. SHAFFER: "Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) fibres" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 38, no. 10, 1 mai 2003 (2003-05-01), pages 2135-2141, XP002544990	10,11	
Y	* page 2135, colonne 1, ligne 2-13 * * page 2136, colonne 2, ligne 6-14 * * figures 1,2 *	1-8,12	
Y	JP 2007 092234 A (TORAY INDUSTRIES) 12 avril 2007 (2007-04-12) * alinéas [0056], [0132], [0134], [0136], [0146] * * figure 1 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) D01F C08G C08J H01B
Y	WO 2008/091383 A (GEN ELECTRIC [US]; AMARASEKERA JAYANTHA [US]; LIU BO [US]; LUCCO LAWRE) 31 juillet 2008 (2008-07-31) * exemple 19 * * tableau 4 * * alinéa [0021] * * alinéas [0046] - [0049] * * revendication 3 *	1-12	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 septembre 2009		Verschuren, Johan	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 718541
FR 0859090

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 054 036 A (FINA RESEARCH [BE]) 22 novembre 2000 (2000-11-22) * alinéas [0008] - [0014] * * alinéas [0037] - [0048] * -----	8-12	
Y	EP 1 559 815 A (TEIJIN MONOFILAMENT GERMANY GM [DE]) 3 août 2005 (2005-08-03) * figures 1-3 * * alinéas [0021], [0044], [0057], [0058] * -----	10,11	
A	GARDNER K H ET AL: "Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone)" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 33, no. 12, 1 janvier 1992 (1992-01-01), pages 2483-2495, XP024204444 ISSN: 0032-3861 [extrait le 1992-01-01]	1-4,7-12	
Y	* figures 1,13 * * tableaux 1,2 * * page 2484, colonne 1, ligne 7-24 * * page 2484, colonne 2, ligne 18 - page 2485, colonne 1, ligne 17 * -----	5,6	
A	EP 1 942 214 A (TORAY INDUSTRIES [JP]) 9 juillet 2008 (2008-07-09) * exemple 1 * * alinéa [0079] * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 septembre 2009		Verschuren, Johan	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0859090 FA 718541**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-09-2009

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007100573 A	07-09-2007	CN 101389470 A	18-03-2009
		EP 1986846 A2	05-11-2008
		JP 2009527630 T	30-07-2009
		KR 20080107382 A	10-12-2008

JP 2007092234 A	12-04-2007	AUCUN	

WO 2008091383 A	31-07-2008	US 2008139065 A1	12-06-2008

EP 1054036 A	22-11-2000	AT 371702 T	15-09-2007
		AU 4565900 A	05-12-2000
		DE 60036207 T2	29-05-2008
		WO 0069958 A1	23-11-2000
		JP 2002544356 T	24-12-2002
		US 6331265 B1	18-12-2001

EP 1559815 A	03-08-2005	AT 399222 T	15-07-2008
		ES 2308098 T3	01-12-2008
		JP 2005213718 A	11-08-2005
		US 2005170177 A1	04-08-2005

EP 1942214 A	09-07-2008	WO 2007037174 A1	05-04-2007
		KR 20080046741 A	27-05-2008
		US 2009182070 A1	16-07-2009
