

(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
17 avril 2025 (17.04.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/078747 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29C 70/48 (2006.01) B29C 70/86 (2006.01)
B29C 65/00 (2006.01)

(72) Inventeur : JOUAN, Alexandre ; c/o SAFRAN, Centre d'Excellence Propriété Intellectuelle, Rond-Point René Ra-
vaud-Réau, 77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2024/051280

(74) Mandataire : DESORMIERE, Pierre-Louis et al. ;
CABINET BEAU DE LOMENIE, 158 Rue de l'Université,
75340 PARIS CEDEX 07 (FR).

(22) Date de dépôt international :
01 octobre 2024 (01.10.2024)

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH,

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

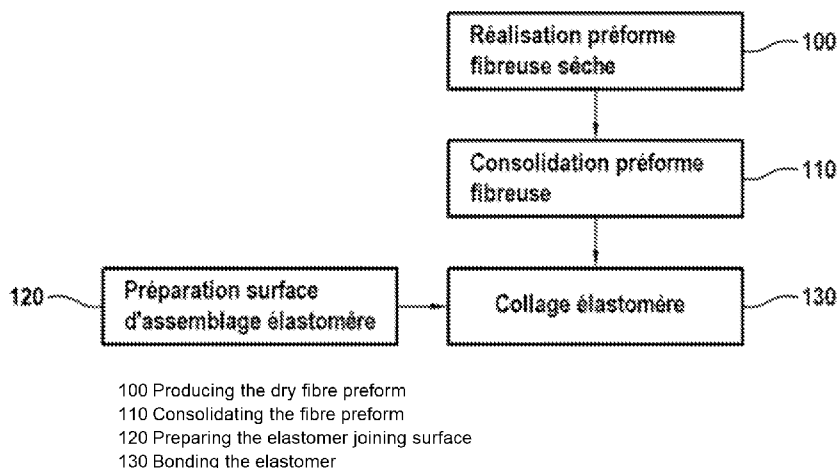
(30) Données relatives à la priorité :
FR2310828 10 octobre 2023 (10.10.2023) FR

(71) Déposant : SAFRAN [FR/FR] ; 2 boulevard du Général
Martial Valin, 75015 PARIS (FR).

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING AN ORGANIC MATRIX COMPOSITE MATERIAL PART COMPRISING AN ELASTOMER LAYER

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PIECE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE ORGANIQUE COMPRENANT UNE COUCHE D'ELASTOMERE

[Fig. 1]



(57) Abstract: The invention relates to a method for manufacturing an organic matrix composite material part comprising at least one layer of an elastomer, the method comprising the following steps: - producing a fibre preform (100); - consolidating the fibre preform with an organic matrix (110) so as to obtain an organic matrix composite material part; - bonding at least one layer of a vulcanised unsaturated elastomer to the organic matrix composite material part (130), wherein an adhesive film is interposed between the part and a joining surface of the one or more unsaturated elastomer layers. The method comprises, before the bonding step (130), a step of preparing the joining surface (20a) of each unsaturated elastomer layer (120), wherein the preparation step comprises grafting a halogen element onto the joining surface by means of a halogenation reaction.

(57) Abrégé : Un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice organique comprenant au moins une couche d'un élastomère comprend les étapes suivantes : - réalisation d'une préforme fibreuse (100), - consolidation de la préforme fibreuse par une matrice organique (110) de manière à obtenir une pièce en matériau composite à matrice organique, - collage d'au moins une couche d'un élastomère insaturé vulcanisé sur la pièce en matériau composite à matrice organique (130), un film d'adhésif étant interposé entre la pièce et une surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé. Le procédé comprend, avant l'étape de collage (130), une

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

Publiée:

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

étape de préparation de la surface d'assemblage (20a) de chaque couche d'élastomère insaturé (120), l'étape de préparation comprenant un greffage d'un élément halogène sur ladite surface d'assemblage par réaction d'halogénéation.

Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice organique comprenant une couche d'élastomère

5 Domaine Technique

La présente invention se rapporte au domaine général de la fabrication de pièces en matériau composite à matrice organique (CMO), c'est-à-dire comportant un renfort fibreux densifié par une matrice de nature organique.

10 Technique antérieure

Ces pièces sont habituellement fabriquées à partir d'une préforme fibreuse imprégnée par une résine, typiquement une résine époxy, qui en polymérisant forme une matrice organique au sein de la préforme fibreuse.

Dans le domaine aéronautique, plusieurs types de pièces telles que par exemple des aubes de soufflante ou des carters de soufflante sont réalisées en CMO. Ces pièces sont soumises à des niveaux de vibrations élevés qui peuvent conduire à l'apparition d'instabilités vibratoires (de type flottement) et/ou à la réduction de la durée de vie en fatigue sous sollicitation forcée (vent de travers, effet de sol, etc.). Afin de diminuer le niveau de vibrations, il est connu de doter la pièce en CMO de propriétés d'amortissement des vibrations par l'adjonction d'une ou plusieurs couches d'élastomère. Le document US 2009/074586 divulgue l'utilisation d'un élastomère sur une aube de soufflante en CMO pour introduire une fonction d'amortissement mécanique dans l'aube.

La force d'adhésion de l'élastomère sur le CMO de la pièce est importante pour assurer les fonctions dédiées de l'élastomère comme l'amortissement des vibrations. A cet effet, il existe des traitements de surface permettant d'augmenter l'adhésion d'un élastomère à un CMO (déjà consolidé ou non). Ces traitements peuvent être de nature mécaniques (abrasifs), comme par exemple un ponçage ou un sablage, ou de nature chimiques, comme par exemple un dépôt de primaire ou d'un co-agent de vulcanisation, ou encore une activation de surface (plasma).

