

(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
5 décembre 2013 (05.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/178955 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 5/24 (2006.01) B29B 15/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051220

(22) Date de dépôt international :
30 mai 2013 (30.05.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1255110 1 juin 2012 (01.06.2012) FR

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

(72) Inventeurs : HOCHSTETTER, Gilles; 13 rue Jacques
Daviel, F-27300 Bernay (FR). AUDENAERT, Marc; 11
rue Auguste Celos, F-27300 Bernay (FR). BRIFFAUD,
Thierry; 6 chemin de la Grande Mare, F-27300 Caorches
Saint Nicolas (FR).

(74) Mandataire : KILLIS, Andréas; 420 rue d'Etienne
d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

(54) Title : THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIAL MADE FROM NATURAL FIBRES.

(54) Titre : MATÉRIAU COMPOSITE THERMOPLASTIQUE À BASE DE FIBRES NATURELLES.

(57) Abstract : The present invention concerns a method of producing a composite material, comprising an assembly of natural fibres (fibrous assembly), impregnated with an amorphous or semi-crystalline thermoplastic polymer, said method comprising: i) a step of impregnating said assembly with a precursor composition in the molten state (after melting) and comprising: a) at least one prepolymer P(X)_n of said thermoplastic polymer, comprising a molecular chain P having, at the ends of same, n reactive functions X, with n ranging from 1 to 3, in particular n being 1 or 2, and preferably 2 b) at least one chain extender Y-A-Y comprising reactive functions Y with at least one of said functions X ii) a step of polymerisation by mass (poly)addition, in the molten state, of said prepolymer with said chain extender with: said thermoplastic polymer being the result of said polymerisation by mass polyaddition and said impregnation i) and polymerisation ii) taking place at a temperature lower than 250°C. The invention also covers a precursor composition for the implementation of this method, a pre-impregnated fibrous material, the final composite material obtained and the uses of same as a structural part in the fields of aeronautics, motor vehicles, railways, shipbuilding, building, leisure, sport and wind power.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite, comportant un assemblage de fibres naturelles (assemblage fibreux), imprégné d'un polymère thermoplastique amorphe ou semi-cristallin, ledit procédé comprenant: i) une étape d'imprégnation dudit assemblage par une composition précurseur à l'état fondu (après fusion) et comprenant : a) au moins un prépolymère P(X)_n dudit polymère thermoplastique, comprenant une chaîne moléculaire P possédant à ses extrémités n fonctions réactives X, avec n allant de 1 à 3, en particulier n étant 1 ou 2, de préférence 2 b) au moins un allongeur de chaîne Y-A-Y comprenant des fonctions Y réactives avec au moins l'une desdites fonctions X ii) une étape de polymérisation par (poly)addition en masse à l'état fondu, dudit prépolymère avec ledit allongeur de chaîne avec: ledit polymère thermoplastique étant le résultat de ladite polymérisation par polyaddition en masse et lesdites imprégnation i) et polymérisation ii) ayant lieu à une température inférieure à 250°C. L'invention couvre également une composition précurseur pour la réalisation de ce procédé, un matériau fibreux pré-imprégné, le matériau composite final obtenu et les utilisations comme pièce de structure dans le domaine aéronautique, automobile, ferroviaire, naval, bâtiment, loisirs, sport et éolien.

WO 2013/178955 A1

MATERIAU COMPOSITE THERMOPLASTIQUE A BASE DE FIBRES NATURELLES

La présente invention concerne la fabrication d'un matériau composite thermoplastique à base de fibres naturelles, un produit et un procédé, une composition précurseur et un matériau fibreux pré-imprégné utilisés pour cette fabrication et les utilisations associées à ces matériaux comme pièces de structure.

L'utilisation de fibres naturelles dans des composites thermoplastiques présente un intérêt de plus en plus croissant pour la mise en œuvre de composites avec des matières premières d'origine renouvelable et durable en remplacement de matériaux à base de matières premières d'origine fossile non renouvelable. De plus, en plus de fibres naturelles comme, par exemple, les fibres de lin présentent un intérêt pour remplacer des fibres synthétiques, dans un souci de préservation de l'environnement en général, pour donner lieu à des composites à fort taux de matières premières renouvelables et durables. Les matériaux plus légers, qui en résultent, contribuent ainsi à la réduction de la consommation d'énergie dans le domaine de la construction automobile, aéronautique, naval, ferroviaire où les pièces composites sont utilisées avec un rapport amélioré de performance mécanique par unité de poids.

Par contre, une limitation importante dans l'utilisation plus large des fibres naturelles dans les matériaux composites est leur manque de stabilité thermique à des températures supérieures à 230°C, en particulier supérieures à 250°C. Plus particulièrement dans le cas des composites thermoplastiques, pour que la matrice thermoplastique imprègne bien lesdites fibres, la réduction de la viscosité du polymère thermoplastique à l'état fondu est indispensable pour rendre possible l'imprégnation de l'assemblage de fibres avec ce polymère. Un moyen de réduction de cette viscosité est l'augmentation de la température d'imprégnation pour rendre ce polymère fondu plus fluide, mais des températures élevées et supérieures à 230°C seront souvent nécessaires, ce qui rend une telle utilisation incompatible avec la stabilité thermique des fibres naturelles très thermosensibles qui peuvent de ce fait avoir leur structure et performances affectées à partir de 230°C. De même, chercher à travailler sous pression plus forte pour l'imprégnation à l'état fondu, même à une température plus basse, ne permet pas d'avoir un bon compromis d'imprégnation sans éviter la destruction et la dégradation des performances de ces fibres. D'autres solutions de l'état de l'art pour l'imprégnation des fibres synthétiques dans la fabrication de composites à matrice thermoplastique préconisent l'utilisation de prépolymères réactifs par polycondensation de faible Mw comme décrit dans FR 2 603 891 qui décrit un procédé de fabrication d'un matériau composite constitué d'une matrice polyamide renforcée par des fibres de renfort longues. Ces fibres sont imprégnées d'un prépolymère ou d'un oligomère de polyamide

qui comporte des fonctions réactives terminales susceptibles de réagir entre elles par chauffage pour allonger la chaîne polymère. L'oligomère ou le prépolymère a une faible masse moléculaire mais les fonctions réactives réagissent par polycondensation avec, en conséquence, la formation de sous-produits de condensation volatils (eau). La présence
5 de tels sous-produits volatils limite l'intérêt de ce type de réaction chimique si les sous-produits de réaction ne sont pas éliminés, mais même dans ce dernier cas des étapes supplémentaires de procédé sont nécessaires, ce qui le complique et réduit sa productivité et augmente son coût. Si ces produits ne sont pas éliminés, alors il se forme des microbulles dans le matériau qui peuvent affecter les performances finales du
10 matériau composite au point de rendre son utilisation sans intérêt. De même, l'utilisation de polymères non réactifs de faible Mw est préconisée dans FR 2 936 441, mais dans ce cas les performances mécaniques de la matrice sont limitées du fait de l'absence d'allongement de chaîne dans le polymère de la matrice thermoplastique.

