(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 146 828***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 02561**

(51) Int Cl[8] : ***B 29 C 70/68*** *(2023.01), C 08 L 77/00, C 08 J 5/04, 7/043, B 32 B 27/12, 27/34, B 29 C 45/14*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.03.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.09.24 Bulletin 24/39.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** SAVART Thibaut, LOYEN Karine, MOUGNIER Sébastien, SAILLARD Benjamin et MIRALLES Marc.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE SA.

(74) **Mandataire(s) :** BANDPAY & GREUTER.

(54) Structure composite surmoulée.

(57) L'invention concerne une structure composite surmoulée comprenant :

i) un premier composant C1 comprenant au moins un matériau fibreux et une composition de résine matricielle, ladite composition de résine matricielle comprenant au moins un polymère thermoplastique réactif, et éventuellement un allongeur ou limiteur de chaîne, ledit polymère thermoplastique présentant une masse moléculaire moyenne en nombre Mn comprise entre 3000 et 35000 g/mol, de préférence entre 5000 et 20000 g/mol, de préférence entre 5000 et 15000 g/mol, préférentiellement entre 5000 et 10000 g/mol ; et

ii) un deuxième composant C2 comprenant une composition de résine de surmoulage,

ledit premier composant C1 comprenant au moins une surface S et ledit composant C2 adhérant audit composant C1 sur au moins une partie de ladite surface S.

FR 3 146 828 - A1

Description

Titre de l'invention : Structure composite surmoulée

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne une structure surmoulée comprenant un composite et un composant surmoulé polymère thermoplastique.

Arrière-plan technique

[0002] Les matériaux composites se développent de plus en plus dans des domaines variés tels que l'automobile, l'aéronautique, les équipements sportifs, etc. Les structures hybrides (composite/métal, composite/polymère, ou métal/polymère etc.) se développent et sont également vues comme une alternative intéressante non seulement pour alléger les structures et les renforcer, mais aussi pour apporter de multiples fonctions à la pièce ainsi fabriquée. Il y a notamment une volonté de remplacer les parties métalliques de certaines pièces pour réduire le poids desdites pièces et réduire les coûts de production. De tels composites sont notamment utilisés pour la fabrication de structure composite surmoulée où un composant est surmoulé sur au moins une partie d'une surface du composite.

[0003] Ainsi, de nombreux acteurs dans le domaine de l'automobile et de l'aéronautique ont développé des procédés de fabrication de pièces améliorées.

[0004] Par exemple, des renforts localisés à base de composites (fibres de carbone + polymère thermoplastique) sont placés dans un moule d'injection de pièce automobile pour renforcer localement et intelligemment la pièce injectée (portière de voiture par exemple). Ainsi, on allège la pièce et on la renforce dans son (ou ses) sens préférentiel(s) de sollicitation.

[0005] Outre ces domaines d'utilisation, d'autres acteurs dans des domaines de pointe technologique et de performances ont cherché à s'approprier ces nouvelles technologies de transformation et à les adapter à leur besoin.

[0006] On dénombre ainsi, depuis plusieurs années, de nombreux développements dans le sport et loisirs et l'électronique. Par exemple, de plus en plus de fabricants de chaussures de running ou d'athlétisme, mais aussi de vélo et autres sports de compétition ou de loisirs intègrent des éléments de renforts composites dans leurs chaussures. Ces composites permettent d'apporter des performances améliorées et diverses à leur produit, comme une meilleure durabilité, des performances plus élevées (retour d'énergie notamment) et de l'allègement par exemple.

[0007] Ces composites se présentent généralement sous la forme de plaques qui sont fabriquées au préalable par des procédés traditionnels et sont généralement sur base de fibres de carbone imprégnées de résines thermodurcissable (époxydes) voire dans de

rares cas thermoplastique (acryliques, PC, PP). Ces renforts composites peuvent alors être intégrés dans les produits finis selon différents procédés, notamment de collage sur support existant. Ce collage est primordial et assure la cohésion entre la partie composite et le polymère/élastomère surmoulé qui ne sont généralement pas de même nature chimique. Il permet aussi de maintenir le composite en place pour les étapes suivante de fabrication du produit fini. Sans cohésion, le composite et le produit surmoulé n'auront qu'une performance limitée dans le temps et/ou ne répondront pas à certains critères essentiels de performances dès la sortie de ligne de fabrication (dimensions et positionnement dans le produit fini, aspect de finition, qualité optique, conductivité/isolation thermique ou électrique, transfert de charge mécanique du surmoulé vers le composite et inversement, rupture prématurée de l'interface sollicitée etc.)

[0008] Les solutions de collage, pour être le plus compatibles avec les éléments à assembler, sont généralement sur base de résines thermodurcissables réactives (à froid ou à chaud) et/ou sur base solvantée. Elles ne sont donc pas parfaitement compatibles avec les deux composants du composite surmoulé s'ils sont de nature chimique différente. Elles ne sont en outre pas dépolymérisables dans une éventuelle phase de désassemblage et recyclage du produit en fin de vie.

[0009] Pour pallier à ces désagréments, il a été proposé des solutions alternatives:

[0010] - la préparation de l'état de surface des composites pour les rendre plus rugueux/ texturés. Ainsi la surface spécifique de contact est plus grande et donc potentiellement de meilleure qualité entre le composite et l'adhésif. Cependant, il reste une incompatibilité chimique/physique qui limite les performances et/ou la durée d'utilisation avec maintien des performances

[0011] - l'utilisation d'adhésifs thermoplastiques au lieu d'adhésifs thermodurcissables. Cependant, l'application de ces adhésifs est souvent plus compliquée, et très généralement elle n'est compatible qu'avec l'un des deux composants à assembler

[0012] - le traitement de surface pour fonctionnaliser l'une ou les deux surfaces pour mieux les compatibiliser. Cependant, cette étape qui consiste généralement en un traitement plasma (froid ou chaud) est couteuse et le traitement de surface a une faible durée de vie (quelques heures au mieux).

[0013] Il est connu de US2012108122 des structures composites surmoulées ne nécessitant pas l'utilisation d'adhésif. Cependant, avant l'étape de surmoulage, le composite est chauffé proche de sa température de fusion ce qui peut endommager les propriétés physiques du composite, notamment son degré de consolidation influençant les performances mécaniques de la pièce finale.

[0014] Il existe donc un réel besoin de fournir un matériau composite compatible avec la couche polymère de surmoulage permettant de s'affranchir d'un quelconque primaire

d'adhérence supplémentaire entre le composite et le composant surmoulé. Il existe également un réel besoin de fournir un matériau composite compatible avec la couche de polymère de surmoulage et permettant une bonne adhésion entre le matériau composite et la couche de surmoulage et notamment permettant d'obtenir une force de pelage supérieure à 50N/cm, de préférence supérieure ou égale à 70 N/cm et particulièrement préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

Résumé de l'invention

[0015] L'invention concerne en premier lieu une structure composite surmoulée comprenant :

[0016] i) un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et une composition de résine matricielle, ladite composition de résine matricielle comprenant au moins un polymère thermoplastique réactif, et éventuellement un allongeur de chaîne et/ou ou limiteur de chaîne et/ou catalyseur et/ou un ou plusieurs additifs, ledit polymère thermoplastique présente une masse moléculaire moyenne en nombre Mn comprise entre 3000 et 35000 g/mol, de préférence entre 5000 et 20000 g/mol, de préférence entre 5000 et 15000 g/mol, préférentiellement entre 5000 et 10000 g/mol ; et

[0017] ii) un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage,

[0018] ledit premier composant (C1) comprenant au moins une surface (S) et ledit composant (C2) adhérant audit composant (C1) sur au moins une partie de ladite surface (S).

[0019] De préférence, ledit au moins un polymère thermoplastique réactif est un polyamide, polycarbonate ou polyméthacrylate, de préférence polyamide, et comporte optionnellement des groupements de type epoxy, de préférence ledit polymère thermoplastique réactif est un polyamide.

