

## (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  
12 septembre 2014 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2014/135816 A1

(51) Classification internationale des brevets :

D06M 15/263 (2006.01) C03C 25/28 (2006.01)  
C03C 25/24 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/050532

(22) Date de dépôt international :

7 mars 2014 (07.03.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1352119 8 mars 2013 (08.03.2013) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur : GERARD, Pierre; 8, rue des Magnolias, F-64230 Denguin (FR).

(74) Mandataire : SENFF, Holger; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

(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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))

Publiée :

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

(54) Title : LIQUID (METH)ACRYLIC SYRUP FOR IMPREGNATING A FIBROUS SUBSTRATE, METHOD FOR IMPREGNATING A FIBROUS SUBSTRATE, AND COMPOSITE MATERIAL PRODUCED AFTER POLYMERISATION OF SAID PRE-IMPREGNATED SUBSTRATE

(54) Titre : SIROP (METH) ACRYLIQUE LIQUIDE D'IMPREGNATION D'UN SUBSTRAT FIBREUX, PROCEDE D'IMPREGNATION D'UN SUBSTRAT FIBREUX, MATERIAU COMPOSITE OBTENU APRES POLYMERISATION DUDIT SUBSTRAT PRE-IMPREGNE

(57) Abstract : The invention relates to a liquid (meth)acrylic syrup for impregnating a fibrous substrate. The invention especially relates to a viscous liquid syrup mainly containing methacrylic or acrylic components. The invention also relates to a method for producing such a syrup. The invention further relates to a method for impregnating a fibrous substrate or long fibres with said viscous liquid syrup. The invention also relates to a fibrous substrate pre-impregnated with said syrup, which is useful for the production of mechanical or structured parts or products. The invention also relates to a production method for producing mechanical or structured parts or items and to three-dimensional mechanical or structured parts produced by said method. The invention allows significant reduction of the exothermic peak during the polymerisation of the syrup, reduction of the residual monomer content at the end of the polymerisation, and production of parts in a composite material without defects or with few defects.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un sirop (méth)acrylique liquide d'imprégnation d'un substrat fibreux. La présente invention concerne en particulier un sirop liquide visqueux contenant principalement des composants méthacryliques ou acryliques. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel sirop. L'invention concerne en outre un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux ou de fibres longues avec ledit sirop liquide visqueux. L'invention concerne également un substrat fibreux pré-imprégné avec ledit sirop qui est utile pour la fabrication de pièces ou produits mécaniques ou structurés. La présente invention concerne également un procédé de fabrication pour la fabrication de pièces ou d'articles mécaniques ou structurés et des pièces mécaniques ou structurées tridimensionnelles obtenues par ce procédé. L'invention permet de réduire de manière significative le pic exothermique pendant la polymérisation du sirop, de réduire le taux résiduel de monomère en fin de polymérisation, et d'obtenir des pièces en matériau composite ne présentant pas ou peu de défaut.

SIROP (METH) ACRYLIQUE LIQUIDE D'IMPREGNATION D'UN SUBSTRAT  
FIBREUX, PROCEDE D'IMPREGNATION D'UN SUBSTRAT FIBREUX, MATERIAU  
COMPOSITE OBTENU APRES POLYMERISATION DUDIT SUBSTRAT PRE-IMPREGNE

5 [Domaine de l'invention]

**[001]** La présente invention concerne un sirop (méth)acrylique liquide d'imprégnation d'un substrat fibreux.

**[002]** Plus particulièrement, l'invention concerne un sirop liquide (méth)acrylique visqueux contenant principalement des composants 10 méthacryliques ou acryliques et des charges organiques ou minérales destinées à réduire la proportion de monomère résiduel suite à la polymérisation du sirop (méth)acrylique. L'invention concerne en outre un procédé d'imprégnation d'un substrat fibreux ou de fibres longues avec ledit sirop liquide visqueux. 15 L'invention concerne également un substrat fibreux pré-imprégné avec ledit sirop qui est utile pour la fabrication de pièces composites.

**[003]** La présente invention concerne également un procédé de fabrication de pièces composites et des pièces composites obtenues 20 par ce procédé.

**[Art antérieur]**

**[004]** Les pièces mécaniques qui doivent tenir des contraintes élevées pendant leur utilisation, sont largement fabriquées à 25 partir de matériaux composites. Un matériau composite est une combinaison macroscopique de deux matériaux non miscibles ou plus. Le matériau composite est constitué par au moins un matériau qui forme la matrice, c'est-à-dire une phase continue assurant la cohésion de la structure, et un matériau de renfort.

**[005]** L'objectif, lors de l'utilisation d'un matériau composite, est d'obtenir des performances qui ne sont pas disponibles avec 30 chacun de ses constituants lorsqu'ils sont utilisés séparément. Par conséquent, des matériaux composites sont largement utilisés dans plusieurs secteurs industriels tels que par exemple la construction, l'automobile, l'aérospatial, les transports, les 35

loisirs, l'électronique et le sport, le bâtiment, notamment en raison de leurs meilleures performances mécaniques (résistance à la traction supérieure, module de traction supérieur, ténacité à la rupture supérieure) et de leur faible densité, en comparaison 5 des matériaux homogènes.

**[006]** La classe la plus importante, au regard du volume à l'échelle industrielle commerciale, est celle des composites à matrices organiques, dans lesquels le matériau de matrice est généralement un polymère. La matrice d'un matériau composite 10 polymère est soit un polymère thermoplastique, soit un polymère thermodurcissable.

**[007]** Les polymères thermodurcissables consistent en des structures tridimensionnelles réticulées. La réticulation est obtenue par cuisson de groupes réactifs dans un pré-polymère. La 15 cuisson peut par exemple être obtenue par chauffage des chaînes polymères afin de réticuler et de durcir le matériau de manière permanente. Afin de préparer le matériau composite polymère, un prépolymère est mélangé avec l'autre composant, tel que des billes ou fibres de verre, ou l'autre composant est mouillé ou imprégné 20 et cuit ultérieurement. Des exemples de prépolymères ou de matériau de matrice pour polymères thermodurcissables sont les polyesters insaturés, les esters de vinyle, les matériaux époxy ou phénoliques.

**[008]** Un inconvénient majeur d'une matrice polymère 25 thermodurcissable est sa réticulation. La matrice ne peut pas facilement être façonnée en d'autres formes. Une fois le polymère réticulé, la forme est fixée. Ceci rend également difficile le recyclage du matériau composite thermodurcissable et des pièces ou articles mécaniques ou structurés fabriqués comprenant ledit 30 matériau composite thermodurcissable, qui sont brûlés dans une cimenterie ou jetés dans une décharge. Un autre inconvénient majeur de l'ensemble des matrices thermodurcissables sont leur fragilité.