Dans le cas des fibres naturelles, pour une bonne imprégnation de ces fibres par
15 la résine thermoplastique à l'état fondu, la température d'imprégnation doit être bien contrôlée et inférieure à 230°C et de préférence inférieure à 200°C et plus préférentiellement ne dépassant pas 190°C, ceci en fonction de la durée d'exposition à ces températures et avec cette durée contrôlée, afin d'éviter le risque de dégradation thermique de la structure des fibres et de leurs performances. Donc, le défi de l'invention
20 est de trouver une solution d'imprégnation des fibres naturelles qui sont peu stables thermiquement, laquelle solution permet l'imprégnation à une température < 230°C, de préférence < 200°C et plus préférentiellement < 190°C, de façon à ne pas les dégrader thermiquement et à ne pas affecter ainsi la tenue mécanique de ces fibres naturelles et celle du matériau composite qui en résulte. Ceci est obtenu tout en garantissant une
25 matrice finale thermoplastique ayant une masse moléculaire suffisamment élevée, afin de garantir les meilleures performances mécaniques audit matériau composite lors d'une sollicitation mécanique. En effet, le rôle de cette matrice thermoplastique est de transférer la contrainte mécanique supportée par le composite auxdites fibres de renfort naturelles. Cette transmission ou transfert de contrainte est optimale quand l'imprégnation et
30 l'adhérence de cette matrice auxdites fibres sont également optimales. Ceci est possible quand l'imprégnation est réalisée avec ladite matrice ayant une viscosité faible. Il est évident que l'obtention d'une viscosité faible pour une matrice thermoplastique finale de masse élevée n'est pas possible du fait de cette masse et surtout du fait de la limitation de la température maximale d'imprégnation imposée par la faible stabilité thermique
35 desdites fibres naturelles. L'utilisation de plus faibles masses moléculaires dudit polymère thermoplastique ne peut donner satisfaction pour résoudre ce problème, dans la mesure

où des masses plus faibles ne permettent pas une tenue mécanique élevée dans la plage d'utilisation, notamment lors d'un choc.

Par conséquent, pour pouvoir remédier à ces inconvénients, il est nécessaire de chercher une méthode de fabrication dudit composite permettant la polymérisation in situ dudit polymère thermoplastique à partir de composants réactifs qui, en mélange réactif, 5 présentent des viscosités significativement réduites au départ par rapport audit polymère thermoplastique à l'état fondu. Parmi les solutions de l'état de l'art pour réduire la viscosité lors de l'imprégnation, il y a l'utilisation des monomères ou des prépolymères par réaction de condensation mais avec présence ou élimination de produits gazeux ou 10 volatils dans les conditions de mise en œuvre dudit matériau composite et qui peuvent ainsi générer lors de la mise en œuvre du composite en moule fermé, des microbulles dudit composé sous-produit à l'état gazeux. Cependant, dans cette préparation in situ, il faut éviter une chimie qui utilise des monomères qui sont des potentiels produits volatils ou gazeux lors de la mise en œuvre ou une chimie qui donne lieu à des sous-produits 15 éliminés comme par exemple, par une réaction de polycondensation acide-amine à partir de prépolymères fonctionnalisés pouvant se condenser et donnant lieu à l'élimination d'une molécule d'eau de condensation par groupe amide formé. En effet, de telles molécules éliminées peuvent créer à l'état gazeux, lors de la mise en œuvre à plus haute température, des microbulles dans le matériau composite final, lesquelles fragilisent ledit 20 matériau. Les sous-produits de condensation éliminés peuvent affecter également la stabilité dimensionnelle de la pièce composite moulée par un retrait volumique lors de l'élimination, en plus de l'affectation de ses performances mécaniques ou chimiques par cette présence même résiduelle.

D'autre part, s'impose l'absence de tout composé volatil ou gazeux utilisé dans 25 cette méthode de préparation, comme des solvants ou des monomères et l'obligation de passer par une réaction en masse sans solvants ni produits ou sous-produits gazeux, d'un état fluide à un état solide.

La présente invention propose d'utiliser une composition précurseur dudit polymère thermoplastique qui est en fait un mélange de prépolymères réactifs dudit 30 polymère thermoplastique de faible M_n , associé avec au moins un allongeur de chaîne réagissant avec ledit prépolymère par réaction de polyaddition en masse sans aucune élimination de sous-produits volatils ou gazeux. Plus particulièrement, cette composition peut comprendre un additif spécifique absorbant à une longueur d'onde d'un rayonnement, tel que laser, par exemple UV ou IR, permettant ainsi le chauffage 35 homogène et instantané de ladite composition et/ou du préimprégné lors de la mise en œuvre finale ou au moins une charge conductrice à l'électricité et éventuellement à la

chaleur, en particulier des nanotubes ou nanofibrilles de carbone, permettant ainsi un chauffage homogène et instantané de ladite composition pour la fusion et imprégnation desdites fibres naturelles et/ou du préimprégné qui en résulte lors de sa mise en œuvre finale en matériau composite moulé fini. Un tel procédé particulier permet ainsi de raccourcir la durée d'exposition des fibres naturelles sans gradient de température existant avec d'autres systèmes classiques de chauffage.

Aucun document de l'état de l'art ne décrit ni ne suggère une telle solution pour résoudre ledit problème technique, dans le cas des fibres naturelles.

La présente invention concerne d'abord un procédé de fabrication d'un matériau composite comportant un assemblage fibreux d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles, ledit assemblage étant imprégné d'au moins un polymère thermoplastique amorphe ou semi-cristallin et ledit procédé comprenant : i) une étape d'imprégnation de l'assemblage par une composition précurseur à l'état fondu comprenant : a) au moins un prépolymère P(X)_n dudit polymère thermoplastique et b) au moins un allongeur de chaîne Y-A-Y comprenant des fonctions Y réactives avec l'une au moins des fonctions X, ii) une étape de polymérisation par (poly)addition en masse à l'état fondu dudit prépolymère avec ledit allongeur de chaîne, avec ledit polymère thermoplastique de la matrice thermoplastique étant le résultat de ladite polymérisation par polyaddition en masse et avec les étapes d'imprégnation i) et de polymérisation ii) ayant lieu à une température inférieure à 250°C et en particulier inférieure à 230°C.