[0020] De préférence, ledit au moins un polymère thermoplastique réactif est choisi parmi :

- Un polyamide aliphatique choisi parmi le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères polyétheramides ou polyetheresteramides (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther), ou
- un polyamide semi-aromatique est un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A

est choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame et au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques; X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18,notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA 11/BACT, PA BACT/10T/6T, PA 11/ BACT/10T, T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane.

[0021] De préférence, ledit au moins polymère thermoplastique réactif est choisi parmi :

[0022] - un polyamide aliphatique choisi parmi le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères polyétheramides ou polyetheresteramides (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther), ou

[0023] - un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame et au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les

diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques; X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18,notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA 11/BACT, PA BACT/10T/6T, PA 11/ BACT/10T, T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane.

[0024] De préférence, le polymère thermoplastique réactif est un polyamide semi-aromatique choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, un PA 11/BACT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/ BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T.

[0025] De préférence, le polymère thermoplastique réactif est le PA11 ou PA12, de préférence PA11.

[0026] De préférence, la composition de résine de surmoulage est identique ou différente de la résine matricielle, de préférence elle comprend un polymère polyamide aliphatique ou semi-aromatique tel que défini ci-dessus.

[0027] De préférence, le matériau fibreux comprend des fibres continues sélectionnées parmi :

[0028] - les fibres d'origine minérale telles que les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, de silice ;

[0029] - les fibres d'origine végétale, en particulier les fibres à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment soie d'araignée ou de sisal, des fibres cellulosiques en particulier de viscose ;

[0030] - les fibres d'origine organique telles que les fibres thermoplastiques amorphes de température de transition vitreuse Tg supérieure à la Tg du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la Tf du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est semi-cristallin et dont la Tg (dans le cas d'un amorphe) ou la Tf (dans le cas d'un semi-cristallin) est supérieure à la température d'injection de la composition de résine de surmoulage, ou les fibres thermoplastiques semi-cristallines de température de fusion Tf supérieure à la Tg du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la Tf du polymère de la composition de résine matricielle et dont la Tg (dans le cas d'un amorphe) ou la Tf (dans le cas d'un semi-cristallin) est supérieure à la tem-

pérature d'injection de la composition de résine de surmoulage, ou un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence un mélange de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium, en particulier des fibres de carbone,

[0031] ou leurs mélanges.

[0032] De préférence la structure composite surmoulée ne comprend pas de primaire d'adhérence entre les composants C1 et C2.

[0033] De préférence, la composition de résine matricielle ne comprend pas de charge ou comprend moins de 2% en poids de charge, de préférence de 0,01 à 0,5% en poids de charge par rapport au poids de la composition de résine matricielle.

[0034] De préférence, le polymère thermoplastique réactif présente une viscosité à l'état fondu mesurée en rhéologie capillaire à un cisaillement de 1800 s-1 comprise entre 0,3 et 1000 Pa.s, de préférence entre 0,3 et 500 Pa.s, plus préférentiellement entre 0,3 et 250 Pa.s, par exemple entre 0,3 et 100 Pa.s, de manière encore plus préférée entre 0,3 et 50 Pa.s, plus préférentiellement entre 0,3 et 25 Pa.s, encore plus préférée entre 0,3 et 10 Pa.s, de préférence entre 0,3 et 5 Pa.s.

[0035] De préférence, le polymère thermoplastique réactif est un polyamide amorphe ou un polyamide semi-cristallin présentant une enthalpie de fusion en valeur absolue dans le composant (C1) avant surmoulage inférieure à 12 J/g de résine matricielle, de préférence inférieure à 8 J/g de résine matricielle, de préférence inférieure à 5 J/g de résine matricielle, calculée selon l'équation (1)

[0036] Equation (1) :

[0037] $|Enthalpie\ de\ fusion\ dans\ le\ composant\ (C1)| = aire\ sous\ pic\ de\ fusion - aire\ sous\ pic\ de\ cristallisation$

[0038] la mesure de l'enthalpie se faisant par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme ISO 11357-3 de 2013, les pics de fusion et de cristallisation étant les pics de première chauffe à une vitesse de 20 K/min.

[0039] De préférence :

[0040] - la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11, et la résine de surmoulage un PEBA ; ou

[0041] - la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11, et la résine de surmoulage un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11 ; ou

[0042] - la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11, et la résine de surmoulage un polyamide semi-aromatique ; ou

[0043] - la résine matricielle comprend un polyamide semi-aromatique et la résine de surmoulage un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11.

[0044] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une structure

composite surmoulée selon l'invention, comprenant une étape de surmoulage du composant C2 sur au moins une partie de la surface S du composant C1.

[0045] De préférence, l'étape de surmoulage est une étape de surmoulage par injection.

[0046] La présente demande concerne également l'utilisation des structures composites surmoulées selon l'invention pour la fabrication de pièces notamment dans les domaines de la mécanique, de l'aéronautique, du nautique, de l'automobile, du pétrole et du gaz (en particulier l'offshore, le stockage de gaz), de l'énergie, de la santé et du médical, des sports et loisirs et de l'électronique.

[0047] La présente demande concerne également l'utilisation d'une composition de résine matricielle selon l'invention pour la préparation d'une structure composite surmoulée comprenant un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et ladite composition de résine matricielle; et un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage, pour obtenir une force de pelage mesurée selon un protocole adapté de la norme ISO 4578 :1997 (pelage à 90°) supérieure ou égale à 50 N/cm, de préférence supérieure ou égale à 70 N/cm et particulièrement préférée supérieure ou égale à 100 N/cm entre le composant (C1) et le composant (C2).

Description des figures

[0048] [Fig.1] La [Fig.1] est un thermogramme DSC d'un composant C1 selon l'invention obtenu avec une résine matricielle comprenant un polyamide semi-aromatique. Ce graphique correspond à la 1ère chauffe du programme d'analyses DSC et montre l'aire (A) sous le pic de 1ère chauffe correspondant au pic de cristallisation de 1ère chauffe et l'aire (B) sous le pic de 1ère chauffe correspondant au pic de fusion de 1ère chauffe. La mesure de l'enthalpie se faisant par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme ISO 11357-3 de 2013, les pics de fusion et de cristallisation étant les pics de première chauffe à une vitesse de 20 K/min.

Description détaillée

[0049] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0050] Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont des pourcentages massiques.

[0051] Dans le présent texte, les quantités indiquées pour une espèce donnée peuvent s'appliquer à cette espèce selon toutes ses définitions (telles que mentionnées dans le présent texte), y compris les définitions plus restreintes.

[0052] Dans la présente description, on entend par « matériau fibreux » un ensemble de fibres unitaires de renfort.

[0053] On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique, un matériau généralement solide à température ambiante, pouvant être semi-cristallin ou amorphe, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa

température de transition vitreuse (Tg) et s'écoule à plus haute température lorsqu'il est amorphe, ou pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (Tf) lorsqu'il est semi-cristallin, et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation (pour un semi-cristallin) et en dessous de sa température de transition vitreuse (pour un amorphe).

[0054] La Tg et la Tf sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.

Structure composite surmoulée

[0055] L'invention concerne en premier lieu une structure composite surmoulée comprenant :

[0056] i) un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et une composition de résine matricielle, ladite composition de résine matricielle comprenant au moins un polymère thermoplastique réactif, et éventuellement un allongeur de chaîne et/ou ou limiteur de chaîne et/ou catalyseur et/ou un ou plusieurs additifs, ledit polymère thermoplastique présente une masse moléculaire moyenne en nombre Mn comprise entre 3000 et 35000 g/mol, de préférence entre 5000 et 20000 g/mol, de préférence entre 5000 et 15000 g/mol, préférentiellement entre 5000 et 10000 g/mol ; et

[0057] ii) un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage,

[0058] ledit premier composant (C1) comprenant au moins une surface (S) et ledit composant (C2) adhérant audit composant (C1) sur au moins une partie de ladite surface (S).

[0059] Il doit être entendu que le premier composant (C1) peut être de toute forme, 2D ou 3D, et notamment peut être sous la forme d'un parallélépipède, ou une forme plus complexe 2D ou 3D et peut donc comprendre plusieurs surfaces (S). Le composant (C2) adhère audit composant (C1) sur au moins l'une de ses surfaces (S). L'invention couvre également le cas où le composant (C2) adhère audit composant (C1) sur plusieurs surfaces (S) distinctes, ledit composant (C2) pouvant être identique ou différent selon les surfaces (S).