Les traitements mécaniques de type ponçage ou même sablage sont complexes à réaliser sur des films fins d'élastomère car ils déforment le film pendant le traitement et peuvent aller jusqu'à l'endommager dans les cas les plus extrêmes.

Même avec de tels traitements, des ruptures adhésives à l'interface entre la couche d'élastomère et le CMO ont été constatées lors d'essais d'adhésion (traction hors-plan, pelage, etc.). Ces ruptures adhésives ne sont pas acceptables d'un point de vue certification pour des pièces critiques telle qu'une hélice ou une aube de soufflante.

En outre, la plupart des traitements de surface connus de l'état de la technique ont des durées de vie limitées, ce qui nécessite de procéder au traitement dans les jours, voire les heures, qui précèdent la phase d'adhésion de l'élastomère au CMO. Cela entraîne une contrainte importante dans le procédé de fabrication de la pièce en CMO.

Il est donc souhaitable de disposer d'une solution permettant d'améliorer les propriétés d'adhésion d'un élastomère à un CMO.

Exposé de l'invention

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice organique (CMO) comprenant au moins une couche d'un élastomère comprenant les étapes suivantes :

- réalisation d'une préforme fibreuse,
 - consolidation de la préforme fibreuse par une matrice organique de manière à obtenir une pièce en matériau composite à matrice organique,
 - collage d'au moins une couche d'un élastomère insaturé sur la pièce en matériau composite à matrice organique, un film d'adhésif étant interposé entre la pièce et une surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé,
- caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape de collage, une étape de préparation de la surface d'assemblage de chaque couche d'élastomère insaturé, l'étape de

préparation comprenant un greffage d'un élément halogène sur ladite surface d'assemblage par réaction d'halogénéation.

La préparation par réaction d'halogénéation permet de saturer des liaisons insaturées à la surface d'assemblage de l'élastomère avec un halogène qui vont créer des liaisons polaires avec l'adhésif lors du collage et renforcer ainsi l'adhésion de l'élastomère au CMO de la pièce. Il est ainsi possible d'obtenir des ruptures cohésives dans l'élastomère compatibles avec les exigences de certifications pour des pièces aéronautiques tout en ayant des valeurs de tenue en pelage particulièrement élevées.

10 L'étape de préparation de la surface d'assemblage de l'élastomère par halogénéation présente en outre l'avantage de rester stable pendant plusieurs semaines. Cela simplifie grandement le procédé de fabrication car il n'est plus nécessaire d'enchaîner l'étape de préparation de la phase d'assemblage de l'élastomère avec l'étape de collage sur le CMO.

15 Selon une caractéristique particulière du procédé de de l'invention, l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend une halogénéation par addition électrophile avec des dihalogènes ou des halogénures.

20 Selon une autre caractéristique particulière du procédé de de l'invention, l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend l'application sur au moins la surface d'assemblage d'une solution d'acide trichloroisocyanurique (symclosène). L'acide trichloroisocyanurique présente l'avantage de ne pas être identifié comme une substance chimique dangereuse par le règlement de l'Union Européenne «Enregistrement, Evaluation et Autorisation des Substances Chimiques» également connue sous l'acronyme « REACh » (pour «
25 registration, evaluation and authorisation of chemicals »).

Selon une autre caractéristique particulière du procédé de de l'invention, la ou les couches d'élastomère présentent une épaisseur supérieure ou égale à 0,2 mm.

L'invention propose également un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice organique comprenant au moins une couche d'un élastomère comprenant les étapes suivantes :

- mise en contact d'une surface d'assemblage d'au moins une couche d'un élastomère insaturé avec une préforme fibreuse imprégnée d'une résine,
- transformation de la résine en matrice organique par traitement thermique de manière à obtenir une pièce en matériau composite à matrice organique comprenant une ou plusieurs couches d'élastomère,
- caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape de mise en contact, une étape de préparation de la surface d'assemblage de chaque couche d'élastomère insaturé, l'étape de préparation comprenant un greffage d'un élément halogène sur ladite surface d'assemblage par réaction d'halogénéation.

La préparation par réaction d'halogénéation permet de saturer des liaisons insaturées à la surface d'assemblage de l'élastomère avec un halogène qui vont créer des liaisons polaires avec la résine lors de sa transformation en matrice organique. Il est ainsi possible d'obtenir des ruptures cohésives dans l'élastomère compatibles avec les exigences de certifications pour des pièces aéronautiques tout en ayant des valeurs de tenue en pelage particulièrement élevées.

L'étape de préparation de la surface d'assemblage de l'élastomère par halogénéation présente en outre l'avantage de rester stable pendant plusieurs semaines. Cela simplifie grandement le procédé de fabrication car il n'est plus nécessaire d'enchaîner l'étape de préparation de la phase d'assemblage de l'élastomère avec l'étape de mise en contact.

Selon une caractéristique particulière du procédé de l'invention, celui-ci comprend, avant l'étape de mise en contact, la réalisation d'une préforme fibreuse et, après l'étape de mise en contact, l'injection d'une résine dans la préforme fibreuse.

Selon une autre caractéristique particulière du procédé de l'invention, celui-ci comprend, avant l'étape de mise en contact, la réalisation d'une préforme fibreuse par drapage de plis fibreux préimprégnés par une résine.