Le deuxième objet de l'invention concerne une composition précurseur réactive pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, laquelle comprend a) un prépolymère spécifique et b) un allongeur de chaîne spécifique selon l'invention, avec ledit polymère thermoplastique résultant de la composition précurseur par réaction de polyaddition en masse et ladite composition ayant une température de fusion (si prépolymère semi-cristallin) ou de ramollissement (si prépolymère amorphe) inférieure à 220°C, de préférence inférieure à 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement inférieure à 190°C.

L'invention couvre ensuite un matériau fibreux préimprégné qui résulte de l'imprégnation à l'état fondu d'un assemblage d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles par au moins une composition précurseur selon l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation d'une composition précurseur comme définie selon l'invention, pour l'imprégnation d'un assemblage d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles et pour la fabrication d'un matériau fibreux préimprégné.

Finalement, la présente invention couvre un matériau composite obtenu par le procédé de fabrication de l'invention et plus particulièrement en utilisant au moins une

composition précurseur de l'invention, pour l'étape de d'imprégnation i) et pour l'étape de polymérisation ii).

Donc, le premier objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'un matériau composite qui comporte un assemblage fibreux d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles avec ledit assemblage étant imprégné d'au moins un polymère thermoplastique amorphe ou semi-cristallin, ledit procédé comprenant :

- i) une étape d'imprégnation dudit assemblage par une composition précurseur à l'état fondu (après fusion) et comprenant :
 - a) au moins un prépolymère P(X)_n dudit polymère thermoplastique, comprenant une chaîne moléculaire P (signifiant chaîne hydrocarbonée) possédant à ses extrémités n fonctions réactives X, avec n allant de 1 à 3, en particulier n étant 1 ou 2, de préférence 2
 - b) au moins un allongeur de chaîne Y-A-Y comprenant des fonctions Y réactives avec au moins l'une desdites fonctions X
 - ii) une étape de polymérisation par (poly)addition en masse à l'état fondu dudit prépolymère avec ledit allongeur de chaîne
- et en ce que :
- ledit polymère thermoplastique de la matrice thermoplastique est le résultat de ladite polymérisation par polyaddition en masse et
 - lesdites étapes d'imprégnation i) et de polymérisation ii) ont lieu à une température inférieure à 250°C, en particulier inférieure à 245°C, de préférence inférieure à 230°C, de préférence particulière inférieure à 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement ne dépassant pas 190°C.

Il faut noter que ladite température d'imprégnation peut être associée avec un temps d'imprégnation dudit assemblage (fibreux) lequel généralement ne dépasse pas 30 secondes et de préférence reste inférieur à 20 secondes. Ce temps peut varier inversement par rapport à la température d'imprégnation utilisée. Il est plus court pour une température plus élevée et plus long pour une température plus basse.

Selon un mode particulier, le procédé de la présente l'invention comprend une étape supplémentaire iii) de mise en œuvre et de mise en forme finale dudit matériau composite. Plus particulièrement, ladite composition précurseur a une température de fusion (si prépolymère semi-cristallin) ou de ramollissement (si prépolymère amorphe) inférieure à 220°C et de préférence inférieure à 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement inférieure à 190°C.

La température de fusion T_f et la température de cristallisation T_c sont mesurées par DSC après une 1^{ère} chauffe, selon ISO 11357-3. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 20°C/min.

Plus particulièrement, selon un mode préféré de la présente invention, ladite composition précurseur utilisable selon ledit procédé de l'invention, en plus dudit prépolymère a) et dudit allongeur b), comprend c) au moins une charge conductrice de l'électricité et éventuellement de la chaleur et/ou d) au moins un additif absorbant un rayonnement laser, comme UV ou IR, et que ledit procédé comprend une étape de chauffage par micro-ondes ou par induction dans le cas de présence de c) et/ou par rayonnement laser dans le cas de présence de d), de préférence ladite étape de chauffage concernant ladite composition précurseur et/ou le préimprégné qui résulte de ladite imprégnation i) et/ou ladite mise en forme finale dudit matériau composite lors de ladite étape de mise en œuvre iii). Cela signifie que ladite étape de chauffage peut concerner la fusion de ladite composition précurseur pour l'imprégnation desdites fibres naturelles et éventuellement la polymérisation et/ou ladite étape de mise en œuvre iii) à partir d'un préimprégné fibreux chauffé ainsi par micro-ondes ou par induction. Cette étape de chauffage reste encore valable mais par rayonnement dans le cas où ladite composition comprend en plus dudit prépolymère a) et dudit allongeur b) au moins un additif spécifique absorbant à une longueur spécifique dudit rayonnement, signifiant également plage spécifique de longueur d'onde dudit rayonnement. Ces deux moyens de chauffage permettent ainsi un chauffage de manière sélective et homogène pour ladite composition et/ou imprégné fibreux et/ou matériau composite lors de sa mise en œuvre, avec une imprégnation homogène comme une structure du polymère matrice homogène et performances dudit matériau composite homogènes, sans aucun risque particulier de dégradation thermique desdites fibres naturelles par un gradient thermique (gradient de température) dans la composition ou imprégné ou matériau composite, caractéristique des méthodes de chauffage classiques. La combinaison des deux méthodes, c'est-à-dire avec charge conductrice dans ladite composition et chauffage par micro-ondes et induction ou additif absorbant un rayonnement dans ladite composition avec chauffage par rayonnement, comme décrites ci-haut, est possible avec utilisation sélective d'une méthode à une étape et l'autre à une autre étape dudit procédé.

Ledit prépolymère P(X)_n défini ci-haut est un prépolymère dudit polymère thermoplastique final constituant la matrice thermoplastique pour le matériau composite de l'invention et, comme tel, ce prépolymère comprend dans sa chaîne moléculaire P des motifs unitaires répétitifs correspondant audit polymère thermoplastique. Par définition, la masse moléculaire dudit prépolymère est plus faible que celle du polymère

thermoplastique final qui sera approximativement un multiple de celle dudit prépolymère, à l'approximation près de la masse moléculaire des unités dudit allongeur, lequel allongeur sert de jonction entre au moins deux unités (chaînes) de prépolymère.

Ainsi, ledit polymère thermoplastique final comprend une ou plusieurs unités structurales dudit allongeur de chaîne à l'état réagi par réaction entre les fonctions Y dudit allongeur avec les fonctions X dudit prépolymère. Par exemple, dans le cas où ledit polymère est un polyamide, cela signifie que sa structure principale est un polyamide (unités répétitifs amide) résultant de l'allongement de chaîne du prépolymère polyamide $P(X)_n$ par l'intermédiaire d'un ou plusieurs allongeurs de chaîne Y-A-Y.