[0060] De façon particulièrement avantageuse, les inventeurs ont montré que le choix spécifique de la composition de résine matricielle permettait d'obtenir une bonne cohésion entre les composants (C1) et (C2) et notamment une bonne adhésion (ou « cohesion » en anglais) sans nécessiter l'utilisation d'un primaire d'adhérence entre les composants (C1) et (C2). De façon particulièrement avantageuse, les inventeurs ont montré que le choix spécifique de la composition de résine matricielle permettait d'obtenir une bonne adhésion entre les composants (C1) et (C2), caractérisée par une force de pelage, mesurée selon un protocole adapté de la norme ISO 4578 :1997

(pelage à 90°) supérieure ou égale à 50N/cm, de préférence supérieure ou égale à 70 N/cm et particulièrement préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

Composition de résine matricielle

[0061] Le terme « polymère thermoplastique réactif » signifie que ledit polymère thermoplastique est susceptible de réagir avec la résine de surmoulage ou optionnellement avec lui-même par condensation avec dégagement d'eau ou par substitution ou par réaction avec un allongeur de chaîne par polyaddition ou polycondensation. De façon particulièrement avantageuse, ledit polymère peut réagir avec la résine de surmoulage par l'intermédiaire de ses fonctionnalités terminales, ou bien par réaction d'échange entre leurs unités de répétition respectives, ou bien par réaction entre leurs unités de répétition et leurs fonctionnalités terminales. Optionnellement, cette réaction est rendue possible par l'ajout d'additifs.

[0062] Lorsque ce « polymère thermoplastique réactif » réagit avec lui-même, il présente une masse moléculaire initiale en nombre Mn_1 et une viscosité à l'état fondu initiale η_1. Lorsque sa température est supérieure à sa température de transition vitreuse, en particulier supérieure à sa température de fusion, cette masse évolue par réaction avec lui-même ce qui signifie que la masse moléculaire en nombre Mn_2 et la viscosité à l'état fondu η_2 du polymère issue de la réaction du polymère thermoplastique réactif avec lui-même sont supérieures ou égales à la masse moléculaire initiale Mn_1 et à la viscosité à l'état fondu initiale η_1. De préférence Mn_2est supérieur à Mn_1d'au moins 5%, de préférence d'au moins 10%.

[0063] Dans la suite nous désignerons par masse moléculaire en nombre du polymère thermoplastique réactif la masse moléculaire en nombre du polymère thermoplastique s'il n'a pas réagi avec lui-même ou celle du polymère résultant de sa réaction avec lui-même (Mn_2). Par analogie, dans la suite nous désignerons par viscosité à l'état fondu la viscosité du polymère thermoplastique s'il n'a pas réagi avec lui-même ou celle du polymère résultant de sa réaction avec lui-même (η_2)

[0064] Les allongeurs de chaîne peuvent être tout type d'allongeur de chaîne connu de l'homme du métier comme par exemple ceux cités dans la demande de brevet FR1907685.

[0065] Ces masses moléculaires moyennes en nombre s'entendent bien évidemment à l'état solide après refroidissement du polymère.

[0066] De préférence, le polymère thermoplastique réactif est un polyamide, polycarbonate ou polyméthacrylate, de préférence polyamide. Optionnellement, il comporte des groupements fonctionnels de type epoxy.

[0067] De préférence, le polymère réactif est un polyamide, notamment un polyamide aliphatique, cycloaliphatique ou semi-aromatique.

[0068] Avantageusement, le polymère thermoplastique réactif est un homopolyamide ou un

copolyamide ou un mélange de ceux-ci.

[0069] La masse moléculaire moyenne en nombre Mn dudit polymère thermoplastique réactif est comprise entre 3000 et 35000 g/mol, de préférence entre 5000 et 20000 g/mol, de préférence entre 5000 et 15000 g/mol, préférentiellement entre 5000 et 10000 g/mol. Cette masse moléculaire moyenne en nombre peut être déterminée en particulier par la mesure par chromatographie d'exclusion stérique selon les normes ISO 16014-1 :2012, 16014-2 :2012 et 16014-3 en utilisant les conditions suivantes :

[0070] - Appareil : Waters Alliance 2695 instrument

[0071] - Solvant: hexafluoroisopropanol stabilisé avec 0.05M de trifluoroacetate de potassium

[0072] - Débit: 1 ml/minute

[0073] - Température des colonnes: 40°C.

[0074] - Deux colonnes en série : 1000 Å PFG and 100 Å PFG (PPS)

[0075] - Concentration des échantillons: 1 g/L (dissolution à température ambiante pendant 24 h)

[0076] - Filtration des échantillons à l'aide d'une seringue munie d'un filtre ACRODISC PTFE diamètre 25mm porosité 0,2 µm

[0077] - Volume d'injection : 100µl

[0078] - Détection réfractométrique à 40°C avec détection UV à 228 nm

[0079] - Calibration par des standards PMMA de 1 900 000 to 402 g.mol-1. Courbe d'étalonnage modélisée par un polynôme du cinquième degré.

[0080] De façon avantageuse, le composite obtenu avec une telle matrice permet d'obtenir une adhésion avec la matrice de surmoulage encore plus améliorée et notamment une force de pelage encore plus importante.

[0081] De préférence, ledit au moins un polymère thermoplastique réactif présente une viscosité à l'état fondu mesurée en rhéologie capillaire à un cisaillement de 1800 s^{-1} comprise entre 0,3 et 1000 Pa.s, de préférence entre 0,3 et 500 Pa.s, plus préférentiellement entre 0,3 et 250 Pa.s, par exemple entre 0,3 et 100 Pa.s, de manière encore plus préférée entre 0,3 et 50 Pa.s, plus préférentiellement entre 0,3 et 25 Pa.s, encore plus préférée entre 0,3 et 10 Pa.s, de préférence entre 0,3 et 5 Pa.s. La viscosité à l'état fondu est mesurée par rhéologie capillaire à l'aide d'un appareil Rheotester 2000 Gottfert. La température de mesure (T) suit l'inégalité suivante $Tf < T \leq Tf+70°C$. La mesure se fait selon la norme ISO11443 :2014. Le temps de préchauffage est de 240 secondes, la filière présente un diamètre de 1 mm et une longueur de 30 mm. Le cisaillement et la viscosité sont corrigés par Rabinowitsch. De façon avantageuse, le composite obtenu avec une telle matrice permet d'obtenir une adhésion avec la matrice de surmoulage encore plus améliorée et notamment une force de pelage encore plus importante.

[0082] Le polymère thermoplastique réactif de constitution de la résine matricielle du matériau fibreux peut être constitué d'un mélange de polymères thermoplastiques dont au moins un est réactif. Ce polymère ou mélange de polymères peut être broyé sous forme de poudre, afin de pouvoir l'utiliser dans un dispositif tel qu'une cuve, notamment en lit fluidisé ou en dispersion aqueuse ou solvantée.

[0083] Le dispositif sous forme de cuve, notamment en lit fluidisé peut être ouvert ou fermé.

[0084] De manière facultative, la résine matricielle comprend en outre des charges carbonées, en particulier du noir de carbone ou des nanocharges carbonées, de préférence choisies parmi des nanocharges carbonées, en particulier des graphènes et/ ou des nanotubes de carbone et/ou des nanofibrilles de carbone ou leurs mélanges. Ces charges permettent de conduire l'électricité et la chaleur, et permettent par conséquent de faciliter la fusion de la matrice lorsqu'elle est chauffée.

[0085] Optionnellement, ledit polymère thermoplastique réactif comprend au moins un additif, notamment choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge, un plastifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un colorant, un agent conducteur électrique, un agent conducteur thermique ou un mélange de ceux-ci.

[0086] Avantageusement, ledit additif est choisi parmi un agent ignifugeant, un agent conducteur électrique et un agent conducteur thermique.