**[009]** Pour permettre le thermoformage et le recyclage, on préfère utiliser les polymères thermoplastiques.

**[010]** Les polymères thermoplastiques consistent en des polymères 35 linéaires ou ramifiés qui ne sont pas réticulés. Les polymères thermoplastiques sont chauffés afin de mélanger les constituants

nécessaires pour la fabrication du matériau composite et sont refroidis pour figer la forme finale. Le problème de ces polymères thermoplastiques fondus est leur viscosité très importante. Afin de préparer un matériau composite polymère à base de polymère 5 thermoplastique, une résine polymère thermoplastique, communément appelée « sirop », est utilisée pour imprégner le matériau de renfort, par exemple un substrat fibreux. Une fois polymérisé, le sirop polymère thermoplastique constitue la matrice du matériau composite. Au moment de l'imprégnation, la viscosité du sirop 10 d'imprégnation doit être maîtrisée et adaptée pour ne pas être trop fluide ou trop visqueuse, de manière à imprégner correctement chaque fibre du substrat fibreux. Lorsque le mouillage est partiel, selon que le sirop est trop fluide ou trop visqueux, il apparaît respectivement des zones « à nu », c'est-à-dire non 15 imprégnées, et des zones où il se forme des gouttes de polymère sur les fibres qui sont à l'origine de la création de bulles. Ces zones « à nu » et ces bulles engendrent l'apparition de défauts dans le matériau composite final qui sont à l'origine, entre autre, d'une perte de résistance mécanique du matériau composite 20 final. Un sirop répondant à ce problème a été mis au point par la Demanderesse et est décrit dans les demandes de brevet FR N° FR1159553 ou son extension PCT WO2013/056845 et dans la demande de brevet N° FR1256929 ou son extension PCT WO2014/013028.

**[011]** La Demanderesse a donc développé un sirop (meth)acrylique 25 d'imprégnation d'un substrat fibreux, afin de réaliser des pièces en matériau composite thermoplastique (meth)acrylique. La Demanderesse a constaté qu'un sirop à base uniquement de monomère (meth)acrylique est trop fluide. Elle a donc réalisé un sirop en mélangeant au monomère (meth)acrylique, un polymère 30 (meth)acrylique afin d'augmenter la viscosité du sirop et d'arriver à l'obtention d'un sirop d'une viscosité optimale pour l'imprégnation des fibres du substrat fibreux.

**[012]** Cependant, la Demanderesse a constaté que la composition du sirop pouvait encore être améliorée. En effet, lors de la 35 polymérisation du sirop (meth)acrylique imprégnant le substrat fibreux, pour la réalisation de pièces composites, le sirop (méth)acrylique comprend entre 70 et 90% de monomère

- 4 -

(meth)acrylique à convertir en polymère. Or, la polymérisation étant une polymérisation radicalaire, elle engendre un pic exothermique. Ce pic est d'autant plus important qu'il y a de monomère à convertir. Or, une augmentation trop importante de la 5 température au moment de la polymérisation peut entraîner des problèmes, et notamment l'apparition de défauts de surface dans le matériau composite final. De plus, plus il y a de monomère à convertir et plus il y a de risques d'y avoir de monomère résiduel en fin de polymérisation. La présence de monomère (meth)acrylique 10 résiduel pose des problèmes d'hygiène et de sécurité du fait de son inflammabilité et de sa toxicité. C'est notamment un allergène puissant.

**[013]** Enfin, la densité du monomère (meth)acrylique est inférieure à celle du polymère (méth)acrylique. Cette différence de densité 15 entraîne, lors de la polymérisation, l'apparition d'un phénomène de retrait. Il faut par conséquent tenir compte de ce phénomène de retrait dans le design du moule.

**[014]** Pour réduire le taux de monomère (meth)acrylique dans le sirop, la Demanderesse est en outre confrontée au problème qu'il 20 faut maintenir la viscosité du sirop à une valeur optimale pour obtenir une imprégnation correcte du substrat fibreux. Or, on ne peut pas réduire le taux de monomère (meth)acrylique dans le sirop (meth)acrylique sans modifier la viscosité puisque celle-ci dépend de la concentration en polymère et de la masse moléculaire moyenne 25 en poids du polymère. Augmenter le taux de polymère (meth)acrylique dans le sirop (meth)acrylique sans diminuer la masse moléculaire moyenne en poids revient donc à augmenter la viscosité du sirop, ce qui n'est pas envisageable car, dans ce cas, l'imprégnation du substrat fibreux n'est pas correcte. 30 Réduire la masse moléculaire moyenne en poids, c'est-à-dire réduire la longueur des chaînes polymères pour pouvoir augmenter le taux de polymère (meth)acrylique dans le sirop (meth)acrylique ne peut pas non plus être envisagé car une diminution de la masse moléculaire en poids implique une diminution des propriétés 35 mécaniques du composite final, notamment une fragilité plus importante, caractérisée par une diminution des contraintes à la rupture.

**[PROBLEME TECHNIQUE]**

**[015]** L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients précités.

5 **[016]** L'invention vise notamment à proposer un sirop (meth)acrylique destiné à imprégner un substrat fibreux puis à être polymérisé, le sirop présentant une composition telle qu'elle permet de réduire de manière significative le pic exothermique engendré par la polymérisation, ainsi que le taux de monomère 10 résiduel en fin de polymérisation et le phénomène de retrait.

**[017]** L'invention vise aussi à proposer une pièce en matériau composite thermoplastique dont la matrice thermoplastique obtenue après polymérisation du sirop ne présente pas ou peu de défaut.

15 **[018]** L'invention vise en outre à mouiller complètement, correctement et de manière homogène le substrat fibreux pendant l'imprégnation. Tout défaut du mouillage des fibres par exemple par des bulles et des vides diminue les performances mécaniques de la pièce composite finale.

20 **[019]** Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé qui peut être réalisé à faible coût et qui permet une fabrication, à l'échelle industrielle, de pièces mécaniques ou éléments structurels en matériau composite thermoplastique. Par ailleurs, le procédé doit être facile et simple à mettre en œuvre en utilisant des composés disponibles dans le commerce. La 25 fabrication des pièces composites doit également être reproductible et rapide, ce qui signifie des temps de cycle courts.

**[BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION]**

30 **[020]** De manière surprenante, il a été découvert qu'un sirop (meth)acrylique liquide d'imprégnation d'un substrat fibreux, ledit substrat fibreux étant constitué de fibres longues, ledit sirop étant caractérisé en ce qu'il comprend :

a) un polymère (méth)acrylique,

35 b) un monomère (méth)acrylique,

- 6 -

c) des charges choisies parmi des particules présentant un taux de gonflement dans le monomère (meth)acrylique inférieur à 200 %, de préférence inférieur à 150 % et avantageusement inférieur à 120 % et un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , 5 de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,

ledit sirop (méth)acrylique liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10  $\text{mPa*s}$  et 10 000  $\text{mPa*s}$ , de préférence entre 50  $\text{mPa*s}$  et 5 000  $\text{mPa*s}$  et avantageusement entre 100  $\text{mPa*s}$  et 10 000  $\text{mPa*s}$ , fournit une imprégnation complète et correcte du substrat fibreux tout en ayant, dans sa composition, un taux réduit de monomère si bien que la polymérisation est presque complète, c'est-à-dire que le taux monomère résiduel en fin de polymérisation est significativement réduit. De plus, du fait de ce taux réduit de monomère dans la composition du sirop, la température du pic exothermique lors de la polymérisation du sirop 15 est significativement abaissée.

**[021]** De manière surprenante, il a été découvert également que lorsque les charges sont choisies parmi au moins une des charges 20 suivantes:

- des billes de PMMA réticulées avec un agent de réticulation présent dans des proportions supérieures à 0,5 %, de préférence supérieures à 1 % et avantageusement supérieures à 2 % en poids des billes de PMMA, lesdites billes de PMMA 25 réticulées présentant un taux de gonflement dans le monomère (meth)acrylique inférieur à 200 %, de préférence inférieur à 150 % et avantageusement inférieur à 120 %, et un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,
- des billes de verres creuses dont le diamètre moyen  $D_{50}$  est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,

le sirop (méth)acrylique fournit une imprégnation complète et correcte du substrat fibreux tout en ayant, dans sa composition, 30 un taux réduit de monomère si bien que la polymérisation est presque complète, c'est-à-dire que le taux monomère résiduel en

fin de polymérisation est significativement réduit. De plus, du fait de ce taux réduit de monomère dans la composition du sirop, la température du pic exothermique lors de la polymérisation du sirop est significativement abaissée.