Par conséquent, la chaîne du polymère thermoplastique final (après polymérisation complète de la composition précurseur) est constituée de l'enchaînement desdits prépolymères $P(X)_n$, joints (enchaînés) entre eux par au moins un allongeur de chaîne Y-A-Y avec un ou plusieurs allongeurs jouant le rôle de « jonctions » entre les chaînes de prépolymères, par réaction entre les fonctions X et Y, comme définis ci-haut selon l'invention.

Selon un premier mode particulier de réalisation dudit procédé, ledit prépolymère $P(X)_n$ a une structure aliphatique et ledit polymère thermoplastique est semi-cristallin et de préférence est un polyamide semi-cristallin. Selon un mode plus particulier, ledit allongeur a indépendamment, c'est-à-dire indépendamment dudit prépolymère ou également comme ledit prépolymère une structure aliphatique.

Selon un deuxième mode particulier, ledit prépolymère $P(X)_n$ peut avoir une structure semi-cycloaliphatique, semi-arylaliphatique et/ou semi-aromatique et ledit polymère thermoplastique est amorphe et de préférence est un polyamide amorphe.

Selon un autre mode particulier du procédé de l'invention, $n = 2$ et lesdites fonctions Y réagissent avec les deux fonctions X. Dans ce cas, $n = 2$ signifie un prépolymère proche de bifonctionnel en X, X signifiant selon l'invention, des fonctions identiques et non réactives entre elles, en particulier avec une précision qui peut être de $\pm 10\%$ sur n . Pour $n = 1$, le prépolymère est monofonctionnel, en particulier avec une précision sur n qui peut être de $\pm 10\%$. Pour n allant de 1 à 3, cela signifie que n est le nombre moyen de fonctions X par prépolymère, en particulier avec la même précision. Pour n supérieur à 2, la réticulation est exclue et dans ce cas, on fait en sorte que la fonctionnalité moyenne en fonctions réactives du système (X et Y) par réactant (prépolymère et allongeur) soit d'au plus égale à 2, c'est-à-dire inférieure ou égale à 2. Plus particulièrement, pour $n > 2$ et allant jusqu'à 3, l'allongeur est ajouté en grand excès de manière à empêcher toute gélification (réticulation) même avec une conversion totale des fonctions X.

Plus particulièrement dans ce procédé, ladite étape d'imprégnation est réalisée à une température telle que la viscosité de ladite composition précurseur à l'état fondu ne dépasse pas, lors de l'imprégnation, 100 Pa.s et de préférence ne dépasse pas 50 Pa.s et plus préférentiellement ne dépasse pas 10 Pa.s. Ladite viscosité est mesurée à ladite
5 température sous cisaillement de 100 s^{-1} entre deux plans parallèles de diamètre de 50 mm en utilisant un rhéomètre, par exemple Physica MCR301. La température d'imprégnation est ajustée si nécessaire pour que la viscosité soit dans ladite plage de viscosité, de préférence en y associant un temps d'imprégnation comme décrit ci-haut.

Selon ce procédé, l'étape de polymérisation ii) peut être réalisée à une
10 température allant de 120°C à moins de 230°C , de préférence de 150°C à moins de 210°C , plus préférentiellement de 150°C à moins de 200°C et encore plus préférentiellement de 150°C à 190°C .

La température de mise en œuvre de l'étape iii) peut se situer dans la plage de la température de polymérisation, comme indiquée ci-dessus et peut être identique à celle
15 de polymérisation.

Ledit polymère thermoplastique peut être choisi parmi : au moins un polyamide ou au moins un copolymère dudit polyamide, y compris polyamide-polyéther ou au moins un de leurs mélanges et de préférence parmi au moins un polyamide. Le choix du polymère thermoplastique de la matrice du matériau composite fixe implicitement le choix du
20 prépolymère $P(X)_n$, dont seront issues les unités répétitives dudit polymère thermoplastique final.

Concernant les fonctions réactives X préférées portées par ledit prépolymère, elles sont choisies parmi : hydroxyle (OH), amine (NH_2) ou carboxy (COOH) et de préférence parmi amine et carboxy.

25 Par exemple, dans le cas où ledit prépolymère est un polyamide (y compris copolyamide), il est obtenu par polycondensation entre un diacide et une diamine et s'il y a un excès d'amine, les fonctions terminales X seront amines et s'il y a excès d'acide, les fonctions terminales X seront carboxy. Si le polyamide dérive de l'auto-polycondensation d'un amino acide carboxylique, dans ce cas, une des deux fonctions est modifiée par un
30 excès de diacide si on vise $X = \text{carboxy}$ ou par un excès de diamine si on vise des fonctions $X = \text{amines}$.

Pour $X = \text{OH}$, on peut modifier un prépolymère terminé par $X = \text{carboxy}$ par modification avec un excès de diol.

Pour $n > 2$ (jusqu'à 3), la fonctionnalité n du prépolymère est réglée en utilisant,
35 par exemple, une triamine et une diamine comme composant amine pour réagir avec un diacide, avec la proportion triamine/diamine ajustée en fonction de n visé.

Selon ce procédé, ledit prépolymère P(X)_n peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre Mn allant de 500 à 10000, de préférence de 1000 à 10000, plus préférentiellement de 1000 à 6000 et encore plus préférentiellement de 1000 à 2500 g.mol⁻¹. La Mn peut être mesurée par dosage ou titration potentiométrique des fonctions terminales X et à partir de la fonctionnalité calculée (n_{calc}) à partir du bilan de matière et de fonctionnalité des divers réactants. Plus particulièrement, la Mn pour le prépolymère P(X)_n, mais qui reste valable pour le polymère final, est calculée à partir du dosage (par potentiométrie) des fonctions terminales X (concentration en meq/g de X) et de la fonctionnalité théorique n calculée dudit prépolymère (n_{calc}) compte tenu du bilan matière et de fonctionnalité des réactants présents, avec Mn et n_{calc} étant définis de la manière suivante :

$$Mn = n_{calc} * 1000 / [X]$$

avec

$$n_{calc} = 2[X] / ([X] + [M] - [B])$$

et finalement

$$Mn = 2000 / ([X] + [M] - [B])$$

où [X], [M] et [B] sont respectivement les concentrations molaires en fonctions réactives X (mesurées), en fins de chaînes non réactifs M (obtenues par exemple par calcul à partir de la quantité de réactif monofonctionnel, si introduit au chargement) et en points de branchements trifonctionnels B (obtenus par exemple par calcul à partir de la quantité de réactif trifonctionnel si introduit au chargement), la Mn étant exprimée en g/mol et les concentrations en meq/g.