Selon une autre caractéristique particulière du procédé de l'invention, l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend une halogénéation par addition électrophile avec des dihalogènes ou des halogénures.

- 5 Selon une autre caractéristique particulière du procédé de de l'invention, l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend l'application sur au moins la surface d'assemblage d'une solution d'acide trichloroisocyanurique (symclosène). L'acide trichloroisocyanurique présente l'avantage de ne pas être identifié comme une substance chimique dangereuse par
- 10 le règlement de l'Union Européenne «Enregistrement, Evaluation et Autorisation des Substances Chimiques» également connue sous l'acronyme « REACH » (pour « registration, evaluation and authorisation of chemicals »).

Selon une autre caractéristique particulière du procédé de de l'invention, la ou les couches d'élastomère présentent une épaisseur supérieure ou égale à 0,2 mm.

15

Brève description des dessins

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-dessous, en référence aux dessins annexés qui en illustrent des exemples de réalisation dépourvus de tout caractère limitatif.

- 20 [Fig. 1] La figure 1 est un ordinogramme des étapes d'un procédé de fabrication d'une pièce en CMO selon un mode de réalisation de l'invention,

[Fig. 2] La figure 2 est un ordinogramme des étapes d'un procédé de fabrication d'une pièce en CMO selon un autre mode de réalisation de l'invention,

- [Fig. 3] La figure 3 est un ordinogramme des étapes d'un procédé de fabrication
- 25 d'une pièce en CMO selon un autre mode de réalisation de l'invention,

[Fig. 4A] La figure 4A représente, de manière schématique et partielle, une pièce en CMO doté d'un dispositif d'amortissement viscoélastique,

[Fig. 4B] La figure 4B représente la pièce de la figure 4A lorsqu'elle est soumise à des vibrations.

Description des modes de réalisation

L'invention s'applique à la fabrication de toute pièce en matériau composite à matrice organique (CMO) comprenant une ou plusieurs couches d'élastomère. Par « couche », on entend ici un élastomère ayant une épaisseur supérieure ou égale à 0,2 mm et pouvant présenter diverses géométries. La pièce en CMO selon l'invention peut notamment être entièrement revêtue d'une couche d'élastomère ou bien comporter une ou plusieurs couches ou pièces d'élastomère disposées à des emplacements déterminés sur la pièce. L'élastomère utilisé dans la présente invention est un élastomère insaturé comme par exemple le Polyisoprène (IR), le Polybutadiène (BR), le Styrène-butadiène (SBR), le Butadiène-acrylonitrile (NBR), le Butadiène-propylène-diène (EPDM) et l'isobutylène-isoprène (IIR). L'élastomère utilisé est de préférence vulcanisé.

Comme expliqué ci-après en détails, l'adhésion de la ou les couches d'élastomère peut être réalisée sur une pièce en CMO déjà consolidée par collage au moyen d'un adhésif ou lors d'une phase de consolidation du CMO de la pièce, l'élastomère adhérent dans ce cas directement avec la résine.

Conformément à l'invention, le procédé de fabrication comprend une étape de préparation de la surface d'assemblage de chaque couche d'élastomère insaturé. Cette étape de préparation de la surface d'assemblage est réalisée au moyen d'une réaction d'halogénéation dite halogénéation par addition. La réaction d'halogénéation permet à des atomes d'halogène de réagir avec les doubles liaisons présentes dans la structure de l'élastomère. L'halogénéation est une réaction d'addition dans laquelle les atomes d'halogène sont ajoutés aux doubles liaisons de l'élastomère insaturé. La préparation de la surface d'assemblage comprend donc un greffage d'un élément halogène sur la surface d'assemblage.

En raison de la différence d'électronégativité entre les atomes d'halogène et les atomes de carbone, la réaction d'halogénéation sur un élastomère insaturé crée de la polarité. Par conséquent, la saturation des liaisons insaturées de l'élastomère avec un halogène permet de créer des liaisons polaires très fortes avec l'adhésif lors d'une phase de collage de l'élastomère sur la pièce en CMO consolidée ou avec la résine

du CMO lors de la phase de consolidation. L'halogène peut être notamment du chlore (Cl), du fluor (F), du brome (Br) ou de l'iode (I).

L'étape de préparation de la surface d'assemblage de l'élastomère insaturé peut être réalisée par halogénéation par addition électrophile notamment avec des dihalogènes
5 tels que le dichlore Cl₂, le difluor F₂, le diiode I₂, le dibrome Br₂ ou des halogénures d'hydrogènes correspondants (HCl, HF, HI, HBr), la réaction principalement par voie gazeuse pouvant être réalisée à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

Selon une caractéristique particulière du procédé de l'invention, l'étape de
10 préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend l'application sur au moins la surface d'assemblage d'une solution d'acide trichloroisocyanurique ou symclosène.

A titre d'exemple non limitatif, une solution est réalisée en diluant 20 grammes de poudre d'acide trichloroisocyanurique dans 1 litre de solvant, ici de l'acétate d'éthyle.
15 La solution obtenue est appliquée avec une brosse non métallique sur la surface d'assemblage de l'élastomère jusqu'à évaporation du solvant. L'élastomère peut être ensuite trempé dans le bain de solution d'acide trichloroisocyanurique.