5 [022] De manière surprenante, la Demanderesse a également découvert qu'un procédé d'imprégnation pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, ledit substrat fibreux étant constitué de fibres longues et ledit procédé comprenant une étape d'imprégnation dudit substrat fibreux avec ledit sirop (méth)acrylique liquide d'imprégnation, fournit une imprégnation complète et correcte du substrat fibreux.

10 [023] Étonnamment, il a en outre été découvert qu'un procédé de fabrication de pièces composites comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) l'imprégnation d'un substrat fibreux avec un tel sirop (méth)acrylique liquide,
- b) la polymérisation du sirop (méth)acrylique liquide imprégnant ledit substrat fibreux,

20 permet d'obtenir des pièces composites thermoplastiques présentant de bonnes propriétés mécaniques et presque pas de défauts. De plus, au moment de la polymérisation, la température du pic exothermique est abaissée de manière significative et le phénomène de retrait de la matrice thermoplastique devient imperceptible.

#### **[DESCRIPTION DETAILLEE]**

25 [024] Le terme « substrat fibreux » tel qu'utilisé se rapporte à des tissus, des feutres ou des non-tissés qui peuvent être sous la forme de bandes, de nappes, de tresses, de mèches ou de pièces.

[025] Le terme « (méth)acrylique » tel qu'utilisé se rapporte à tout type de monomères acryliques et méthacryliques.

30 [026] Le terme « PMMA » tel qu'utilisé se rapporte aux homo- et copolymères de méthacrylate de méthyle (MMA), le rapport en poids de MMA dans le PMMA étant d'au moins 70 % en poids pour le copolymère de MMA.

35 [027] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

**[028]** Le terme « polymérisation tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

5 **[029]** Le terme « polymère thermoplastique » tel qu'utilisé se rapporte à un polymère qui se transforme en un liquide ou devient plus liquide ou moins visqueux lorsqu'il est chauffé et qui peut prendre de nouvelles formes par l'application de chaleur et de pression.

10 **[030]** Le terme « polymère thermodurcissable » tel qu'utilisé se rapporte à un prépolymère à un état souple, solide ou visqueux qui se transforme de manière irréversible en un réseau polymère insoluble et infusible par cuisson.

15 **[031]** Le terme « composite polymère » tel qu'utilisé se rapporte à un matériau multicomposant comprenant plusieurs domaines de phase différents, parmi lesquels au moins un type de domaine de phase est une phase continue et dans lequel au moins un composant est un polymère.

20 **[032]** Le terme « taux de gonflement » tel qu'utilisé dans la présente invention se rapporte à la capacité d'une particule plongée dans un composé à changer de volume. Un taux de gonflement égal à 100% signifie que la particule reste inchangée. Un taux de gonflement supérieur à 100% est révélateur d'une expansion volumique de la particule et un taux de gonflement inférieur à 100% est révélateur d'une contraction volumique de la particule. Un taux du gonflement de 200% signifie que la particule a doublé son volume d'un facteur 2, ce qui correspond à une augmentation de diamètre de la particule d'un facteur  $\sqrt[3]{2}$ . Un taux du gonflement de 150% signifie que la particule a augmenté son volume d'un facteur 1.5, ce qui correspond à une augmentation de diamètre de la particule d'un facteur  $\sqrt[3]{1.5}$ .

25

30 **[033]** Concernant la pièce en matériau composite, il s'agit d'un panneau, d'un couvercle ou d'une coque constitué d'un matériau composite ou de pièces pour avions, pour bateaux (coque et pont), véhicules de chemin de fer (trappe, cloison, caisse) et de pièces automobiles (carrosserie, capot, porte).

**[034]** Selon un premier aspect, la présente invention concerne un sirop (méth)acrylique liquide d'imprégnation d'un substrat fibreux, ledit substrat fibreux étant constitué de fibres longues et ledit sirop étant caractérisé en ce qu'il comprend:

5           a) un polymère (méth)acrylique,  
              b) un monomère (méth)acrylique,  
              c) des charges choisies parmi des particules présentant un taux de gonflement dans le monomère (meth)acrylique inférieur à 200 %, de préférence inférieur à 150 % et avantageusement inférieur à 120 % et un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,

10           ledit sirop (méth)acrylique liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10  $\text{mPa}^*\text{s}$  et 10 000  $\text{mPa}^*\text{s}$ , de préférence entre 50  $\text{mPa}^*\text{s}$  et 5 000  $\text{mPa}^*\text{s}$  et avantageusement entre 100  $\text{mPa}^*\text{s}$  et 1 000  $\text{mPa}^*\text{s}$ .

**[035]** Selon un autre aspect, les charges sont choisies parmi au moins une des charges suivantes:

20           • des billes de PMMA réticulées avec un agent de réticulation présent dans des proportions supérieures à 0,5 %, de préférence supérieures à 1 % et avantageusement supérieures à 2 % en poids des billes de PMMA, lesdites billes de PMMA réticulées présentant un taux de gonflement dans le monomère (meth)acrylique inférieur à 200 %, de préférence inférieur à 150 % et avantageusement inférieur à 120 %, et un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,

25           • des billes de verres creuses dont le diamètre moyen  $D_{50}$  est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

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

- 10 -

5 [037] De préférence, le monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques.

10 [038] Avantageusement, le monomère (méth)acrylique est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

15 [039] Plus avantageusement, le monomère (méth)acrylique est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle ou l'acide acrylique et leurs mélanges.

20 [040] Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids du monomère est le méthacrylate de méthyle.

25 [041] Selon un mode de réalisation davantage préféré, au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, de manière davantage préférée au moins 70 % en poids et davantage préférée au moins 80 % en poids et encore plus davantage au moins 90 % en poids du monomère est un mélange de méthacrylate de méthyle avec de l'acrylate d'isobornyle et/ou de l'acide acrylique.

30 [042] En ce qui concerne le polymère (méth)acrylique, on peut mentionner les polyméthacrylates d'alkyle ou les polyacrylates d'alkyle. Selon un mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

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

35 [044] Selon un mode de réalisation, l'homopolymère ou le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend au moins 70 %, de préférence au moins 80 %, davantage au moins 90 % et plus davantage au moins 95 % en poids de méthacrylate de méthyle.

5 [045] Selon un autre mode de réalisation, le PMMA est un mélange d'au moins un homopolymère et d'au moins un copolymère de MMA, ou un mélange d'au moins deux homopolymères ou deux copolymères de MMA ayant un poids moléculaire moyen différent, ou un mélange d'au moins deux copolymères de MMA ayant une composition de monomères différente.

10 [046] Le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 70 % à 99,7 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,3 à 30 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle.

15 [047] Ces monomères sont bien connus et on peut notamment mentionner les acides acrylique et méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone. À titre d'exemple, on peut mentionner l'acrylate de méthyle et le (méth)acrylate d'éthyle, de butyle ou de 2-éthylhexyle. De préférence, le comonomère est un acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone.

20 [048] Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 80 % à 99,7 %, avantageusement de 90 % à 99,7 % et plus avantageusement de 90 % à 99,5 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,3 % à 20 %, avantageusement de 0,3 % à 10 % et plus avantageusement de 0,5 % à 25 10 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle. De préférence, le comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle ou leurs mélanges.