On pourrait également parler de viscosité inhérente correspondante, mesurée dans le m-crésol allant de 0,2 à 1,0, préférentiellement de 0,2 à 0,8 et mieux de 0,2 à 0,5 dl /g. La mesure de la viscosité intrinsèque ou inhérente est réalisée dans le m-crésol. La méthode est bien connue de l'homme du métier. On suit la norme ISO 937 mais en changeant le solvant qui est le m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C.

Plus particulièrement, ledit prépolymère a une masse moléculaire Mn d'au moins environ deux fois inférieure à celle du polymère thermoplastique final et dans ce cas, ledit polymère thermoplastique final peut comprendre deux chaînes de prépolymère P(X)_n pour (c'est-à-dire avec) un (ou une unité d') allongeur Y-A-Y.

La masse moléculaire moyenne en nombre visée dudit polymère thermoplastique final correspond de préférence à des valeurs de viscosité intrinsèque ou inhérente mesurées dans le m-crésol supérieures à 1 dl/g, de préférence de 1 à 3 dl/g et plus préférentiellement de 1,2 à 2 dl/g. Ces dernières plages de viscosité peuvent être considérées comme équivalentes à des Mn allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000. Les masses Mn peuvent être mesurées par titration des fonctions

terminales et de la fonctionnalité, cette dernière calculée par le bilan de matière et de fonctionnalité des réactants comme expliqué ci-haut.

Pour atteindre les masses moléculaires élevées pour ledit polymère thermoplastique final selon l'invention, il faut ajuster le rapport molaire Y/X en fonction de la masse Mn ou viscosité intrinsèque visée pour le polymère final de la matrice thermoplastique. Ce rapport peut varier entre 0,5 et 1,5 en sachant que plus ce rapport est proche de 1, plus la masse Mn ou la viscosité intrinsèque sera élevée.

Selon un mode plus particulier du procédé selon l'invention, ledit prépolymère P(X)_n correspond à :

- n = 1 à 3, en particulier n = 1 ou 2, de préférence 2
- X est une fonction réactive parmi : -OH, -NH₂ ou -(C=O)OH, de préférence -(C=O)OH (ou CO₂H) ou -NH₂
- P est une chaîne hydrocarbonée pouvant être aliphatique, semi-cycloaliphatique, semi-arylaliphatique et/ou semi-aromatique.

Le terme de structure « semi-aromatique » signifie selon la présente invention, que ladite structure contient au moins 10% et jusqu'à 50% en moles de composants aromatiques par rapport au total des composants, avec les composants complémentaires étant aliphatiques seulement ou en présence de composants arylaliphatiques et/ou cycloaliphatiques, lesdits aliphatiques étant en proportion molaire prédominante (supérieure) par rapport aux autres (total des) composants complémentaires et avec lesdits aryl aliphatiques et/ou lesdits cycloaliphatiques restant en proportions molaires inférieures à celle desdits aromatiques, de préférence d'au moins 20% inférieures. Proportions 20% inférieures signifie ici que le rapport molaire desdits arylaliphatiques et/ou cycloaliphatiques par rapport auxdits aromatiques ne dépasse pas 0,8.

De manière analogue, sont définies les structures semi-arylaliphatiques ou semi-cycloaliphatiques :

Une structure « semi-arylaliphatique » signifie, selon la présente invention, qu'elle contient au moins 10% et jusqu'à 50% en moles de composants arylaliphatiques par rapport au total des composants, avec les composants complémentaires étant aliphatiques seulement ou en présence de composants aromatiques et/ou cycloaliphatiques, lesdits aliphatiques étant en proportion molaire prédominante par rapport aux autres composants complémentaires et lesdits aromatiques et/ou lesdits cycloaliphatiques restant en proportions molaires inférieures, de préférence d'au moins 20% inférieures, à celle desdits arylaliphatiques.

Une structure semi-cycloaliphatique signifie qu'elle contient au moins 10% et jusqu'à 50% en moles de composants cycloaliphatiques par rapport au total des

composants, avec les composants complémentaires étant aliphatiques seulement ou en présence de composants aromatiques et/ou arylaliphatiques, avec lesdits aliphatiques étant en proportion molaire prédominante par rapport aux autres composants complémentaires et lesdits aromatiques et/ou lesdits arylaliphatiques restant en proportions molaires inférieures, de préférence d'au moins 20% inférieures, à celle desdits cycloaliphatiques.

Une structure aliphatique selon la présente invention signifie qu'elle est composée à 100% en moles de composants aliphatiques et ainsi, par définition, cette structure exclut toute présence de groupements aromatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques.

10 Selon un procédé plus particulier :

- lorsque X est NH_2 ou OH :

o soit l'allongeur de chaîne Y-A-Y, correspond à :

▪ Y choisi parmi les groupements : maléimide, sous condition que si X = amine, celle-ci est secondaire, isocyanate éventuellement bloqué, oxazinone ou oxazolinone, de préférence oxazinone ou oxazilinone et

▪ A est un espaceur carboné (ou radical carboné) portant les fonctions ou groupements réactifs Y, A étant choisi parmi :

• une liaison covalente entre deux fonctions (groupements) Y dans le cas où Y = oxazinone, oxazolinone ou

• une chaîne hydrocarbonée ayant un poids moléculaire de 14 à 200 g.mol^{-1}

o soit l'allongeur de chaîne Y-A-Y correspond à Y étant un groupement caprolactame et à A pouvant être un radical carbonyle tel que le carbonyle biscaprolactame ou A pouvant être le téréphtaloyle ou l'isophtaloyle,

o soit ledit allongeur de chaîne (Y-A-Y) correspond à Y étant un groupement d'anhydride cyclique et ledit allongeur est alors choisi parmi : un dianhydride carboxylique aromatique et/ou cycloaliphatique, de préférence aromatique

- et lorsque X est $-(\text{C}=\text{O})\text{OH}$ (ou $-\text{CO}_2\text{H}$) :

o l'allongeur de chaîne Y-A-Y correspond à :

▪ Y choisi parmi les groupements : oxazoline, oxazine, imidazoline ou aziridine, comme le 1, 1'-isophtaloyl-bis (2-méthyl aziridine) ou comme l'aziridine équivalente avec le téréphtaloyle remplaçant l'isophtaloyle, et à

▪ A étant un espaceur (radical) carboné tel que défini ci-dessus.

35 Ledit allongeur peut correspondre à A représentant une simple liaison (dans le cas d'un allongeur de type Y-Y comme la bis-oxazoline), un alkylène, tel que $-(\text{CH}_2)_m-$ avec m

allant de 1 à 14 et de préférence de 2 à 10, un cycloalkylène (tel qu'un -1,3 ou 1,4 cyclohexylène) ou un arylène (tel qu'un -1,3 ou un -1,4 phénylène).