L'acide trichloroisocyanurique présente l'avantage de ne pas être identifié comme une substance chimique dangereuse par le règlement de l'Union Européenne
20 «Enregistrement, Evaluation et Autorisation des Substances Chimiques» également connue sous l'acronyme « REACH » (pour « registration, evaluation and authorisation of chemicals »).

La préparation de la surface d'assemblage de l'élastomère par halogénéation par addition, c'est-à-dire la création de polarités par greffage d'un élément halogène sur
25 la surface d'assemblage, reste stable pendant plusieurs semaines. Cela simplifie grandement le procédé de fabrication car il n'est plus nécessaire d'enchaîner l'étape de préparation de la phase d'assemblage de l'élastomère avec l'étape de collage sur le CMO ou l'étape de consolidation du CMO. L'élastomère ainsi préparé peut être stocké pendant plusieurs semaines avant son utilisation avec le CMO.

On décrit maintenant en relation avec la figure 1 un procédé de fabrication d'une pièce en CMO dans lequel un élastomère est collé sur la pièce consolidée conformément à un mode de réalisation de l'invention.

Le procédé débute par la réalisation d'une préforme fibreuse sèche (étape 100). La préforme fibreuse est destinée à former le renfort fibreux de la pièce en CMO à fabriquer. Elle peut être obtenue par toute technique ou combinaison de techniques de constitution de textile connue. La préforme peut être réalisée notamment par empilements de strates ou plis unidirectionnels (UD) ou bidimensionnels (2D). Elle peut également être réalisée directement en une seule pièce par tissage tridimensionnel. Par « tissage bidimensionnel », on entend ici un mode de tissage classique par lequel chaque fil de trame passe d'un côté à l'autre de fils d'une seule couche de chaîne ou inversement. Par « tissage tridimensionnel », on entend ici un tissage par lequel des fils de chaîne traversent plusieurs couches de fils de trame, ou des fils de trame traversent plusieurs couches de fils de chaîne. La préforme est ici réalisée à partir de fibres de carbone.

On procède ensuite à la consolidation ou densification de la préforme fibreuse (étape 110) qui est en général maintenue en forme dans une cavité de moulage d'un outillage d'injection. La consolidation de la préforme fibreuse consiste à combler sa porosité par le matériau constitutif de la matrice. Cette densification est réalisée de façon connue en soi suivant le procédé par voie liquide (CVL). Le procédé par voie liquide consiste à imprégner la préforme par une composition liquide contenant un précurseur du matériau de la matrice. Le précurseur se présente habituellement sous forme d'un polymère, tel qu'une résine époxyde à hautes performances, éventuellement dilué dans un solvant.

La transformation du précurseur en matrice, à savoir sa polymérisation, est réalisée par traitement thermique, généralement par chauffage de l'outillage d'injection, après élimination d'un solvant éventuel et réticulation du polymère, la préforme étant toujours maintenue dans la cavité de moulage ayant une forme correspondant à celle de la pièce à réaliser.

La densification de la préforme fibreuse peut être réalisée par le procédé bien connu de moulage par transfert dit RTM ("Resin Transfert Moulding"). Conformément au

procédé RTM, on place la préforme fibreuse dans un moule présentant la forme extérieure de la pièce à réaliser. Une résine thermodurcissable est injectée dans l'espace interne du moule qui comprend la préforme fibreuse. Un gradient de pression est généralement établi dans cet espace interne entre l'endroit où est injecté la résine et les orifices d'évacuation de cette dernière afin de contrôler et d'optimiser l'imprégnation de la préforme par la résine.

La résine utilisée peut être, par exemple, une résine époxyde de classe de température 180 °C (température maximale supportée sans perte de caractéristiques). Les résines adaptées pour les procédés RTM sont bien connues.

Elles présentent de préférence une faible viscosité pour faciliter leur injection dans les fibres. Le choix de la classe de température et/ou la nature chimique de la résine est déterminé en fonction des sollicitations thermomécaniques auxquelles doit être soumise la pièce. Une fois la résine injectée dans tout le renfort, on procède à sa polymérisation par traitement thermique conformément au procédé RTM.

Après l'injection et la polymérisation, la pièce en CMO est démoulée.

Une couche d'élastomère insaturé est alors collée sur la pièce en CMO (étape 130). Avant cette étape de collage, la surface d'assemblage de la couche d'élastomère insaturée a été préparée par halogénéation par addition comme expliqué ci-avant en détails (étape 120). L'étape de préparation de la surface d'assemblage étant stable durant plusieurs semaines, elle peut être réalisée avant ou après les étapes 100 et 110 correspondant respectivement à la réalisation de la préforme fibreuse et à la consolidation de celle-ci. Elle peut par exemple être réalisée bien en avance de la première étape 100, l'élastomère ainsi préparé étant stocké jusqu'à son collage sur la pièce en CMO.

Le collage est réalisé en interposant un film de matériau adhésif entre la surface externe de la pièce en CMO ayant subi de façon connue un traitement de surface (par exemple un sablage) et la surface d'assemblage de la couche d'élastomère. Le matériau adhésif peut par exemple correspondre à la résine époxy EA914 fabriquée par la société Hysol®, au film adhésif AF191 fabriqué par la société 3M®, au film adhésif FM300 fabriqué par la société Cytec®, ou à la résine époxy EA9396 fabriquée par la société Hysol®. On applique ensuite à l'ensemble un cycle

thermique permettant de polymériser le film d'adhésif et de finaliser le collage de la couche d'élastomère sur le CMO de la pièce. Grâce à la saturation des liaisons insaturées à la surface d'assemblage de l'élastomère avec des halogènes, des liaisons polaires très résistantes se forment avec l'adhésif améliorant ainsi
5 significativement l'adhésion entre l'élastomère et le CMO de la pièce.