30 [049] La masse moléculaire moyenne en poids du polymère (méth)acrylique doit être élevée, ce qui signifie supérieure à 50 000 g/mol, de préférence supérieure à 100 000 g/mol.

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

35 [051] Le polymère (méth)acrylique est complètement soluble dans le monomère (méth)acrylique ou dans le mélange de monomères (méth)acryliques. Il permet d'augmenter la viscosité du monomère

(méth)acrylique ou du mélange de monomères (méth)acryliques. La solution obtenue est généralement nommée « sirop » ou « prépolymère ». La valeur de la viscosité dynamique du sirop (méth)acrylique liquide est comprise entre de 10 mPa\*s et 10 000 mPa\*s, de préférence entre 50 mPa\*s et 5 000 mPa\*s et avantageusement entre 100 mPa\*s et 1 000 mPa\*s. La viscosité du sirop peut facilement être mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25°C. Le sirop (méth)acrylique liquide a un comportement newtonien, ce qui signifie qu'il n'y a pas de dilution sous cisaillement, de sorte que la viscosité dynamique est indépendante du cisaillement dans un rhéomètre ou de la vitesse du mobile dans un viscosimètre. Une telle viscosité du sirop obtenu permet une imprégnation correcte des fibres du substrat fibreux.

15 [052] Avantageusement, le sirop (méth)acrylique liquide ne contient pas de solvant ajouté volontairement supplémentaire.

20 [053] En ce qui concerne les charges, leur incorporation dans le sirop (meth)acrylique permet de réduire le taux de monomère (méth)acrylique dans le sirop (meth)acrylique.

25 [054] Pour obtenir un sirop (méth)acrylique avec une viscosité optimale pour l'imprégnation des fibres du substrat fibreux, c'est-à-dire une viscosité comprise entre 10 mPa\*s et 10 000 mPa\*s, de préférence entre 50 mPa\*s et 5 000 mPa\*s et avantageusement entre 100 mPa\*s et 1 000 mPa\*s, il faut un rapport en polymère / monomère compris entre 10 et 30 % ainsi qu'une masse moléculaire moyenne en poids du polymère (méth)acrylique qui doit être élevée, c'est-à-dire supérieure à 50000g/mol, de préférence supérieure à 100000g/mol.

30 [055] Le poids moléculaire pondéral moyen peut être mesuré par chromatographie d'exclusion de taille (SEC - size exclusion chromatography).

35 [056] Une incorporation de particules de PMMA réticulées dans le sirop (meth)acrylique permet d'augmenter la concentration en polymère (meth)acrylique dans le sirop (meth)acrylique sans pour autant diminuer la masse moléculaire moyenne en poids. Par

conséquent, dans ce cas, le rapport en polymère /monomère est augmenté.

**[057]** Les particules de PMMA réticulées se présentent sous forme de billes. Ce sont des particules discrètes qui se répartissent très bien et de manière homogène dans le sirop (meth)acrylique. Etant donné que ce sont des particules discrètes réticulées, elles ne se dissolvent pas dans le monomère (meth)acrylique. En revanche, si les billes ne sont pas assez réticulées, cela risque d'affecter la quantité de monomère et les billes risquent de gonfler dans le monomère entraînant une augmentation significative de la viscosité du sirop.

**[058]** Pour éviter une telle augmentation de la viscosité, et conserver une viscosité du sirop (meth)acrylique comprise entre 10 mPa\*s et 10 000 mPa\*s, de préférence entre 50 mPa\*s et 5 000 mPa\*s et avantageusement entre 100 mPa\*s et 1 000 mPa\*s, les billes de PMMA doivent donc être très réticulées. Pour cela, elles comprennent un agent de réticulation dont les proportions sont supérieures à 0,5%, de préférence supérieures à 1% et avantageusement supérieures à 2% du poids total des billes de PMMA.

**[059]** Les billes de PMMA réticulées présentent une très bonne adhésion à l'interface entre les billes et la matrice polymère une fois le sirop (méth)acrylique polymérisé. Les billes peuvent participer à la réaction de polymérisation et ainsi se lier de manière covalente à la matrice. Dans ce cas, des molécules linéaires de polymère (méth)acrylique se lient de manière covalente à la surface des billes. Cette adhésion à l'interface permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice obtenue après polymérisation du sirop.

**[060]** De préférence, les billes de PMMA réticulées présentent un taux de gonflement dans le monomère (méth)acrylique inférieur à 200%, de préférence inférieur à 150%, et avantageusement inférieur à 120%.

**[061]** Leur diamètre moyen  $D_{50}$  est inférieur à 50 microns, de préférence inférieur à 20 microns et avantageusement inférieur à 5 microns. Ce diamètre moyen  $D_{50}$  des particules est mesuré par granulométrie à diffraction laser, au moyen d'un instrument de la

gamme Microtrac (marque déposée). Pour l'estimation du diamètre moyen des particules, on mesure le diamètre moyen en volume  $D_{50}$  ou  $D(v ; 0,5)$ , qui correspond à la taille de la particule pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure à cette taille et 50% de l'échantillon a une taille supérieure à cette taille ou, en d'autres termes, le diamètre équivalent en volume à 50% de volume cumulé. Cette taille est également appelée diamètre moyen en volume, lequel est relié au diamètre médian en masse par la masse volumique des particules, en supposant une masse volumique indépendante de la taille des particules.

5 [062] Avec de telles caractéristiques, les billes de PMMA réticulées peuvent être introduites dans le sirop avec des proportions comprises entre 5% et 70% en poids, de préférence entre 10% et 70% en poids, de manière plus préférée entre 5% et 65%, de manière encore plus préférée entre 20% et 60% et avantageusement entre 30% et 50%.

10 15 [063] La composition du sirop (méth)acrylique liquide selon un premier mode de l'invention est donc la suivante :

- 20 a) de 10 % en poids à 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,
- b) de 70% en poids à 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,
- c) de 0 % en poids à 70% en poids de billes de PMMA réticulées.

25

[064] De préférence la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le premier mode de l'invention est donc la suivante :

- 30 a) de 5% en poids à 30% en poids d'un polymère (méth)acrylique,
- b) de 70% en poids à 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,
- c) de 5 % en poids à 70% en poids de billes de PMMA réticulées.

35 [065] De manière plus préférée la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le premier mode de l'invention est donc la suivante :

- 15 -

5 a) de 10 % en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 70% en poids à 85 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 5 % en poids à 70% en poids de billes de PMMA réticulées.

10 [066] Avantageusement la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le premier mode de l'invention est donc la suivante :

15 a) de 10 % en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 70% en poids à 85 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 5 % en poids à 20% en poids de billes de PMMA réticulées.

[067] La composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le deuxième mode de l'invention est la suivante :

20 a) de 5% en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 30% en poids à 70 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 5 % en poids à 65% en poids de billes de PMMA réticulées.

[068] De préférence la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le deuxième mode de l'invention est la suivante :

30 a) de 5% en poids à 20% en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 35% en poids à 60 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 20 % en poids à 60% en poids de billes de PMMA réticulées.

- 16 -

**[069]** Avantageusement la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le deuxième mode de l'invention est donc la suivante :

- 5 a) de 5% en poids à 15 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,
- b) de 35% en poids à 55 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,
- c) de 30 % en poids à 50% en poids de billes de PMMA réticulées.