[0087] Lesdits ignifugeants peuvent être des agents ignifugeants sans halogène, tels que décrits dans US 2008/0274355 et notamment un sel métallique choisi parmi un sel métallique de l'acide phosphinique, un sel métallique de l'acide diphosphinique, un polymère contenant au moins un sel métallique de l'acide phosphinique, un polymère contenant au moins un sel métallique de l'acide diphosphinique ou du phosphore rouge, un oxyde d'antimoine, un oxyde de zinc, un oxyde de fer, un oxyde de magnésium ou des borates métalliques tels que un borate de zinc ou encore des pyrophosphates de mélamine et des cyanurates de mélamine. Ils peuvent également être des agents ignifugeants halogénés tels que un polystyrène bromé ou polybromé, un polycarbonate bromé ou un phénol bromé.

[0088] Avantageusement, ledit polymère thermoplastique réactif est un polyamide et est choisi parmi les polyamides aliphatiques, les polyamides cycloaliphatiques et les polyamides semi-aromatiques (polyphthalamides).

[0089] De préférence,

[0090] - ledit polyamide aliphatique est choisi parmi le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères

polyétheramides ou polyetheresteramides (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther), de préférence choisi parmi le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci, et

[0091] - ledit polyamide semi-aromatique est un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule X/YAr, tel que décrits dans EP1505099, notamment un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame et au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques;

[0092] X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18,notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA 11/BACT, PA BACT/ 10T/6T, un PA 11/BACT/10T.

[0093] T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane.

[0094] De préférence :

[0095] - ledit polyamide aliphatique est choisi parmi le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères polyétheramides ou polyetheresteramides (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther), de préférence choisi parmi le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le

polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci, et

[0096] - ledit polyamide semi-aromatique est un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule X/YAr, tel que décrits dans EP1505099, notamment un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame et au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques;

[0097] X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18,notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA 11/BACT, PA BACT/ 10T/6T, un PA 11/BACT/10T.

[0098] T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane.

[0099] De préférence, ledit polyamide est un polyamide semi-aromatique choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/ 10T/6T, un PA 11/BACT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/ BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T.

[0100] De préférence, ledit polyamide est un polyamide aliphatique PA11 ou PA12, de préférence PA11.

[0101] Selon une variante, le polyamide est un copolymère polyétheramide ou polyetheresteramide (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther). Les blocs polyamide de ces copolymères peuvent être choisis parmi les blocs de polyamide 6,

polyamide 11, polyamide 6.10, polyamide 6.12, polyamide 10.10, polyamide 10.12, polyamide 10.14, polyamide 12, et leurs combinaisons. Les blocs polyéther des ces copolymères peuvent être choisis parmi les blocs PEG (polyéthylène glycol), PPG (polypropylène glycol), PO3G (polytriméthylène glycol), PTMG (polytétraméthylène de glycol ou polytétrahydrofurane), et leurs combinaisons. De tels copolymères peuvent être préparés selon l'une des demandes de brevet FR2846332 au nom de ATOFINA ou EP1482011 au nom de UBE INDUSTRIE

[0102] De préférence, le polymère thermoplastique réactif est un polyamide amorphe ou un polyamide semi-cristallin présentant une enthalpie de fusion en valeur absolue dans le composant (C1) avant surmoulage inférieure à 12 J/g de résine matricielle, de préférence inférieure à 8 J/g de résine matricielle, de préférence inférieure à 5 J/g de résine matricielle, calculée selon l'équation (1)

[0103] Equation (1) :

[0104] $|Enthalpie\ de\ fusion\ dans\ le\ composant\ (C1)| = aire\ sous\ pic\ de\ fusion - aire\ sous\ pic\ de\ cristallisation$

[0105] la mesure de l'enthalpie se faisant par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme ISO 11357-3 de 2013, les pics de fusion et de cristallisation étant les pics de première chauffe à une vitesse de 20 K/min. De façon avantageuse, le composite obtenu avec une telle matrice permet d'obtenir une adhésion avec la matrice de surmoulage encore plus améliorée et notamment une force de pelage encore plus importante.

[0106] Il doit être entendu que lors de l'analyse par DSC du composant (C1), et notamment lors de la première chauffe, des cristaux initialement non présents dans le composant (C1) peuvent être formés lors du premier cycle de chauffage et la formation de ces cristaux non initialement présents dans le composant (C1) va augmenter l'enthalpie de fusion mesurée dans cette même première chauffe. Afin de déterminer l'enthalpie de fusion réelle du composant (C1) il convient par conséquent de soustraire à l'aire du pic de l'enthalpie de fusion de 1ère chauffe (pic A de la [Fig.1]) l'aire du pic de l'enthalpie de cristallisation de 1ère chauffe (pic B de la [Fig.1]) s'il est présent. On convient aussi que cette enthalpie de fusion réelle du composant (C1) est notée en valeur absolue. On convient aussi que l'enthalpie de cristallisation de première chauffe peut être nulle si celle-ci est nulle alors l'enthalpie de fusion réelle du composant (C1) est égale à l'enthalpie de fusion de 1ère chauffe.

[0107] L'enthalpie de fusion réelle ainsi mesurée et calculée est ensuite corrigée par rapport au taux massique de résine matricielle (et des éventuelles charges fusibles de la résine matricielle) dans le composant (C1) et rapportée à la masse de résine matricielle dans le composant (C1), les enthalpies mentionnées ci-dessus sont donc en J/g de résine matricielle.

[0108] Le taux massique de résine matricielle peut être obtenu selon la norme ASTM

D3171-22 par digestion acide de la résine et pesée avant/après digestion.

Matériau fibreux

[0109] De préférence, le matériau fibreux est constitué de fibres, notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale généralement sous forme de mèches.

[0110] Parmi les fibres d'origine minérale, on peut citer les fibres de carbone, les fibres de verre, les fibres de basalte, les fibres de silice, ou les fibres de carbure de silicium par exemple.

[0111] Avantageusement, ce sont des fibres de carbone dont le nombre de fibres par mèche est supérieur ou égal à 12K (donc 12000 filaments/mèche), en particulier est supérieur ou égal à 24K (24000 filaments par mèche) ou des fibres de verre dont le grammage est supérieur ou égal à 1200 Tex, en particulier supérieur ou égal à 2400 Tex, notamment supérieur ou égal à 2400 Tex.

[0112] Parmi les fibres d'origine végétale, on peut citer en particulier les fibres à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment soie d'araignée ou de sisal, des fibres cellulosiques en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter l'adhérence et l'imprégnation de la composition de résine matricielle.

[0113] Parmi les fibres d'origine organique, on peut citer les fibres d'origine organique telles que les fibres thermoplastiques amorphes de température de transition vitreuse Tg supérieure à la Tg du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la Tf du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est semi-cristallin et dont la Tg (dans le cas d'un amorphe) ou la Tf (dans le cas d'un semi-cristallin) est supérieure à la température d'injection de la composition de résine de surmoulage, ou les fibres thermoplastiques semi-cristallines de température de fusion Tf supérieure à la Tg du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la Tf du polymère de la composition de résine matricielle et dont la Tg (dans le cas d'un amorphe) ou la Tf (dans le cas d'un semi-cristallin) est supérieure à la température d'injection de la composition de résine de surmoulage, ou un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence un mélange de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium, en particulier des fibres de carbone.

[0114] De préférence, les fibres sont des fibres minérales, notamment un mélange de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium, en particulier des fibres de carbone.

[0115] Le matériau fibreux peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres.

[0116] Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.

[0117] Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être imprégnée de polymère thermoplastique, optionnellement avec un allongeur de chaîne, et former le

matériau fibreux imprégné.

[0118] Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs grammages. Elles peuvent en outre présenter plusieurs géométries. Les fibres peuvent se présenter sous forme de fibres courtes, qui composent alors les feutres ou les non tissés pouvant se présenter sous la forme de bandes, nappes, ou morceaux, ou sous forme de fibres continues, qui composent les tissus 2D, les tresses ou mèches de fibres unidirectionnelles (UD) ou non tissées. Les fibres de constitution du matériau fibreux peuvent en outre se présenter sous forme d'un mélange de ces fibres de renfort de différentes géométries. De préférence, les fibres sont continues.