On décrit maintenant en relation avec la figure 2 un procédé de fabrication d'une pièce en CMO conformément à un autre mode de réalisation de l'invention qui diffère du procédé de la figure 1 en ce que l'adhésion d'une couche d'élastomère est réalisée pendant l'étape de consolidation et non après comme pour le procédé de la
10 figure 1.

Le procédé débute par la réalisation d'une préforme fibreuse sèche (étape 200). La préforme fibreuse est destinée à former le renfort fibreux de la pièce en CMO à fabriquer. Elle peut être obtenue suivant une des techniques déjà décrites pour l'étape 100 du procédé de la figure 1. La préforme est ici réalisée à partir de fibres
15 de carbone.

Une fois la préforme fibreuse réalisée, une couche d'élastomère insaturé est mise en contact avec la préforme (étape 220).

Avant cette étape de mise en contact, la surface d'assemblage de la couche d'élastomère insaturée a été préparée par halogénéation par addition comme expliqué
20 ci-avant en détails (étape 210). L'étape de préparation de la surface d'assemblage étant stable durant plusieurs semaines, elle peut être réalisée avant ou après l'étape 200 de réalisation de la préforme fibreuse. Elle peut par exemple être réalisée bien en avance de cette première étape 200, l'élastomère ainsi préparé étant stocké jusqu'à son collage sur la pièce en CMO.

Un résine est alors injectée dans la préforme fibreuse (étape 230) comme déjà expliqué en détails précédemment pour l'étape 110 du procédé de la figure 1. La préforme fibreuse avec la couche d'élastomère peuvent notamment être maintenues en forme et l'une contre l'autre dans une cavité de moulage d'un outillage d'injection ou RTM.
25

Une fois la préforme fibreuse imprégnée de la résine, on procède à sa transformation en matrice, à savoir sa polymérisation (étape 240), par traitement thermique, généralement par chauffage de l'outillage d'injection, après élimination d'un solvant éventuel et réticulation du polymère, la préforme et la couche d'élastomère étant toujours maintenue dans la cavité de moulage ayant une forme correspondant à celle de la pièce à réaliser.

Après l'injection et la polymérisation, la pièce en CMO munie d'une couche d'élastomère est démoulée.

Grâce à la saturation des liaisons insaturées à la surface d'assemblage de l'élastomère avec des halogènes, des liaisons polaires très résistantes se forment entre la surface d'assemblage de l'élastomère et la résine injectée dans la préforme lors de sa polymérisation. L'adhésion entre l'élastomère et le CMO de la pièce est ainsi significativement améliorée.

On décrit maintenant en relation avec la figure 3 un procédé de fabrication d'une pièce en CMO conformément à un autre mode de réalisation de l'invention qui diffère du procédé de la figure 1 en ce que l'adhésion d'une couche d'élastomère est réalisée pendant l'étape de consolidation et non après comme pour le procédé de la figure 1.

Le procédé débute par la réalisation d'une préforme fibreuse préimprégnée réalisée par drapage ou empilement de plis UD ou 2D préimprégnés avec une résine (étape 300). La préforme fibreuse est destinée à former le renfort fibreux de la pièce en CMO à fabriquer. La préforme est ici réalisée à partir de fibres de carbone.

Une fois la préforme fibreuse préimprégnée réalisée, une couche d'élastomère insaturé est mise en contact avec la préforme (étape 320). Le maintien de la couche d'élastomère sur la préforme préimprégnée peut être réalisée dans un outillage de mise en forme permettant de donner à la préforme la forme de la pièce finale.

Avant cette étape de mise en contact, la surface d'assemblage de la couche d'élastomère insaturée a été préparée par halogénéation par addition comme expliqué ci-avant en détails (étape 310). L'étape de préparation de la surface d'assemblage étant stable durant plusieurs semaines, elle peut être réalisée avant ou après l'étape

300 de réalisation de la préforme fibreuse. Elle peut par exemple être réalisée bien en avance de cette première étape 300, l'élastomère ainsi préparé étant stocké jusqu'à son collage sur la pièce en CMO.

Une fois la mise en contact réalisée, on procède à la transformation de la résine en
5 matrice, à savoir sa polymérisation (étape 340), par traitement thermique, généralement par chauffage, la préforme et la couche d'élastomère étant toujours maintenue l'une contre l'autre par exemple dans l'outillage de mise en forme.

Après la polymérisation, la pièce en CMO munie d'une couche d'élastomère est démoulée.

10 Grâce à la saturation des liaisons insaturées à la surface d'assemblage de l'élastomère avec des halogènes, des liaisons polaires très résistantes se forment entre la surface d'assemblage de l'élastomère et la résine présente dans la préforme lors de sa polymérisation. L'adhésion entre l'élastomère et le CMO de la pièce est ainsi significativement améliorée.