10

**[070]** Gr ce à la présence de ces billes de PMMA réticulées dans le sirop, le taux de monomère est diminué si bien qu'à la fin de la polymérisation du sirop (méth)acrylique, il ne reste qu'une très faible quantité de monomère résiduel voire plus du tout. Le pic exothermique généré par la polymérisation est  g alement abaissé. Le phénomène de retrait est  g alement significativement réduit.

15

**[071]** Les billes de PMMA réticulées peuvent être remplacées, ou incorporées avec d'autres particules minérales, en particulier des billes de verre creuses.

20

**[072]** Ces billes de verre sont en général en borosilicate. Ces billes sont creuses, elles présentent une faible densité, elles sont très stables chimiquement et résistantes à la compression. Leur faible densité permet de les disperser très facilement dans le sirop. Elles ne gonflent pas dans le monomère (meth)acrylique et n'influencent donc pas la viscosité du sirop. Par conséquent, il est possible d'en mettre un taux élevé, compris entre 5% et 70% en poids, de préférence entre 10% et 70%, de manière plus préférée entre 5% et 65%, de manière encore plus préférée entre 20% et 60%, et avantageusement entre 30% et 50%. On obtient par conséquent un sirop dont la viscosité optimale est conservée, c'est-à-dire comprise entre 10 mPa\*s et 10 000 mPa\*s, de préférence entre 50 mPa\*s et 5 000 mPa\*s et avantageusement entre 100 mPa\*s et 1 000 mPa\*s, qui permet une très bonne imprégnation des fibres du substrat fibreux, et qui comprend un taux réduit de monomère. Par conséquent, durant la polymérisation, la température du pic exothermique est diminuée, le taux de monomère résiduel en

25

30

35

fin de polymérisation est significativement réduit, et le phénomène de retrait est significativement réduit également.

**[073]** De préférence, pour obtenir une répartition homogène des billes de verres dans les fibres du substrat fibreux au moment de l'imprégnation, les billes de verre présentent un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50 microns, de préférence inférieur à 20 microns et avantageusement inférieur à 5 microns. Ce diamètre moyen en volume des particules est mesuré par granulométrie à diffraction laser, au moyen d'un instrument de la gamme Microtrac (marque déposée).

10 Ainsi, les billes de verre se répartissent dans tout le matériau composite et contribuent également à l'obtention d'un composite présentant de bonnes propriétés mécaniques et notamment une bonne résistance à la compression.

**[074]** La composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le 15 troisième mode de l'invention est donc la suivante :

- a) de 10 % en poids à 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,
- b) de 70% en poids à 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,
- 20 c) de 0 % en poids à 70 % en poids de billes de verre creuses.

**[075]** De préférence la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le troisième mode de l'invention est la suivante :

25

- a) de 5 % en poids à 30% en poids d'un polymère (méth)acrylique,
- b) de 70% en poids à 90% en poids d'un monomère (méth)acrylique,
- 30 c) de 5% en poids à 70% en poids de billes de verre creuses.

**[076]** De manière plus préférée la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le troisième mode de l'invention est la suivante :

35

- a) de 10 % en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,
- b) de 70% en poids à 85 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,

- 18 -

c) de 5% en poids à 70 % en poids de billes de verre creuses.

**[077]** Avantageusement la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le troisième mode de l'invention est la suivante :

5 a) de 10 % en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 70% en poids à 85 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 5% en poids à 20 % en poids de billes de verre creuses.

10

**[078]** La composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le quatrième mode de l'invention est la suivante :

15 a) de 5% en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 30% en poids à 70 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 5 % en poids à 65% en poids de billes de verre creuses.

20

**[079]** De préférence la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le quatrième mode de l'invention est la suivante :

25 a) de 5% en poids à 20% en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 35% en poids à 60 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 20 % en poids à 60% en poids de billes de verre creuses.

30

**[080]** Avantageusement la composition du sirop (méth)acrylique liquide selon le quatrième mode de l'invention est donc la suivante :

35 a) de 5% en poids à 15 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 35% en poids à 55 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 30 % en poids à 50% en poids de billes de verre creuses.

- 19 -

**[081]** Toutes les charges sont ajoutées au sirop (méth)acrylique liquide, à température ambiante, avant l'imprégnation.

**[082] S'agissant du procédé de fabrication du sirop (méth)acrylique**

5 **liquide**, une première étape consiste à préparer un premier sirop comprenant le monomère (méth)acrylique ou mélange de monomères (méth)acrylique et un polymère (méth)acrylique. Les charges, que ce soient des billes de PMMA réticulées ou des billes de verre creuses, ou un mélange de ces deux types de particules, sont 10 ensuite incorporées au sirop (meth) acrylique, à la température ambiante de l'ordre de 20°C, dans les proportions indiquées ci-dessus afin de conserver une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa\*s et 10 000 mPa\*s, de préférence entre 50 mPa\*s et 5 000 mPa\*s et avantageusement entre 100 mPa\*s et 1 000 mPa\*s.

15

**[083] En ce qui concerne le procédé d'imprégnation du substrat fibreux**, il comprend une étape d'imprégnation du substrat fibreux avec le sirop (méth)acrylique liquide. Cette étape d'imprégnation se fait dans un moule fermé.

20 **[084]** Si la viscosité du sirop (méth)acrylique liquide à une température donnée est un peu trop élevée pour le procédé d'imprégnation, il est possible de chauffer le sirop afin d'avoir un sirop plus liquide pour le mouillage suffisant et l'imprégnation correcte et complète du substrat fibreux.

25

**[085] S'agissant du substrat fibreux**, on peut mentionner les tissus, les feutres ou les non-tissés qui peuvent être sous la forme de bandes, de nappes, de tresses, de mèches ou de pièces. Le matériau fibreux peut avoir différentes formes et dimensions, 30 monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Un substrat fibreux comprend un assemblage d'une ou de plusieurs fibres. Lorsque les fibres sont continues, leur assemblage forme des tissus.

**[086]** La forme monodimensionnelle correspond à des fibres linéaires. Les fibres peuvent être discontinues ou continues. Les fibres peuvent être agencées de manière aléatoire ou en parallèle les unes aux autres sous la forme d'un filament continu. Une fibre

35

est définie par son rapport de longueur, qui est le rapport entre la longueur et le diamètre de la fibre. Les fibres utilisées dans la présente invention sont des fibres longues ou des fibres continues. Les fibres ont un rapport de longueur d'au moins 1 000, 5 de préférence d'au moins 1 500, de manière davantage préférée d'au moins 2 000, davantage d'au moins 3 000 et le plus davantage d'au moins 5 000.

10 [087] La forme bidimensionnelle correspond à des mats fibreux ou des renforts non tissés ou tissés ou des faisceaux de fibres, qui peuvent également être tressés.

[088] La forme tridimensionnelle correspond par exemple à des mats fibreux ou des renforts non tissés ou des faisceaux de fibres ou leurs mélanges, empilés ou pliés, un assemblage de la forme bidimensionnelle dans la troisième dimension.

15 [089] Les origines du matériau fibreux peuvent être naturelles ou synthétiques. En tant que matériau naturel, on peut mentionner les fibres végétales, les fibres de bois, les fibres animales ou les fibres minérales.

20 [090] Des fibres naturelles sont par exemple le sisal, le jute, le chanvre, le lin, le coton, les fibres de noix de coco et les fibres de banane. Des fibres animales sont par exemple la laine ou les cheveux.

25 [091] En tant que matériau synthétique, on peut mentionner des fibres polymères choisies parmi les fibres de polymères thermodurcissables, de polymères thermoplastiques ou leurs mélanges.