[0119] De préférence le matériau fibreux est constitué par des fibres continues de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier des fibres de carbone. Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.

[0120] Dans un mode de réalisation, la composition de résine matricielle est répartie de manière la plus homogène possible au sein des fibres afin d'obtenir un minimum de porosités, c'est à dire un minimum de vides entre les fibres. En effet, la présence de porosités dans ce type de matériaux peut agir comme des points de concentrations de contraintes, lors d'une mise sous contrainte mécanique de traction par exemple, et qui forment alors des points d'initiation de rupture du matériau fibreux imprégné et le fragilisent mécaniquement. Une répartition homogène de la composition de résine matricielle améliore donc la tenue mécanique et l'homogénéité du matériau composite (composant (C1)) formé à partir de ces matériaux fibreux imprégnés.

[0121] Le taux de fibres dans le composant (C1) est de préférence compris entre 40 et 65 % en volume, de préférence entre 40 et 60% en volume, notamment entre 50 et 60% en volume.

[0122] La mesure du taux d'imprégnation peut être réalisée par analyse d'image (utilisation de microscope ou d'appareil photo ou de caméra numérique, notamment), d'une coupe transversale du composant (C1), en divisant la surface du composant (C1) imprégnée par la composition de résine matricielle par la surface totale du produit (surface imprégnée comprenant la résine matricielle et les fibres plus surface des porosités). Afin d'obtenir une image de bonne qualité il est préférable d'enrober le composant (C1) découpé dans son sens transversal dans une résine de polissage standard polymérisant à froid et de polir avec un protocole standard permettant l'observation de l'échantillon au microscope grossissement fois 6 au minimum.

[0123] Avantageusement, le taux de porosité dudit matériau fibreux imprégné (composant (C1)) est inférieur à 10%, notamment inférieur à 5%, en particulier inférieur à 2%.

[0124] Il faut noter qu'un taux de porosité nul est difficilement accessible (ou mesurable) et que par conséquent, avantageusement le taux de porosité est supérieur à 0% mais inférieur aux taux cités ci-dessus.

[0125] Le taux de porosité correspond au taux de porosité fermée et peut être déterminé soit par microscopie électronique, soit comme étant l'écart relatif entre la densité théorique et la densité expérimentale dudit matériau fibreux imprégné tel que décrit dans la partie exemples de la présente invention.

[0126] Le composant (C1) peut être obtenu par toute méthode connue de l'homme du métier à partir du matériau fibreux et notamment par exemple par enduction sur lit fluidisé, imprégnation en dispersion aqueuse ou solvantée de poudre polymère, extrusion en tête d'équerre de polymère fondu (ou voie fondue), saupoudrage de poudre sèche à l'exclusion du poudrage électrostatique volontaire exclusif.

[0127] De façon particulièrement préférée, le composant (C1) de l'invention peut être obtenue selon le procédé décrit dans WO2018/234436 et de façon particulièrement préférée le procédé en lui fluidisé décrit aux pages 15 à 21 de WO2018/234436.

Composition de résine de surmoulage

[0128] La composition de résine de surmoulage selon la présente invention comprend au moins un polymère choisi parmi les polymères mis en œuvre dans la résine matricielle.

[0129] De préférence, le polymère de la résine de surmoulage est identique ou différent du polymère de la résine matricielle. De préférence, le polymère de la composition de résine de surmoulage et celui de la composition de résine matricielle sont de même nature chimique (notamment groupe fonctionnel) et possèdent les mêmes propriétés physiques.

[0130] De préférence, la composition de résine de surmoulage selon la présente invention comprend au moins un polymère choisi parmi les polyamides, ou les copolymères polyétheramides ou polyetheresteramides

[0131] Les polyamides sont de préférence tels que définis ci-dessus pour la résine matricielle.

[0132] Lorsque la composition de résine de surmoulage comprend au moins un polyamide, celui-ci peut être identique ou différent de celui de la composition de résine matricielle.

[0133] De préférence, le polymère de la composition de résine de surmoulage et celui de la composition de résine matricielle sont de même nature chimique (notamment groupe fonctionnel) et possèdent les mêmes propriétés physiques.

[0134] De préférence, le polymère de la composition de résine de surmoulage et celui de la composition de résine matricielle sont identiques.

[0135] De façon particulièrement préférée :

[0136] - la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, par exemple PA11, et la résine de surmoulage un PEBA ; ou

[0137] - la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, par exemple PA11,et la résine de surmoulage un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11; ou

[0138] - la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, par exemple PA11, et la résine de surmoulage un polyamide semi-aromatique ; ou

[0139] - la résine matricielle comprend un polyamide semi-aromatique et la résine de surmoulage un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, par exemple PA11.

[0140] Optionnellement, la composition de résine de surmoulage comprend au moins un additif, notamment choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent de démoulage, une charge, un plastifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un allongeur de chaîne et un colorant, un agent conducteur électrique, un agent conducteur thermique ou un mélange de ceux-ci.

[0141] Avantageusement, ledit additif est choisi parmi un stabilisant thermique, un antioxydant, un agent ignifugeant, un agent conducteur électrique et un agent conducteur thermique.

[0142] La composition de résine de surface peut en outre comprendre des polymères à cristaux liquides ou du poly(butylène téréphtalate) cyclisé, ou des mélanges en contenant. Ces composés permettent notamment de fluidifier la résine matricielle à l'état fondu, pour une meilleure pénétration au cœur du matériau fibreux.

[0143] Les charges peuvent par exemple être choisies parmi les charges carbonées, en particulier du noir de carbone ou des nanocharges carbonées, de préférence choisies parmi des graphènes, des nanotubes de carbone, des nanofibrilles de carbone ou leurs mélanges. De façon particulièrement préférée, la composition de résine de surmoulage de l'invention comprend de 0.01% à 2% en poids de charge, de préférence de 0.01 à 0.5% en poids de charge par rapport au poids total de la composition de résine de surmoulage.

[0144] Le composant (C2) peut être sous forme de mousse permettant ainsi de gagner en légèreté. On entend par le terme « mousse » ou « mousse polymère », désigner un matériau biphasique contenant une phase continue constituée de la matrice polymère et une phase gazeuse continue ou discontinue. Une mousse est dite à porosité fermée lorsque la matrice polymère est la seule phase continue du système. Le gaz est présent uniquement sous forme discrète de bulles de gaz. Dans le cas contraire, dans une mousse à porosité ouverte, la phase gazeuse et la phase polymère sont continues. La mousse selon l'invention peut être préparée en mélangeant la résine de surmoulage avec un agent d'expansion (et optionnellement un ou plusieurs additifs), puis en réalisant une étape de moussage. L'agent d'expansion peut être un agent chimique ou physique, ou peut également consister en tout type d'objet creux ou tout type de microsphère expansible. A titre d'exemples, mais s'y limiter, l'agent d'expansion

physique peut être du diazote ou du dioxyde de carbone, ou un hydrocarbure, chlorofluorocarbure, hydrochlorocarbure, hydrofluorocarbure ou hydrochlorofluorocarbure (saturé ou insaturé) ou un mélange de ceux-ci. L'agent d'expansion physique peut se présenter sous forme gazeuse, liquide ou supercritique et dans ce cas être converti en phase gazeuse lors de l'étape de moussage. Cette même étape de moussage peut être provoquée par une instabilité thermodynamique de type saut de pression et/ou de température. Pour les polyamides notamment la dite mousse présente une masse volumique inférieure ou égale à 1000kg/m3, de préférence inférieure ou égale à 800 kg/m3, de préférence inférieure ou égale à 600 kg/m3, de préférence inférieure ou égale à 500 kg/m3, de préférence inférieure ou égale à 400 kg/m3, de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 300 kg/m3, idéalement inférieure ou égale à 200 kg/m3. Le contrôle de la densité de la mousse peut être réalisé selon les techniques connues de l'homme du métier et notamment par une adaptation des paramètres du procédé de préparation. La masse volumique, ou densité, est mesurée selon la norme ISO 1183-1 par la méthode de poussée verticale dans l'eau (23°C).