Plus particulièrement, concernant lesdits allongeurs Y-A-Y, quand Y est choisi parmi oxazinone, oxazolinone, oxazine, oxazoline ou imidazoline, dans ce cas, A peut
5 représenter un alkylène tel que $-(CH_2)_m-$ avec m allant de 1 à 14 et de préférence de 2 à 10 ou A peut représenter un cycloalkylène et/ou un arylène substitué (alkyle) ou non substitué, comme les arylènes benzéniques tels que les phénylènes o-, m-, -p ou les arylènes naphtaléniques et de préférence A est un arylène et/ou un cycloalkylène.

Dans le cas où Y représente une fonction isocyanate bloqué, ce blocage peut se
10 faire par des agents bloquants de la fonction isocyanate, comme la epsilon-caprolactame, la méthyl éthyl kétoxime, la diméthyl pyrazole, le di-éthyl malonate.

Comme exemples d'allongeurs de chaîne avec des fonctions réactives Y oxazoline ou oxazine convenables à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, on pourra se
référer à ceux décrits sous références A, B, C et D à la page 7 de la demande EP
15 0 581 642 de la Demanderesse ainsi qu'à leurs procédés de préparation et leur mode de réaction qui y sont exposés. A est la bisoxazoline, B la bisoxazine, C la 1,3 phénylène bisoxazoline et D la 1,4-phénylène bisoxazoline.

Comme exemples d'allongeurs de chaîne à fonction réactive Y imidazoline convenables à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, on pourra se référer à ceux
20 décrits (A à F) à la page 7 à 8 et tableau 1 de la page 10, dans la demande EP 0 739 924 de la Demanderesse ainsi qu'à leurs procédés de préparation et leur mode de réaction qui y sont exposés.

Comme exemples d'allongeurs de chaîne à fonction réactive Y = oxazinone ou oxazolinone qui conviennent à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, on peut se
25 référer à ceux décrits sous références A à D à la page 7 à 8 de la demande EP 0 581 641 de la Demanderesse ainsi qu'à leurs procédés de préparation et modes de réaction qui y sont exposés.

Comme exemples de groupements Y oxazinones (cycle à 6 atomes) et oxazolinones (cycle à 5 atomes) convenables, on peut citer les groupements Y dérivés
30 de : benzoxazinone d'oxazinone ou d'oxazolinone, avec comme espaceur A pouvant être une simple liaison covalente avec pour allongeurs correspondants respectifs étant : bis (benzoxazinone), bisoxazinone et bisoxazolinone.

A peut être également un alkylène en C_1 à C_{14} , de préférence en C_2 à C_{10} ou un arylène, plus particulièrement un phénylène (1,2 ou 1,3 ou 1,4 substitué par Y) ou un
35 radical naphtalène (disubstitué par Y) ou un phtaloyle (iso- ou téréphtaloyle) ou A peut être un cycloalkylène.

Pour les fonctions Y comme oxazine (cycle à 6), oxazoline (cycle à 5) et imidazoline (cycle à 5), le radical A peut être comme décrit ci-haut avec A pouvant être une simple liaison covalente et avec les allongeurs correspondants respectifs étant : bisoxazine, bisoxazoline et bisimidazoline. A peut être également un alkylène en C₁ à C₁₄,
 5 de préférence en C₂ à C₁₀ ou un arylène et, plus particulièrement, un phénylène (1,2 ou 1,3 ou 1,4 substitué par Y) ou un radical naphtalène (disubstitué par Y) ou un phtaloyle (iso- ou téréphtaloyle) ou A peut être un cycloalkylène.

Dans le cas où Y = aziridine (hétérocycle azoté à 3 atomes équivalent à l'oxyde d'éthylène en remplaçant l'éther -O- par -NH-), le radical A peut être un phtaloyle (1,1'-iso-
 10 ou téré- phtaloyle) avec comme exemple d'allongeur la 1, 1' isophtaloyl-bis(2-méthyl aziridine).

Comme exemples d'allongeurs dianhydrides cycliques convenables, on peut citer les suivants : le dianhydride éthylènetétracarboxylique, le dianhydride pyromellitique, le dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, le dianhydride 1,4,5,8-
 15 naphtalènetétracarboxylique, le dianhydride perylènetétracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique, le dianhydride 1,2,3,4-cyclobutanetétracarboxylique, le dianhydride hexafluoroisopropylidène bisphtalique, le dianhydride 9,9-bis(trifluorométhyl)xanthènetétracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-diphénylsulfonetétracarboxylique, le dianhydride bicyclo[2.2.2]oct-7-ène-2,3,5,6-
 20 tétracarboxylique, le dianhydride 1,2,3,4-cyclopentanetétracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-diphényl éther tétracarboxylique ou leurs mélanges. Les dianhydrides aromatiques et en particulier dans cette liste sont préférés.

La présence d'un catalyseur de la réaction entre le prépolymère P(X)_n et l'allongeur Y-A-Y à un taux allant de 0,001 à 2%, de préférence de 0,01 à 0,5% par
 25 rapport au poids total de deux co-réactants cités peut accélérer la réaction de (poly)addition et ainsi raccourcir le cycle de production. Un tel catalyseur peut être choisi parmi : 4,4' diméthyl aminopyridine, l'acide p-toluène sulfonique, acide phosphorique, NaOH et éventuellement ceux décrits pour une polycondensation ou transesterification comme décrits dans EP 0 425 341, page 9 lignes 1 à 7.

30 Ledit prépolymère peut être un prépolymère de polyamide obtenu à partir de :
 – la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée et/ou cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique linéaire ou ramifié et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, avec présence éventuelle d'au moins un composé choisi parmi : un lactame ou un acide aminocarboxylique.

35 Ledit polymère thermoplastique est de préférence un polyamide aliphatique amorphe et/ou semi-cristallin et/ou un polyamide amorphe semi-cycloaliphatique et/ou

amorphe semi-aromatique et/ou amorphe semi-arylaliphatique. « Semi-cristallin » signifie que ledit polymère thermoplastique de l'invention présente un pic de fusion, mesuré en DSC, selon la norme selon ISO 11357-2. Il est amorphe s'il y a absence de tout pic de fusion.