30 [092] Les fibres polymères peuvent être constituées de polyamide (aliphatique ou aromatique), de polyester, d'alcool polyvinyle, de polyoléfines, de polyuréthanes, de polychlorure de vinyle, de polyéthylène, de polyesters insaturés, de résines époxy et d'esters de vinyle.

[093] Les fibres minérales peuvent également être choisies parmi les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2, les fibres de carbone, les fibres de bore ou les fibres de silice.

35 [094] Le substrat fibreux de la présente invention est choisi parmi les fibres végétales, les fibres de bois, les fibres animales, les

fibres minérales, les fibres polymères synthétiques, les fibres de verre, les fibres de carbone ou leurs mélanges.

**[095]** De préférence, le substrat fibreux est choisi parmi les fibres minérales.

5 **[096]** Selon un aspect supplémentaire, l'invention concerne un matériau composite polymère comprenant une matrice (méth)acrylique thermoplastique et un substrat fibreux utilisé comme renfort, dans lequel le substrat fibreux est constitué de fibres longues, ledit matériau composite étant caractérisé en ce que la matrice 10 (méth)acrylique thermoplastique est obtenue après polymérisation dudit substrat fibreux pré-imprégné dudit sirop (méth)acrylique liquide.

15 **[097]** Un autre aspect de la présente invention est un procédé de fabrication de pièces mécaniques ou structurelles en matériau composite comprenant les étapes suivantes :

- a) l'imprégnation d'un substrat fibreux avec le sirop (méth)acrylique liquide,
- b) la polymérisation du sirop (méth)acrylique liquide imprégnant ledit substrat fibreux.

20 **[098]** L'imprégnation du substrat fibreux à l'étape a) est de préférence réalisée dans un moule fermé.

**[099]** Avantageusement, l'étape a) et l'étape b) sont réalisées dans le même moule fermé.

25 **[0100]** En ce qui concerne le procédé de fabrication de pièces composites, différents procédés pourraient être utilisés pour préparer des pièces. On peut mentionner l'infusion, le moulage en sac sous vide, le moulage en sac sous pression, le moulage en autoclave, le moulage par transfert de résine (RTM), le moulage 30 par injection-réaction (RIM), le moulage par injection-réaction renforcé (R-RIM) et ses variantes, le moulage sous presse ou le moulage par compression.

35 **[0101]** Les procédés de fabrication préférés pour la fabrication de pièces composites sont des procédés selon lesquels le sirop (méth)acrylique liquide est transféré au substrat fibreux par imprégnation du substrat fibreux dans un moule, de manière davantage préférée dans un moule fermé.

**[0102]** Avantageusement, l'étape d'imprégnation du matériau fibreux est réalisée dans un moule fermé.

**[0103]** Le plus avantageusement, le procédé de fabrication de pièces composites est choisi parmi le moulage par transfert de résine ou 5 l'infusion.

**[0104]** Tous les procédés comprennent l'étape d'imprégnation du substrat fibreux avec le sirop (méth)acrylique liquide avant l'étape de polymérisation dans un moule.

**[0105]** L'étape de polymérisation du sirop (méth)acrylique liquide 10 imprégnant ledit substrat fibreux a lieu après l'étape d'imprégnation dans le même moule.

**[0106]** Le moulage par transfert de résine est un procédé utilisant un ensemble de moulage à deux côtés qui forme les deux surfaces d'un matériau composite. Le côté inférieur est un moule rigide. Le 15 côté supérieur peut être un moule rigide ou flexible. Des moules flexibles peuvent être fabriqués à partir de matériaux composites, de silicone ou de films polymères extrudés tels que le nylon. Les deux côtés s'emboîtent pour former une cavité de moulage. La caractéristique distinctive du moulage par transfert de résine est 20 que le substrat fibreux est placé dans cette cavité et que l'ensemble de moulage est fermé avant l'introduction du sirop (méth)acrylique liquide. Le moulage par transfert de résine comprend de nombreuses variétés qui diffèrent au niveau de la mécanique d'introduction du sirop (méth)acrylique liquide dans le 25 substrat fibreux dans la cavité de moulage. Ces variations vont de l'infusion sous vide au moulage par transfert de résine sous vide (VARTM). Ce procédé peut être réalisé à température ambiante ou élevée.

**[0107]** Avec le procédé d'infusion, le sirop (méth)acrylique liquide 30 doit avoir la viscosité adaptée pour ce procédé de préparation du matériau composite polymère. Le sirop (méth)acrylique liquide est aspiré dans le substrat fibreux présent dans un moule spécial par application d'un léger vide. Le substrat fibreux est infusé et complètement imprégné par le sirop (méth)acrylique liquide.

**[0108]** Un avantage de ce procédé est la grande quantité de matériau 35 fibreux dans le composite.

5 [0109] En ce qui concerne l'utilisation des pièces composites ainsi fabriquées, on peut mentionner les applications automobiles, les applications nautiques, les applications ferroviaires, le sport, les applications aéronautiques et aérospatiales, les applications photovoltaïques, les applications informatiques, les applications pour les télécommunications et les applications pour l'énergie éolienne.

10 [0110] La pièce composite est notamment une pièce d'automobile, une pièce de bateau, une pièce de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce de vaisseau spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, une pièce d'éolienne, une pièce de meuble, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone portable, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante et de 15 photocopieuse.

[0111] En ce qui concerne le recyclage de la pièce composite thermoplastique, il peut être réalisé par broyage ou dépolymérisation du polymère thermoplastique.

20 [0112] Le broyage est effectué mécaniquement afin d'obtenir des parties plus petites de la pièce. Puisque la pièce comprend un polymère thermoplastique, ce polymère peut être chauffé, et les pièces de nouveau transformées dans une certaine limite pour 25 obtenir un objet recyclé.

[0113] De préférence, la pièce composite thermoplastique est chauffée pour réaliser une pyrolyse ou une décomposition thermique du polymère (méth)acrylique et récupérer le méthacrylate de méthyle en tant que monomère.

[0114] Avantageusement, au moins 90 % en poids du MMA présent dans le polymère sont récupérés par décomposition thermique.

30 [0115] La pièce est portée à une température d'au moins 500°C et inférieure ou égale à 600°C.

**[Exemples]**

**[0116] Exemple 1 : fabrication d'un composite thermoplastique à base d'un sirop (méth)acrylique comprenant des billes de PMMA réticulées**

1<sup>ère</sup> étape : synthèse des billes de PMMA réticulées

**[0117]** Des billes de PMMA réticulées ont été synthétisées par polymérisation en suspension de méthacrylate de méthyle (MMA) et d'acrylate d'éthyle en tant que comonomère, présent dans des proportions de préférence inférieures à 10%, avantageusement inférieures à 5% en poids, en utilisant un peroxyde ayant une température de décomposition pour un temps de demi-vie d'une minute supérieure à 100°C, à une concentration inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5% et avantageusement inférieure à 0,3%.

**[0118]** De l'allyl méthacrylate (ALMA) ou du butane diol dimethacrylate (BDDMA) peut être utilisé comme agent de réticulation, dans des proportions pondérales de préférence supérieures à 0,5% en poids, de préférence supérieures à 1% en poids et avantageusement supérieures à 2% en poids, et un poly 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid (PAMS) peut être utilisé comme agent de suspension.