15 Les figures 4A et 4B illustrent un exemple d'application de l'invention à une pièce en CMO dotée d'un système d'amortissement. Dans l'exemple décrit ici, une pièce en CMO 10, par exemple une aube de soufflante de turbomachine, est équipée d'un dispositif viscoélastique amortissant constitué par un empilement d'une couche d'élastomère 20 et d'une contre-couche en matériau rigide 30 par exemple en
20 matériau métallique. La contre-couche en matériau rigide 30 peut également être avantageusement constituée d'un CMO de type pré-imprégné drapé puis polymérisé sur le film élastomère préalablement halogéné. L'étape de polymérisation de la contre-couche composite préimprégnée peut être réalisée préalablement à l'étape de collage du film élastomère sur la pièce CMO à amortir. L'étape de polymérisation
25 peut également être réalisée en même temps que celle de polymérisation par injection RTM de la pièce à amortir dans le cas où le film élastomère ainsi que les plis de préimprégné crus sont drapés dans le moule avec la préforme fibreuse sèche. La surface d'assemblage 20a de la couche d'élastomère 20 a été préparée par halogénéation par addition comme décrit ci-avant et adhère, par conséquent,
30 fortement à la surface 10b du CMO de la pièce 10.

Comme illustré sur la figure 4B, la vibration de la pièce en CMO 10 entraîne la déformation de l'élastomère 20 interposé entre la pièce 10 et la contre-couche en matériau rigide 30 et dont la nature viscoélastique permet de dissiper l'énergie mécanique des vibrations et ainsi les amortir. La bonne adhésion de la couche d'élastomère 20 à la pièce en CMO 10 et à la contre-couche 30 est nécessaire pour la bonne performance de la technologie d'amortissement et sa durabilité. La préparation de la surface d'assemblage de la couche d'élastomère par halogénéation permet de remplir cette condition.

Grâce à la préparation par réaction d'halogénéation de la surface d'assemblage de l'élastomère, il est possible d'obtenir des ruptures cohésives dans l'élastomère compatibles avec les exigences de certifications pour des pièces aéronautiques tout en ayant des valeurs de tenue en pelage particulièrement élevées. Des essais comparatifs (avec et sans préparation par réaction d'halogénéation de la surface d'assemblage de l'élastomère) ont démontré que la préparation par réaction d'halogénéation de la surface d'assemblage de l'élastomère avant collage permet au minimum de multiplier par quatre la tenue au pelage qui atteint au minimum 4N/mm (force de pelage par unité de largeur de la bande pelée).

L'expression « compris(e) entre ... et ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice organique (10) comprenant au moins une couche d'un élastomère (20) comprenant les étapes suivantes :

- réalisation d'une préforme fibreuse (100),
 - consolidation de la préforme fibreuse par une matrice organique (110) de manière à obtenir une pièce en matériau composite à matrice organique,
 - collage d'au moins une couche d'un élastomère insaturé sur la pièce en matériau composite à matrice organique (130), un film d'adhésif étant interposé entre la pièce et une surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé,
- caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape de collage (130), une étape de préparation de la surface d'assemblage (20a) de chaque couche d'élastomère insaturé (120), l'étape de préparation comprenant un greffage d'un élément halogène sur ladite surface d'assemblage par réaction d'halogénéation.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend l'application sur au moins la surface d'assemblage d'une solution d'acide trichloroisocyanurique.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend une halogénéation par addition électrophile avec des dihalogènes ou des halogénures.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ladite au moins une couche d'élastomère (20) présente une épaisseur supérieure ou égale à 0,2 mm.

[Revendication 5] Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à matrice organique (10) comprenant au moins une couche d'un élastomère (20) comprenant les étapes suivantes :

- mise en contact d'une surface d'assemblage (20a) d'au moins une couche d'un

élastomère insaturé (20) avec une préforme fibreuse (220, 320),

- transformation d'une résine présente dans la préforme fibreuse en matrice organique (240, 330) par traitement thermique de manière à obtenir une pièce en matériau composite à matrice organique (10) comprenant une ou plusieurs couches d'élastomère (20),

- caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape de mise en contact, une étape de préparation de la surface d'assemblage (20a) de chaque couche d'élastomère (20) insaturé (210, 310), l'étape de préparation comprenant un greffage d'un élément halogène sur ladite surface d'assemblage par réaction d'halogénéation.

10 [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, comprenant, avant l'étape de mise en contact (220), la réalisation d'une préforme fibreuse (200) et, après l'étape de mise en contact, l'injection de la résine dans la préforme fibreuse (230).

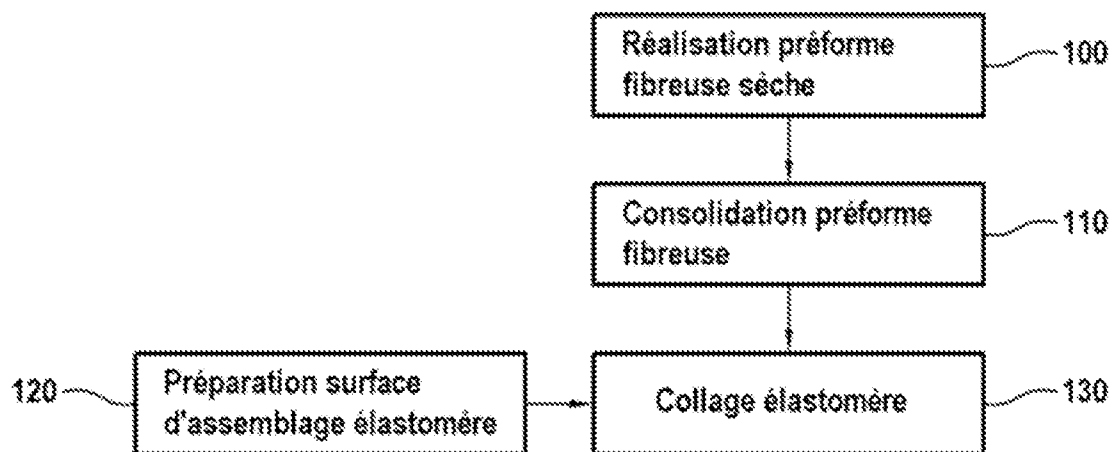
15 [Revendication 7] Procédé selon la revendication 5, comprenant, avant l'étape de mise en contact (320), la réalisation d'une préforme fibreuse par drapage de plis fibreux préimprégnés par la résine (300).