[0145] De préférence, l'épaisseur du composant (C1) est comprise entre 0,07 et 50 mm, de préférence entre 0,15 et 50 mm, encore plus préférentiellement entre 0,15 et 10 mm, par exemple entre 0,15 et 4 mm et l'épaisseur du composant (C2) est comprise entre 0,5 et 50 mm, de préférence entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,5 et 5 mm, de préférence entre 0,15 et 2 mm.

[0146] De manière particulièrement avantageuse, la structure composite surmoulée de la présente invention ne comprend pas de primaire d'adhérence entre les composants (C1) et (C2). Ainsi, et de manière particulièrement avantageuse, le composant (C1) et le composant (C2) dans la structure surmoulée composite sont en contact direct sans aucune couche intermédiaire. La cohésion entre les composants (C1) et (C2) est apportée par le choix spécifique du polyamide de la composition de résine matricielle défini ci-dessus.

[0147] L'absence d'un primaire d'adhérence permet un recyclage plus aisé de la structure composite surmoulée. Le recyclage pourra notamment être réalisé par broyage de la structure composite surmoulée pour obtenir un broyat, chauffage du broyat jusqu'à sa fusion pour former une masse en fusion; et extrusion de la masse en fusion sous forme de granulé. Le recyclage pourra également être réalisé par désassemblage des deux composants (C1) et (C2) par exemple par chauffage ou refroidissement puis recyclage ou réutilisation séparée des composants (C1) et (C2).

[0148] L'expression « primaire d'adhérence » signifie un composé qui lorsqu'il est appliqué sur un support, en l'occurrence le composant (C1), et destiné à recevoir un second support, en l'occurrence le composant (C2), permet de renforcer la liaison entre les deux supports et donc la création d'une liaison chimique et/ou physique entre les deux

supports résultant en une forte adhésion entre lesdits supports et permettant ainsi de solidariser et donc d'augmenter l'adhérence du composant (C2) au composant (C1). De tels primaires d'adhérence sont par exemple un époxyde, une combinaison d'époxydes, un silicate d'éthyle, un polyuréthane, aromatique ou aliphatique, et un mélange de ceux-ci, par exemple un polyuréthane aromatique ou aliphatique, un époxyde, un mélange de polyuréthane aromatique ou aliphatique, et d'époxyde.

[0149] De préférence, la structure composite surmoulée ne comprend pas de primaire d'adhérence choisi parmi un époxyde, une combinaison d'époxyde, un silicate d'éthyle, un polyuréthane, aromatique ou aliphatique, et un mélange de ceux-ci, par exemple un polyuréthane aromatique ou aliphatique, un époxyde, un mélange de polyuréthane aromatique ou aliphatique, et d'époxyde.

Procédé

[0150] La présente demande concerne également un procédé de fabrication d'une structure composite surmoulée selon l'invention comprenant une étape de surmoulage du composant (C2) sur au moins une partie d'une surface (S) du composant (C1). Le procédé de surmoulage est connu de l'homme du métier. Ainsi, le second composant (C2) est moulé dans un moule contenant le composant (C1) préfabriqué. La composition de résine de surmoulage est introduite à l'état fondu.

[0151] Toute technique de surmoulage connue de l'homme du métier peut être mise en œuvre. De manière préférée, le surmoulage du procédé de l'invention se fait par injection (la composition de résine de surmoulage est injectée dans le moule).

[0152] Le composant (C1) est fabriqué avant la mise en œuvre du procédé de l'invention par toute technique connue de l'homme du métier. Une forme peut être donnée au composant (C1) avant l'étape de surmoulage.

[0153] De façon avantageuse, le procédé de l'invention est dépourvu d'une étape d'assemblage des composants (C1) et (C2) au moyen primaire d'adhérence.

[0154] De façon préférée, le procédé de l'invention ne nécessite pas de chauffage du composant (C1) avant l'étape de surmoulage. De préférence, le moule lors de l'étape de surmoulage est chauffé à une température maximale correspond à la Tg de la composition de résine matricielle +40°C.

Utilisation

[0155] La présente invention concerne aussi l'utilisation des structures composites surmoulées décrite ci-dessus pour la fabrication de pièces notamment dans les domaines de la mécanique, de l'aéronautique, du nautique, de l'automobile, du pétrole et du gaz (en particulier l'offshore, le stockage de gaz), de l'énergie, de la santé et du médical, des sports et loisirs et de l'électronique.

[0156] La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition de résine

matricielle telle que définie ci-dessus, pour la préparation d'une structure composite surmoulée comprenant un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et ladite composition de résine matricielle; et un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage, pour améliorer l'adhésion entre le composant (C1) et le composant (C2).

[0157] La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition de résine matricielle telle que définie ci-dessus, pour la préparation d'une structure composite surmoulée comprenant un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et ladite composition de résine matricielle; et un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage, pour obtenir une force de pelage mesurée selon un protocole adapté de la norme ISO 4578 :1997 (pelage à 90°) supérieure ou égale à 50 N/cm, de préférence supérieure ou égale à 70 N/cm et particulièrement préférée supérieure ou égale à 100 N/cm entre le composant (C1) et le composant (C2).

[0158] La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition de résine matricielle telle que définie ci-dessus, pour la préparation d'une structure composite surmoulée comprenant un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et ladite composition de résine matricielle; et un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage, ne nécessitant pas un primaire d'adhérence entre le composant (C1) et le composant (C2).

[0159] L'invention sera expliquée plus en détail dans les exemples qui suivent.

Exemples

[0160] Sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

[0161] Préparation des composants (C1) (également nommés composites) :

[0162] Les composites sont tous des composites unidirectionnels, à savoir que les fibres de renfort sont toutes orientées dans le même sens. Les fibres utilisées sont constituées de filaments de carbone de diamètre unitaire 7µm. Ces fibres de carbone, initialement constituées de 24000 filaments chacune, sont imprégnées dans un procédé dit en lit fluidisé de poudre, comme décrit dans WO2018/234436, en utilisant des poudres, réactives ou non, de polyamide 11 (PA11) de même granulométrie moyenne D50 = 108µm. Les poudres sont au préalable additivées de 0.1% en poids de noir de carbone Monarch 800 (Cabot). Les préimprégnés obtenus ont une largeur moyenne de 98mm et une épaisseur moyenne de 145µm et possèdent un taux de fibre moyen de 55%vol +/-1% tel que mesurés par la norme ASTM D3171 – 22.

[0163] Les préimprégnés ainsi obtenus sont soit utilisés seuls comme composant C1 en sortie de procédé d'imprégnation, soit ils sont mis à post-cristalliser sous vide, soit

enfin ils sont assemblés et consolidés pour faire des composites unidirectionnels par superposition de plusieurs de ces préimprégnés en dépose automatisée (AFP) suivie d'une consolidation sous presse chaude. Le temps de consolidation sous presse à la température palier (au-delà de Tf, ici à 210°C) permet d'ajuster la masse molaire si on utilise une résine réactive. Ici, on se place 3min au palier de consolidation à 210°C, toujours sous une pression de 10bar. On fait varier aussi les vitesses de refroidissement des plaques sous presse (de très rapide en effectuant une trempe à l'air de l'échantillon à très lente (5°C/min)) pour ajuster le taux de cristallinité des échantillons composites.

[0164] On nommera les échantillons ainsi :

[0165] - T01 : préimprégné issu du procédé d'imprégnation en lit fluidisé

[0166] - T02 : préimprégné issu du procédé d'imprégnation en lit fluidisé recristallisé 3h à 130°C sous vide

[0167] - P31 : préimprégnés T01 assemblés et consolidés 3min sous presse et refroidi par une trempe à l'air

[0168] - P32 : préimprégnés T01 assemblés et consolidés 3min sous presse et refroidi lentement à 5°C/min

[0169] Les plaques ainsi obtenues ont une épaisseur finale de 1,1mm en moyenne.

[0170] Les composites intégrés dans le moule de surmoulage sont au préalable découpés au format 98 x 98 mm² et séchés pendant 24h sous vide à 80°C.