5 Ledit polyamide peut être donc un polyamide amorphe ou semi-cristallin.

Plus particulièrement, ledit polyamide est un polyamide aliphatique bioressourcé (ou biosourcé) et de préférence correspond aux formules suivantes : 11, 10.10, 10.12, 12.10, 6.10 ou un copolymère binaire basé majoritairement (en moles) sur ces polyamides avec comme unités minoritaires choisies parmi : 6, 11, 12, 6.6, 6.10, 6.12, 10 6.14, 10.6, 10.10, 10.12, 10.14, 12.10, 12.12, 12.14. Dans ces unités minoritaires, la diamine peut être remplacée totalement ou partiellement par des diamines cycloaliphatiques telles que le bis (3,3'-méthyl 4,4'-amino cyclohexyl) méthane (BMACM), le bis (4,4'-amino cyclohexyl) méthane (PACM) ou l'isophorone diamine (IPDA) ainsi que par des diamines arylaliphatiques telles que m- et p-xylylène diamines. De la même 15 manière, dans ces unités minoritaires, le diacide aliphatique peut être remplacé totalement ou partiellement par des diacides aromatiques tels qu'isophtalique, téréphtalique et/ou naphtalène dicarboxylique ainsi que par des diacides cycloaliphatiques tels que les acides 1,3- et/ou 1,4- cyclohexane dicarboxyliques.

Selon une option du procédé de l'invention, ledit polyamide est semi-aromatique 20 amorphe et correspond aux formules suivantes :

- 6.I, 8.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 6.I/9.I, 9.I/10.I, 9.I/11.I, 9.I/12.I, 9/6.I, 10/6.I, 11/6.I, 12/6.I, 10/9.I, 10/10.I, 10/11.I, 10/12.I, 11/9.I, 11/10.I, 11/11.I, 11/12.I, 12/9.I, 12/10.I, 12/11.I, 12/12.I, 6.10/6.I, 6.12/6.I, 9.10/6.I, 9.12/6.I, 10.10/6.I, 10.12/6.I, 6.10/9.I, 6.12/9.I, 10.10/9.I, 10.12/9.I, 6.10/10.I, 6.12/10.I, 9.10/10.I, 9.12/10.I, 25 10.10/10.I, 10.12/10.I, 6.10/12.I, 6.12/12.I, 9.10/12.I, 9.12/12.I, 10.10/12.I, 11/6.I/9.I, 11/6.I/10.I, 11/6.I/11.I, 11/6.I/12.I, 11/9.I/10.I, 11/9.I/11.I, 11/9.I/12.I, 11/10.I/11.I, 11/10.I/12.I, 11/11.I/12.I, 6.I/10.I, 6.I/11.I, 6.I/12.I, 10.I/11.I, 10.I/12.I, 11.I/12.I, 12/6.I/10.I, 12/6.I/11.I, 12/6.I/12.I, 12/9.I/10.I, 12/9.I/11.I, 12/9.I/12.I, 12/10.I/11.I, 12/10.I/12.I, 12/11.I/12.I,
- 30 - polyamides terpolymères précédents avec 12/ remplacé par 9/, 10/, 6.10/, 6.12/, 10.10/, 10.12/, 9.10/ et 9.12/,
- tous les polyamides cités ci-haut où l'isophtalique (I) est remplacé partiellement (jusqu'à 40% mol) par téréphtalique (T), le naphtalène 2,6 dicarboxylique et/ou par le 1,3- ou le 1,4- CHDA (acide 1,3- ou 1,4-cyclohexane dicarboxylique), avec tout 35 ou partie des diamines aliphatiques linéaires pouvant être remplacées par des diamines aliphatiques ramifiées de préférence parmi triméthyl

hexaméthylènediamine (TMD), méthyl pentaméthylènediamine (MPMD), méthyloctaméthylènediamine (MOMD) ou par des diamines cycloaliphatiques de préférence parmi bis (3,3'-méthyl 4,4'-amino cyclohexyl) méthane (BMACM), bis (amino cyclohexyl) méthane (BACM) et/ou isophorone diamine (IPDA) ou des diamines arylaliphatiques, de préférence m- ou p-xylylène diamines

- tous les polyamides cités ci-haut où l'isophtalique (I) est remplacé partiellement ou totalement par un diacide aliphatique linéaire ou ramifié en C_6 à C_{18} et en même temps avec remplacement total ou partiel de la diamine aliphatique par une diamine cycloaliphatique parmi BMACM, BACM et/ou IPDA.

Selon une autre option dudit procédé, ledit polyamide est aliphatique semi-cristallin et correspond aux formules suivantes : 6, 11, 12, 6.10, 6.12, 6.14, 10.10, 10.12, 10.14, 12.10, 12.12, 12.14 et des systèmes binaires associant ces homopolymères avec un ou plusieurs composants de PA aliphatiques en proportion molaire minoritaire tels que : 6, 11, 12, 6.6, 6.10, 6.12, 6.14, 10.6, 10.10, 10.12, 10.14, 12.10, 12.12, 12.14 avec dans ces unités minoritaires, la diamine pouvant être remplacée totalement ou partiellement par des diamines cycloaliphatiques telles que BMACM, bis (4,4' amino cyclohexyl) méthane (PACM) ou IPDA ainsi que par des diamines arylaliphatiques telles que m- et p-xylylène diamines, et de la même manière, dans ces unités minoritaires, le diacide aliphatique pouvant être remplacé totalement ou partiellement par des diacides aromatiques tels qu'isophtalique, téréphtalique et/ou naphtalène dicarboxylique ainsi que par des diacides cyclo-aliphatiques tels que les acides 1,3- et/ou 1,4- cyclohexane dicarboxyliques (1,3- ou 1,4-CHDA).

Selon un cas plus particulier et préféré, ledit prépolymère est à base d'acide carboxylique undécanoïque bioressourcé ou à base de PA 10.10 dérivé d'acide sébacique et de décane-1,10 diamine, ces deux derniers composants étant également bioressourcés.

Le terme « fibres de renfort naturelles » signifie des fibres d'origine végétale ou animale. Concernant lesdites fibres de renfort naturelles, elles sont des fibres longues choisies parmi les fibres de : lin, chanvre, sisal, kenaf, abaca, jute, ramie, bois, bambou, noix de coco, ricin, bagasse de canne à sucre, fibres de vers à soie attacus atlas, fibre d'araignée argiope ou un mélange d'au moins deux de ces fibres, de préférence fibres de lin, jute, bambou et plus préférentiellement les fibres de lin.

Ledit assemblage desdites fibres est en particulier un assemblage de fibres longues et de préférence de fibres de lin.

Les fibres longues selon l'invention présentent un facteur de forme (L/D longueur sur diamètre) > 1000.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'assemblage de fibres représente de 40% à 98% en volume et de préférence de 50% à 65% en volume dudit matériau composite. Ledit assemblage de fibres peut être aléatoire (mat), unidirectionnel (UD) ou multidirectionnel (2D, 3D ou autre).