**[0119]** La taille des billes peut être contrôlée en faisant varier le taux d'agent de suspension et la vitesse d'agitation dans le réacteur. Les billes synthétisées présentent des diamètres allant de 5 µm à 20µm.

**[0120]** Les billes synthétisées présentent un taux de gonflement, dans le monomère (méth)acrylique de 150%.

**[0121]** Le taux de gonflement est estimé par le changement de taille des particules dans un solvant, dans le cas présent, le monomère. La taille des particules est mesuré par la diffusion dynamique de la lumière (DLS) qui est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant d'accéder à la taille de particules en suspension dans un liquide, bien connue pour caractériser la taille des particules. Lorsque les particules sont dans le monomère, un gonflement est observé comparativement à ces mêmes

- 25 -

particules dans l'eau. La comparaison de la taille des particules indique une gonflement, si la taille des particules dans le monomère (méth)acrylique  $d_m$  (diamètre dans monomère) est plus importante que la taille des particules dans l'eau  $d_0$  (diamètre dans l'eau). Le taux de gonflement est calculé selon la formule suivant :

$$100 \times \left( \frac{d_m}{d_0} \right)^3 \text{ en \%}$$

Si la taille des particules augment d'un diamètre moyen en volume  $D_{50}$  de  $2\mu\text{m}$  dans l'eau à  $2.2\mu\text{m}$  dans le monomère (méth)acrylique le taux de gonflement est de 133%.

#### 2<sup>ème</sup> étape : préparation du sirop (méth)acrylique

**[0122]** Un sirop est préparé par dissolution de 10% en poids du PMMA (BS520 un copolymère de MMA comprenant de l'acrylate d'éthyle en tant que comonomère, commercialisé par la société Altuglas International) dans 90% en poids de méthacrylate de méthyle, qui est stabilisé avec du MEHQ (éther monométhylique d'hydroquinone).

**[0123]** Les billes préparées à l'étape 1 sont incorporées dans ce sirop (meth)acrylique, de telle sorte que les proportions en polymère (méth)acrylique, en monomère (méth)acrylique et en billes de PMMA réticulées dans le sirop sont les suivantes : 5% de polymère (méthacrylique), 45% de méthacrylate de méthyle et 50% de billes de PMMA réticulées.

Le sirop (meth)acrylique obtenu présente une viscosité de 875 mPa.s à 25°C.

Aux 100 parts en poids du sirop, sont rajoutés 2 parts en poids de peroxyde de benzoyle (BPO - Luperrox A75 de la société Arkema) et 0,2 part en poids de DMPT (N, N-diméthyl-p-toluidine de Sigma-Aldrich)

#### 3<sup>ème</sup> étape : imprégnation d'un substrat fibreux et polymérisation

**[0124]** Un substrat fibreux en fibres de verre est placé dans un moule fermé. Le sirop (meth)acrylique est injecté dans le moule fermé comprenant le tissus de verre et polymérisé à 25°C pendant 80 minutes.

**[0125]** Durant la polymérisation, on constate une baisse de la température du pic exothermique comparativement à un sirop

- 26 -

(méth)acrylique de même viscosité mais comprenant 25% en poids de polymère (meth)acrylique et 75% en poids de monomère (meth)acrylique. La température du pic exothermique est dans ce cas abaissée de 10°C.

5 [0126] La pièce composite obtenue ne présente pas de retrait et ne présente pas de défaut de surface.

**[0127] Exemple 2: fabrication d'un composite thermoplastique à base d'un sirop (méth)acrylique comprenant des billes de verre.**

10 [0128] 1<sup>ère</sup> étape : préparation du sirop (méth)acrylique

[0129] Un sirop est préparé par dissolution de 10% en poids du PMMA (BS520 un copolymère de MMA comprenant de l'acrylate d'éthyle en tant que comonomère) dans 90% en poids de méthacrylate de méthyle, qui est stabilisé avec du MEHQ (éther monométhylique d'hydroquinone).

15 [0130] Des billes de verre creuses (de la société 3M) présentant un diamètre de 5 µm sont incorporées dans le sirop (meth)acrylique, de telle sorte que les proportions en polymère (meth)acrylique, en monomère (meth)acrylique et en billes de verre dans le sirop sont les suivantes : 5% de polymère (méthacrylique), 45% de méthacrylate de méthyle et 50% de billes de verre.

20 [0131] Le sirop (meth)acrylique obtenu présente une viscosité de 734 mPa.s à 25°C.

25 [0132] Aux 100 parts en poids du sirop, sont rajoutés 2 parts en poids de peroxyde de benzoyle (BPO - Luperox A75 de la société Arkema) et 0,2 part en poids de DMPT (N, N-diméthyl-p-toluidine de Sigma-Aldrich)

30 [0133] 2<sup>ème</sup> étape : imprégnation d'un substrat fibreux et polymérisation

[0134] Un substrat fibreux en fibres de verre est placé dans un moule fermé. Le sirop (meth)acrylique est injecté dans le moule fermé comprenant le tissus de verre et polymérisé à 25°C pendant 80 minutes.

35 [0135] Durant la polymérisation, on constate une baisse de la température du pic exothermique comparativement à un sirop (méth)acrylique de même viscosité mais comprenant 25% en poids de

- 27 -

polymère et 75% en poids de monomère. La température du pic exothermique est dans ce cas 32°C.

**[0136]** La pièce composite obtenue ne présente pas de retrait et ne présente pas de défaut de surface et présente une résistance à la 5 compression améliorée.

## REVENDICATIONS

1. Sirop (meth)acrylique liquide d'imprégnation d'un substrat fibreux, ledit substrat fibreux étant constitué de fibres longues, ledit sirop étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- a) un polymère (méth)acrylique,
- b) un monomère (méth)acrylique,
- c) des charges choisies parmi des particules présentant un taux de gonflement dans le monomère (meth)acrylique inférieur à 200 %, de préférence inférieur à 150 % et avantageusement inférieur à 120 %, le taux de gonflement étant défini comme étant la capacité d'une particule plongée dans un composé à changer de volume, et un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,

ledit sirop (méth)acrylique liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10  $\text{mPa*s}$  et 10 000  $\text{mPa*s}$ , de préférence entre 50  $\text{mPa*s}$  et 5 000  $\text{mPa*s}$  et avantageusement entre 100  $\text{mPa*s}$  et 1 000  $\text{mPa*s}$ .

2. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les charges sont choisies parmi au moins une des charges suivantes:

- des billes de PMMA réticulées avec un agent de réticulation présent dans des proportions supérieures à 0,5 %, de préférence supérieures à 1 % et avantageusement supérieures à 2 % en poids des billes de PMMA, lesdites billes de PMMA réticulées présentant un taux de gonflement dans le monomère (meth)acrylique inférieur à 200 %, de préférence inférieur à 150 % et avantageusement inférieur à 120 %, et un diamètre moyen  $D_{50}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ,
- des billes de verres creuses dont le diamètre moyen  $D_{50}$  est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et avantageusement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

3. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les charges sont des billes de PMMA réticulées, et représentent entre 10 et 70% en poids, de préférence entre 20 et 60% en poids et avantageusement entre 5 30 et 50% en poids du sirop (méth)acrylique liquide total.

4. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sirop 10 (méth)acrylique liquide comprend :

a) de 10 % en poids à 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,

b) de 70% en poids à 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,

15 c) de 0 % en poids à 70% en poids de billes de PMMA réticulées.

5. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sirop 20 (méth)acrylique liquide comprend :

a) de 10 % en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,

b) de 70% en poids à 85 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,

25 c) de 5 % en poids à 70% en poids de billes de PMMA réticulées.

6. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sirop 30 (méth)acrylique liquide comprend :

a) de 5% en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,

b) de 30% en poids à 70 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,

35 c) de 5 % en poids à 65% en poids de billes de PMMA réticulées.

7. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les charges sont des billes verre creuses, et représentent entre 10 et 70% en poids, de préférence entre 20 et 60% en poids et avantageusement entre 30 et 50% en poids du sirop (méth)acrylique liquide total.

8. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 7, caractérisé en ce que le sirop (méth)acrylique liquide comprend :

10 a) de 10 % en poids à 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 70% en poids à 90 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 0 % en poids à 70% en poids de billes de verre creuses.

15 9. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 7, caractérisé en ce que le sirop (méth)acrylique liquide comprend :

20 a) de 10 % en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 70% en poids à 85 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
c) de 5% en poids à 70 % en poids de billes de verre creuses.

10. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 7, caractérisé en ce que le sirop (méth)acrylique liquide comprend :

25 a) de 5% en poids à 25 % en poids d'un polymère (méth)acrylique,  
b) de 30% en poids à 70 % en poids d'un monomère (méth)acrylique,  
30 c) de 5 % en poids à 65% en poids de billes de verre creuses.

35 11. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique est un homo- ou copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou un de leurs mélanges.

12. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 11, caractérisé en ce que le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend au moins 70 %, de préférence au moins 80 %, avantageusement au moins 90 % et plus avantageusement au moins 5 95 % en poids de méthacrylate de méthyle (MMA).

13. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, caractérisé en ce que le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 70 % à 99,7 % en poids, 10 de préférence de 80 % à 99,7 % en poids, avantageusement de 90 % à 99,7 % en poids et plus avantageusement de 90 % à 99,5 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,3 à 30 % en poids, de préférence de 0,3 % à 20 % en poids, avantageusement de 0,3 % à 10 % et plus avantageusement de 0,5 % à 10 % en poids d'au moins 15 un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle.

14. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le polymère 20 (méth)acrylique comprend un comonomère, ledit comonomère étant un acrylate d'alkyle contenant un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone.

15. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 14, 25 caractérisé en ce que le comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle et un de leurs mélanges.

16. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi 30 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques.

35

17. Sirop (meth)acrylique liquide selon la revendication 16, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi

le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

18. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 16 à 17, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle ou l'acide acrylique et leurs mélanges.

19. Sirop (meth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que 50 % en poids du monomère (méth)acrylique est le méthacrylate de méthyle.

20. Procédé d'imprégnation pour l'imprégnation d'un substrat fibreux, ledit substrat fibreux étant constitué de fibres longues et ledit procédé comprenant une étape d'imprégnation dudit substrat fibreux avec ledit sirop (méth)acrylique selon l'une des revendications 1 à 19.

21. Procédé d'imprégnation selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'étape d'imprégnation dudit substrat fibreux est réalisée dans un moule fermé.

22. Matériau composite polymère comprenant une matrice (méth)acrylique thermoplastique et un substrat fibreux utilisé comme renfort, dans lequel le substrat fibreux est constitué de fibres longues, ledit matériau composite étant caractérisé en ce que la matrice (méth)acrylique thermoplastique est obtenue après polymérisation dudit substrat fibreux pré-imprégné dudit sirop (méth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

35

23. Procédé de fabrication de pièces mécaniques ou structurelles en matériau composite, comprenant les étapes suivantes :

a) l'imprégnation d'un substrat fibreux avec un sirop (méth)acrylique liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 19,

b) la polymérisation du sirop (méth)acrylique liquide imprégnant ledit substrat fibreux.

5

24. Procédé de fabrication selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'imprégnation du substrat fibreux à l'étape a) est réalisée dans un moule fermé.

10

25. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 23 à 24, caractérisé en ce que l'étape a) et l'étape b) sont réalisées dans le même moule fermé.

15

26. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisé en ce que le procédé est choisi parmi le moulage par transfert de résine ou l'infusion.

20

27. Pièce mécanique ou structurelle en matériau composite selon la revendication 22, ou obtenue par le procédé de fabrication selon les revendications 23 à 26.

25

28. Pièce selon la revendication 27, ladite pièce étant une pièce d'automobile, une pièce de bateau, une pièce de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce de vaisseau spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, une pièce d'éolienne, une pièce de meuble, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone portable, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante et de photocopieuse.

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2014/050532

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. D06M15/263 C03C25/24 C03C25/28 C08L33/12  
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)  
D06M C08L C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000 119421 A (MITSUI CHEMICALS INC) 25 April 2000 (2000-04-25) paragraphs [0006], [0009], [0012], [0015] ----- EP 2 502 956 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 26 September 2012 (2012-09-26) paragraphs [0002], [0007]; example 1 ----- US 4 344 906 A (KITAGAWA YOSHIHIKO ET AL) 17 August 1982 (1982-08-17) column 1, lines 13-17 column 2, lines 52-65 examples 1-3 -----	1-28 1-28 1-28



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

Date of mailing of the international search report

22 May 2014

05/06/2014

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Plehiers, Mark

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2000119421	A 25-04-2000	NONE		
EP 2502956	A1 26-09-2012	CN 102725334 A EP 2502956 A1 KR 20120095938 A TW 201134670 A US 2012228010 A1 WO 2011061894 A1		10-10-2012 26-09-2012 29-08-2012 16-10-2011 13-09-2012 26-05-2011
US 4344906	A 17-08-1982	AU 528647 B2 AU 5008479 A CA 1124027 A1 DE 2934352 A1 FR 2434186 A1 GB 2028853 A IT 1122856 B JP S5531822 A JP S6236054 B2 NL 7906370 A US 4344906 A		05-05-1983 28-02-1980 25-05-1982 13-03-1980 21-03-1980 12-03-1980 30-04-1986 06-03-1980 05-08-1987 26-02-1980 17-08-1982

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050532

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. D06M15/263 C03C25/24 C03C25/28 C08L33/12  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

D06M C08L C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2000 119421 A (MITSUI CHEMICALS INC) 25 avril 2000 (2000-04-25) alinéas [0006], [0009], [0012], [0015] -----	1-28
A	EP 2 502 956 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 26 septembre 2012 (2012-09-26) alinéas [0002], [0007]; exemple 1 -----	1-28
A	US 4 344 906 A (KITAGAWA YOSHIHIKO ET AL) 17 août 1982 (1982-08-17) colonne 1, ligne 13-17 colonne 2, ligne 52-65 exemples 1-3 -----	1-28



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mai 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/06/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Plehiers, Mark

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050532

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
JP 2000119421	A	25-04-2000	AUCUN		
EP 2502956	A1	26-09-2012	CN 102725334 A		10-10-2012
			EP 2502956 A1		26-09-2012
			KR 20120095938 A		29-08-2012
			TW 201134670 A		16-10-2011
			US 2012228010 A1		13-09-2012
			WO 2011061894 A1		26-05-2011
US 4344906	A	17-08-1982	AU 528647 B2		05-05-1983
			AU 5008479 A		28-02-1980
			CA 1124027 A1		25-05-1982
			DE 2934352 A1		13-03-1980
			FR 2434186 A1		21-03-1980
			GB 2028853 A		12-03-1980
			IT 1122856 B		30-04-1986
			JP S5531822 A		06-03-1980
			JP S6236054 B2		05-08-1987
			NL 7906370 A		26-02-1980
			US 4344906 A		17-08-1982