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend l'application sur au moins la surface d'assemblage d'une solution d'acide trichloroisocyanurique.

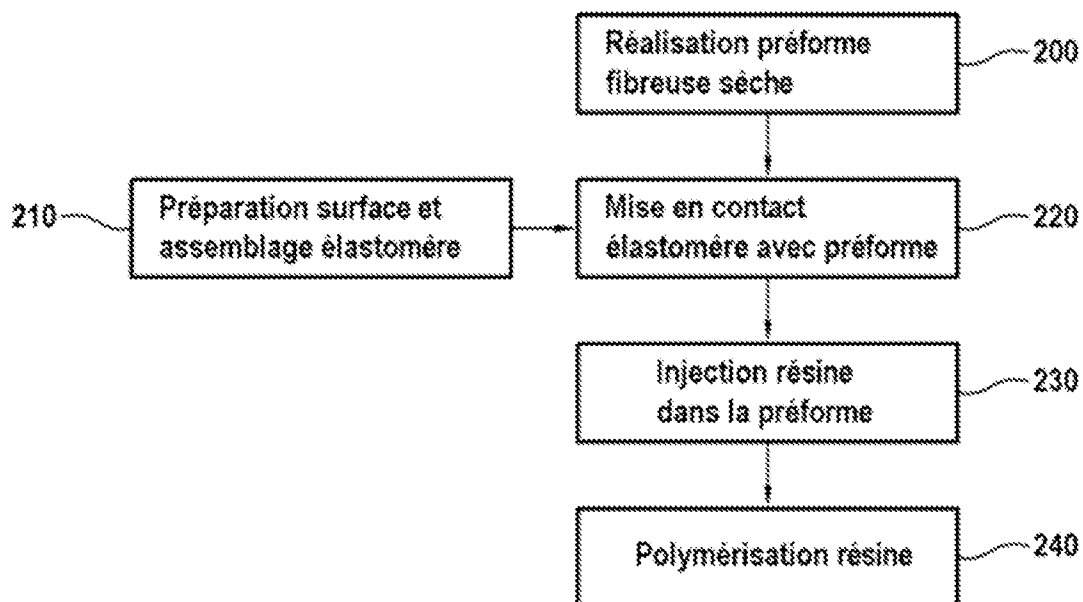
20 [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel l'étape de préparation de la surface d'assemblage de la ou les couches d'élastomère insaturé comprend une halogénéation par addition électrophile avec des dihalogènes ou des halogénures.

25 [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, dans lequel ladite au moins une couche d'élastomère (20) présente une épaisseur supérieure ou égale à 0,2 mm.

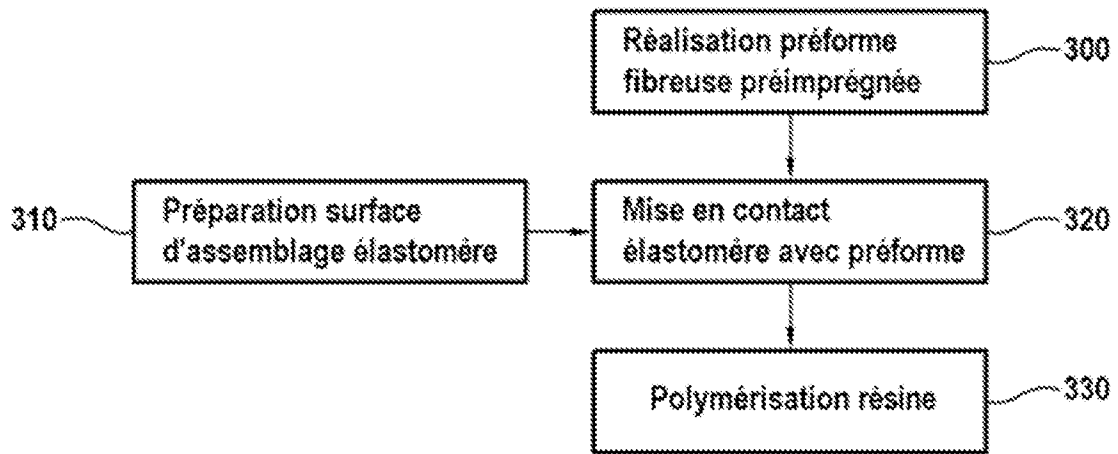
[Fig. 1]



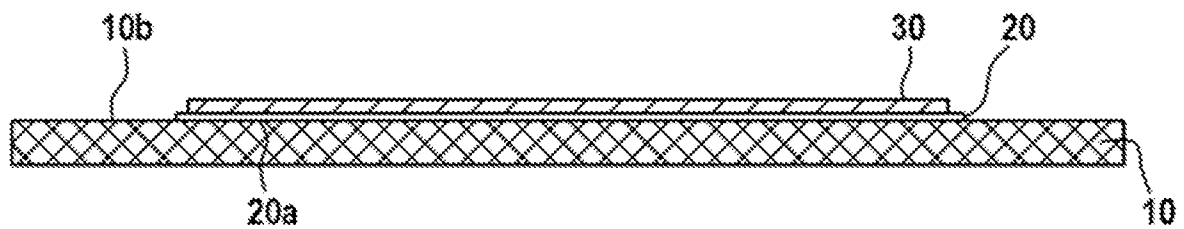
[Fig. 2]