[0171] Avant d'être intégrés dans le moule de surmoulage, une bande de composite de 7mm de large en bord de composite est recouverte de film autocollant en polyimide, afin d'initier une amorce de pelage après surmoulage.

[0172] Polymères de surinjection et procédé de surmoulage:

[0173] Le polymère utilisé pour réaliser la surinjection est du polyamide 11 de grade BESNO TL. La surinjection a été réalisée à l'aide d'une presse verticale et en utilisant un moule de dimensions 100 x 100 x 2 mm3 de volume de cavité et une injection en point central. Le PA11 a été injecté en utilisant une température de fourreau de 290°C, une température de moule de 80°C (soit 100°C environ en dessous du point de fusion du polyamide 11 utilisé pour fabriquer le composite (résine matricielle) ou pour la surinjection). La pression de maintien pour ces essais était de 60% de la pression à la commutation et un temps de maintien de 15s.

[0174] Caractérisation des composites avant surmoulage :

[0175] Mesure du taux de fibre selon ASTM D3171-22 : 55%vol +/- 1%vol

[0176] Mesure de l'enthalpie de fusion de la résine matricielle en DSC (norme ISO 11357-3 :2013)

[0177] Mesure de la masse molaire Mn en GPC de la résine matricielle

[0178] Mesure de la viscosité de la résine matricielle telle que mentionnée ci-dessus

[0179] Préparation des éprouvettes de pelage et essais de pelage :

[0180] Les plaques surmoulées obtenues sont ensuite découpées pour en extraire des éprouvettes de pelage de dimensions 98 x 15 mm², découpées dans le sens longitudinal des fibres (donc 98mm correspond à la longueur de l'éprouvette dans le sens fibre).

[0181] La mesure des performances adhésives a été réalisée selon la méthode de pelage à 90° adapté de la norme ISO4578 :1997 décrite ci-dessus. Le montage utilisé est celui imposé par le plateau à poulie et est relié à un dynamomètre Criterion C42 équipé d'une cellule de force adaptée. L'essai est réalisé à une vitesse de 50mm/min, avec un déplacement traverse de 50mm. On analyse pour chaque type de composant surmoulé 5 éprouvettes distinctes.

Résultats

[0182] Pour les exemples C001 à C004, la poudre polyamide 11 utilisée dans le procédé d'imprégnation pour créer le composite est réactive et a une viscosité de 0,4 et une masse molaire GPC de 5400 g/mol ainsi qu'un IP de 2,1.

[0183] Pour l'exemples C005, la poudre polyamide 11 utilisée dans le procédé d'imprégnation pour créer le composite est non réactive et a une viscosité de 0,4 et une masse molaire GPC de 6200 g/mol ainsi qu'un IP de 2,1.

[0184] Pour l'exemple C006, la poudre polyamide 11 utilisée dans le procédé d'imprégnation pour créer le composite est non réactive et a une viscosité de 1,2 et une masse molaire GPC de 10100 g/mol ainsi qu'un IP de 2,1.

[0185] [Tableaux1]

Essais	**C001**	**C002**	**C003**	**C004**	**C005 (comparatif)**	**C006 (comparatif)**
Composant (C1)	T01	T02	P31	P32	T01	P31
Taux volumique de fibres dans le composite avant surmoulage (%vol)	55,2	55,7	55,3	55,7	55,6	54,8
Taux massique de résine matricielle avant surmoulage (%m)	31,8	31,2	31,6	31,3	31,4	32,1
Réactivité de la résine	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	NON
Epaisseur moyenne de composite avant surmoulage (mm)	0,141	0,145	1,109	1,121	0,142	1,102
Masse molaire de la résine matricielle avant surmoulage (Mn GPC, g/mol)	7000	7000	11100	29600	6400	10300
Indice de polymolécularité de la résine matricielle avant surmoulage (GPC)	2,1	2,1	2,2	3,7	2,1	2,2
Enthalpie de fusion de la résine matricielle avant surmoulage (J/g de résine)	4,0	53,5	5,0	56,5	3,8	5,6
Viscosité de la résine matricielle (Pa.s)(240 °C / 1800 s-1)	0,6	0,6	1,6	82,0	0,4	1,3

Température du moule d'injection (°C)	80	80	80	80	80	80
Température de pré-chauffage du composite avant surmoulage (°C)	80	80	80	80	80	80
Force de pelage (N/cm)	142	125	103	64	107	77

[0186] Toutes les données des composites sont mesurées avant préchauffage du composite.

[0187] Les exemples ci-dessus montrent que, en comparant C001 avec C005, mais aussi C003 avec C006 on obtient une force de pelage supérieure quand la résine matricielle du composite avant surmoulage est réactive. De même, on remarque en comparant les essais C001 à C003 et C004 que dans le cas d'une résine matricielle du composite réactive avant surmoulage on a des forces de pelage supérieures si la viscosité de la résine matricielle avant surmoulage est faible, et que les masses molaires sont faibles.

Revendications

[Revendication 1] Structure composite surmoulée comprenant :
i) un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et une composition de résine matricielle, ladite composition de résine matricielle comprenant au moins un polymère thermoplastique réactif, et éventuellement un allongeur de chaîne et/ou ou limiteur de chaîne et/ ou catalyseur et/ou un ou plusieurs additifs, ledit polymère thermoplastique présente une masse moléculaire moyenne en nombre Mn comprise entre 3000 et 35000 g/mol, de préférence entre 5000 et 20000 g/mol, de préférence entre 5000 et 15000 g/mol, préférentiellement entre 5000 et 10000 g/mol ; et
ii) un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage,
ledit premier composant (C1) comprenant au moins une surface (S) et ledit composant (C2) adhérant audit composant (C1) sur au moins une partie de ladite surface (S).

[Revendication 2] Structure composite surmoulée selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un polymère thermoplastique réactif est un polyamide, polycarbonate ou polyméthacrylate, de préférence polyamide, et comporte optionnellement des groupements de type epoxy, de préférence ledit polymère thermoplastique réactif est un polyamide.

[Revendication 3] Structure composite surmoulée selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit au moins un polymère thermoplastique réactif est choisi parmi :

- Un polyamide aliphatique choisi parmi le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères polyétheramides ou polyetheresteramides (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther), ou
- un polyamide semi-aromatique est un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi

parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame et au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques; X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18,notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA 11/BACT, PA BACT/ 10T/6T, PA 11/ BACT/10T, T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane.

[Revendication 4] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit au moins polymère thermoplastique réactif est choisi parmi :

- un polyamide aliphatique choisi parmi le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères polyétheramides ou polyetheresteramides (PEBA) (ou copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther), ou

- un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame et au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques; X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18,notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA 11/BACT, PA BACT/10T/6T, PA 11/ BACT/10T, T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane.

[Revendication 5] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le polymère thermoplastique réactif est un polyamide semi-aromatique choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, un PA 11/BACT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/ BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T.

[Revendication 6] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le polymère thermoplastique réactif est le PA11 ou PA12, de préférence PA11.

[Revendication 7] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la composition de résine de surmoulage est identique ou différente de la résine matricielle, de préférence elle

comprend un polymère polyamide aliphatique ou semi-aromatique tel que défini selon l'une des revendications 3 à 6.

[Revendication 8] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le matériau fibreux comprend des fibres continues sélectionnées parmi :
- les fibres d'origine minérale telles que les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, de silice ;
- les fibres d'origine végétale, en particulier les fibres à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment soie d'araignée ou de sisal, des fibres cellulosiques en particulier de viscose ;
- les fibres d'origine organique telles que les fibres thermoplastiques amorphes de température de transition vitreuse Tg supérieure à la Tg du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la Tf du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est semi-cristallin et dont la Tg (dans le cas d'un amorphe) ou la Tf (dans le cas d'un semi-cristallin) est supérieure à la température d'injection de la composition de résine de surmoulage, ou les fibres thermoplastiques semi-cristallines de température de fusion Tf supérieure à la Tg du polymère de la composition de résine matricielle lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la Tf du polymère de la composition de résine matricielle et dont la Tg (dans le cas d'un amorphe) ou la Tf (dans le cas d'un semi-cristallin) est supérieure à la température d'injection de la composition de résine de surmoulage, ou un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence un mélange de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium, en particulier des fibres de carbone,
ou leurs mélanges.

[Revendication 9] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas de primaire d'adhérence entre les composants C1 et C2.

[Revendication 10] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la composition de résine matricielle ne comprend pas de charge ou comprend moins de 2% en poids de charge, de préférence de 0,01 à 0,5% en poids de charge par rapport au poids de la composition de résine matricielle.

[Revendication 11] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le polymère thermoplastique réactif présente une viscosité à l'état fondu mesurée en rhéologie capillaire à un

cisaillement de 1800 s-1 comprise entre 0,3 et 1000 Pa.s, de préférence entre 0,3 et 500 Pa.s, plus préférentiellement entre 0,3 et 250 Pa.s, par exemple entre 0,3 et 100 Pa.s, de manière encore plus préférée entre 0,3 et 50 Pa.s, plus préférentiellement entre 0,3 et 25 Pa.s, encore plus préférée entre 0,3 et 10 Pa.s, de préférence entre 0,3 et 5 Pa.s.

[Revendication 12] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le polymère thermoplastique réactif est un polyamide amorphe ou un polyamide semi-cristallin présentant une enthalpie de fusion en valeur absolue dans le composant (C1) avant surmoulage inférieure à 12 J/g de résine matricielle, de préférence inférieure à 8 J/g de résine matricielle, de préférence inférieure à 5 J/g de résine matricielle, calculée selon l'équation (1)

Equation (1) :

$$|Enthalpie\ de\ fusion\ dans\ le\ composant\ (C1)| = aire\ sous\ pic\ de\ fusion - aire\ sous\ pic\ de\ cristallisation$$

la mesure de l'enthalpie se faisant par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme ISO 11357-3 de 2013, les pics de fusion et de cristallisation étant les pics de première chauffe à une vitesse de 20 K/min.

[Revendication 13] Structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle :

- la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11, et la résine de surmoulage un PEBA ; ou
- la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11, et la résine de surmoulage un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11 ; ou
- la résine matricielle comprend un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11, et la résine de surmoulage un polyamide semi-aromatique ; ou
- la résine matricielle comprend un polyamide semi-aromatique et la résine de surmoulage un polyamide aliphatique, de préférence PA11 ou PA12, de préférence PA11.

[Revendication 14] Procédé de fabrication d'une structure composite surmoulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant une étape de surmoulage du composant C2 sur au moins une partie de la surface S du composant C1.

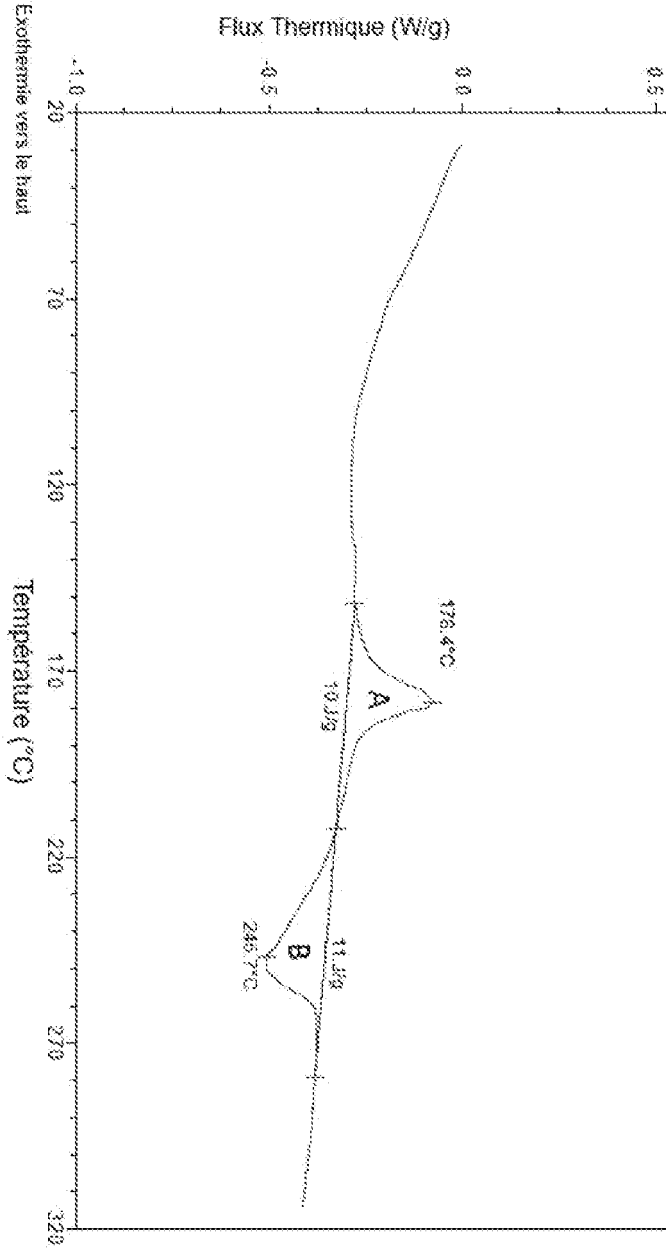
[Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'étape de surmoulage est

une étape de surmoulage par injection.

[Revendication 16] Utilisation des structures composites surmoulées selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication de pièces notamment dans les domaines de la mécanique, de l'aéronautique, du nautique, de l'automobile, du pétrole et du gaz (en particulier l'offshore, le stockage de gaz), de l'énergie, de la santé et du médical, des sports et loisirs et de l'électronique.

[Revendication 17] Utilisation d'une composition de résine matricielle telle que définie dans les revendications 1 à 6, et 10 à 13, pour la préparation d'une structure composite surmoulée comprenant un premier composant (C1) comprenant au moins un matériau fibreux et ladite composition de résine matricielle; et un deuxième composant (C2) comprenant une composition de résine de surmoulage, pour obtenir une force de pelage mesurée selon un protocole adapté de la norme ISO 4578 :1997 (pelage à 90°) supérieure ou égale à 50 N/cm, de préférence supérieure ou égale à 70 N/cm et particulièrement préférée supérieure ou égale à 100 N/cm entre le composant (C1) et le composant (C2).

[Fig. 1]


Flux Thermique (W/g)
-1.0
-0.5
0.0
0.5
Exothermie vers le haut
20
70
120
170
220
270
320
Température (°C)
176.4°C
A
10 J/g
B
246.7°C
11 J/g

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 918805
FR 2302561

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 111 902 466 A (ARKEMA FRANCE) 6 novembre 2020 (2020-11-06) * rev. 1 description * -----	1-17	B29C 45/14 B29C 70/68 B32B 27/12 B32B 27/34
A	CN 110 446 740 A (ARKEMA FRANCE) 12 novembre 2019 (2019-11-12) * . * -----	1-17	C08J 5/04 C08J 7/043 C08L 77/00

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

B29C
B29K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
23 octobre 2023	Tonelli, Enrico

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302561 FA 918805

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-10-2023
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 111902466 A	06-11-2020	CN 111902466 A	06-11-2020
		EP 3768768 A1	27-01-2021
		FR 3079164 A1	27-09-2019
		JP 2021518287 A	02-08-2021
		JP 2023027050 A	01-03-2023
		KR 20200135413 A	02-12-2020
		US 2021016523 A1	21-01-2021
		WO 2019180370 A1	26-09-2019
CN 110446740 A	12-11-2019	CN 110446740 A	12-11-2019
		CN 115197565 A	18-10-2022
		EP 3601410 A1	05-02-2020
		EP 3907247 A1	10-11-2021
		EP 4159792 A1	05-04-2023
		FR 3064272 A1	28-09-2018
		FR 3064273 A1	28-09-2018
		JP 7364470 B2	18-10-2023
		JP 2020511578 A	16-04-2020
		KR 20190125343 A	06-11-2019
		US 2020017636 A1	16-01-2020
		WO 2018172718 A1	27-09-2018

EPO FORM P0465