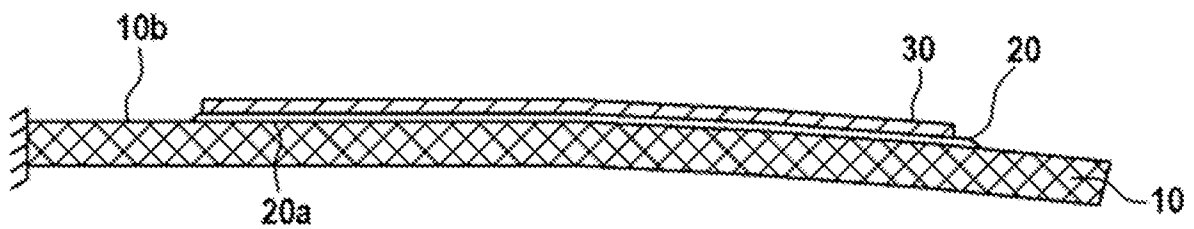
[Fig. 3]



[Fig. 4A]



[Fig. 4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2024/051280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B29C 70/48**(2006.01)i; **B29C 65/00**(2006.01)i; **B29C 70/86**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C; B29K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013183508 A1 (SOTTIAUX DANIEL P [US] ET AL) 18 July 2013 (2013-07-18) paragraphs [0003], [0015] - [0018], [0025] figures 1-4	1-10
A	US 3353988 A (EDWARD WOLINSKI LEON) 21 November 1967 (1967-11-21) column 2, line 42 - line 64	1-10
A	EP 1234517 A1 (VIATECNIA SL [ES]) 28 August 2002 (2002-08-28) paragraphs [0004] - [0006]	1-10
A	DE 102005034542 A1 (DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT [DE]) 25 January 2007 (2007-01-25) paragraphs [0002], [0003], [0011], [0025], [0026] figures 1,2	1-10
A	CA 3209008 A1 (LM WIND POWER AS [DK]) 13 October 2022 (2022-10-13) the whole document	1-10



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

23 January 2025

Date of mailing of the international search report

31 January 2025

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Ullrich, Klaus

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2024/051280

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013183508	A1	18 July 2013	CA	2801296	A1	13 July 2013
				CN	103203947	A	17 July 2013
				EP	2614953	A1	17 July 2013
				US	2013183508	A1	18 July 2013

US	3353988	A	21 November 1967	NONE			

EP	1234517	A1	28 August 2002	AT	E296551	T1	15 June 2005
				EP	1234517	A1	28 August 2002
				ES	2157833	A1	16 August 2001
				MX	PA02003216	A	15 October 2004
				WO	0122844	A1	05 April 2001

DE	102005034542	A1	25 January 2007	NONE			

CA	3209008	A1	13 October 2022	BR	112023019709	A2	31 October 2023
				CA	3209008	A1	13 October 2022
				CN	117320870	A	29 December 2023
				EP	4319969	A1	14 February 2024
				JP	2024515554	A	10 April 2024
				US	2025026089	A1	23 January 2025
				WO	2022214428	A1	13 October 2022

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29C70/48 B29C65/00 B29C70/86 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) B29C B29K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2013/183508 A1 (SOTTIAUX DANIEL P [US] ET AL) 18 juillet 2013 (2013-07-18) alinéas [0003], [0015] - [0018], [0025] figures 1-4 -----	1 - 10
A	US 3 353 988 A (EDWARD WOLINSKI LEON) 21 novembre 1967 (1967-11-21) colonne 2, ligne 42 - ligne 64 -----	1 - 10
A	EP 1 234 517 A1 (VIATECNIA SL [ES]) 28 août 2002 (2002-08-28) alinéas [0004] - [0006] ----- - / - -	1 - 10
☒ 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 23 janvier 2025		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/01/2025
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 Ullrich, Klaus

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 10 2005 034542 A1 (DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT [DE]) 25 janvier 2007 (2007-01-25) alinéas [0002], [0003], [0011], [0025], [0026] figures 1,2 -----	1 - 10
A	CA 3 209 008 A1 (LM WIND POWER AS [DK]) 13 octobre 2022 (2022-10-13) le document en entier -----	1 - 10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2024/051280

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013183508 A1	18-07-2013	CA 2801296 A1	13-07-2013
		CN 103203947 A	17-07-2013
		EP 2614953 A1	17-07-2013
		US 2013183508 A1	18-07-2013
US 3353988 A	21-11-1967	AUCUN	
EP 1234517 A1	28-08-2002	AT E296551 T1	15-06-2005
		EP 1234517 A1	28-08-2002
		ES 2157833 A1	16-08-2001
		MX PA02003216 A	15-10-2004
		WO 0122844 A1	05-04-2001
DE 102005034542 A1	25-01-2007	AUCUN	
CA 3209008 A1	13-10-2022	BR 112023019709 A2	31-10-2023
		CA 3209008 A1	13-10-2022
		CN 117320870 A	29-12-2023
		EP 4319969 A1	14-02-2024
		JP 2024515554 A	10-04-2024
		US 2025026089 A1	23-01-2025
		WO 2022214428 A1	13-10-2022