5 Outre l'assemblage des fibres précitées, le matériau composite fabriqué selon l'invention peut comprendre des charges à l'état dispersé dans le polymère thermoplastique final imprégnant ledit assemblage de fibres ou assemblage fibreux. Il peut s'agir de toute charge connue de l'homme du métier dans le domaine des composites. Il peut notamment s'agir de charges conductrices de la chaleur et/ou de
10 l'électricité, de préférence de deux (conductrices d'électricité et de chaleur) telles que de la poudre de métal, du noir de carbone pulvérulent, graphite expansé, des nanofibrilles de carbone ou des nanotubes de carbone (NTC), de carbure de silicium, de carbonitrure de bore, de nitrure de bore ou de silicium, en particulier des nanofibrilles de carbone ou des nanotubes de carbone (NTC). Lorsque on incorpore des charges conductrices dans la
15 composition précurseur à l'état fondu, il peut être avantageux de mettre en œuvre un chauffage par micro-ondes ou par induction en particulier applicable non seulement à ladite composition précurseur, mais également audit préimprégné fibreux qui résulte de ladite imprégnation et également ou audit matériau composite lors de sa mise en œuvre ou mise en forme finale en particulier lors du moulage. Comme charges conductrices
20 dans ce but, on peut utiliser la poudre de métal, du noir de carbone pulvérulent, graphite expansé, des nanofibrilles de carbone ou des nanotubes de carbone (NTC), de carbure de silicium, de carbonitrure de bore, de nitrure de bore ou de silicium, et en particulier des nanofibrilles de carbone ou des nanotubes de carbone (NTC). On pourra se reporter également à ce sujet à la demande WO 2010/130930 de la Demanderesse.

25 Lorsque ledit matériau composite comprend des charges, et en particulier des charges conductrices, ces charges peuvent représenter par exemple de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,3 à 15% et plus préférentiellement de 0,3 à 5% en poids du polymère thermoplastique final ou par rapport à la composition précurseur de départ, dans laquelle composition elles sont présentes de préférence au départ.

30 En particulier, lesdites fibres longues sont continues sous forme d'assemblages comme les tissus, les non tissés ou les renforts fibreux unidirectionnels, les nappes ou les bandes ou les tresses ou elles sont des fibres coupées comme dans les non tissés (mats de fibres) ou feutres.

 L'étape d'imprégnation i) peut être mise en œuvre sous une pression allant de 1
35 bar à 30 bars, de préférence de 1 bar à 10 bars.

Dans le procédé de l'invention, la polymérisation de l'étape ii) peut être éventuellement complétée après l'étape de mise en œuvre iii), lors d'une étape finale séparée par un recuit dudit matériau composite final. Cela signifie que la polymérisation peut ne pas être finie à l'étape ii), ce qui permettrait par exemple de raccourcir le temps de cycle de moulage et être poursuivie dans une étape séparée de recuit stockage, sans affecter la productivité.

Suivant une option de ce procédé, l'étape d'imprégnation i) peut être réalisée dans le moule de mise en œuvre finale dudit composite. Selon une possibilité du procédé, dans ce cas, ledit assemblage peut être sous forme de préforme desdites fibres et ladite préforme prédisposée dans le moule de mise en œuvre. Ladite étape d'imprégnation i) peut comprendre un transfert direct de ladite composition précurseur à l'état fondu sur ledit assemblage des fibres, lequel assemblage des fibres peut être sous forme d'une préforme desdites fibres, prédisposée dans ledit moule de mise en œuvre. Toujours selon cette option, ledit transfert direct peut être réalisé à l'état fondu par extrusion dudit prépolymère, avec addition dudit allongeur dans la vis d'extrusion ou de préférence avec addition dudit allongeur en aval de l'extrudeuse au moyen d'un mélangeur, par exemple un mélangeur statique. Selon cette option, l'étape d'imprégnation i) peut être chronologiquement séparée de celle de la polymérisation ii) et de celle de la mise en œuvre finale iii) ou il est possible que l'étape de polymérisation et de mise en œuvre soient simultanées.

Selon une autre option de ce procédé, ladite étape i) d'imprégnation à l'état fondu est réalisée à l'extérieur du moule de mise en œuvre finale dudit composite et comprend une étape préalable de saupoudrage ou une étape de revêtement en lit fluidisé dudit assemblage de fibres par ladite composition précurseur à l'état de poudre solide, suivie d'une étape de chauffage et de fusion de ladite poudre, en particulier par micro-ondes ou par induction dans le cas d'une composition précurseur telle que définie ci-haut selon le procédé de l'invention comprenant en plus dudit prépolymère et dudit allongeur au moins une charge conductrice de l'électricité et éventuellement de la chaleur et éventuellement, d'une étape de calandrage permettant ainsi l'obtention d'un matériau fibreux préimprégné comme produit intermédiaire avant l'étape de polymérisation ii) et de mise en œuvre finale iii), en particulier cette dernière étape iii) pouvant également comprendre une étape de chauffage par micro-ondes ou par induction dudit préimprégné et/ou dudit matériau composite lors de cette étape iii) de mise en œuvre, dans le cas où ladite composition précurseur est telle que définie juste ci-dessus dans la même phrase. Ledit saupoudrage de poudre peut être réalisé à l'aide d'un support (tamis) vibrant afin de permettre la répartition homogène de la poudre sur ledit assemblage. Toujours dans ce contexte, les

étapes de polymérisation ii) et de mise en œuvre iii) peuvent être réalisées en utilisant comme matériau de départ ledit matériau fibreux préimprégné décrit ci-avant. Dans ce cas, de préférence l'étape de mise en œuvre iii) peut être réalisée par thermocompression ou par lamination d'au moins un matériau fibreux préimprégné résultant de ladite étape d'imprégnation i) éventuellement complétée par une mise en forme finale par thermoformage ou estampage. Un tel préimprégné peut être obtenu avec un assemblage de fibres tel que sous forme des tissus UD (unidirectionnels), des tissus 2D (bidirectionnels) ou des non tissés. Plus particulièrement, ladite étape de mise en œuvre iii) peut comprendre une étape de disposition en quinconce sur une préforme de moule et de façon à ce qu'ils se superposent au moins en partie jusqu'à obtention de l'épaisseur voulue d'au moins deux matériaux fibreux préimprégnés résultant (issus) de ladite étape d'imprégnation i).

En ce qui concerne l'étape de mise en œuvre iii) du procédé, dans le cas où l'imprégnation a lieu dans le moule de mise en œuvre, ladite étape de mise en œuvre iii) peut être réalisée suivant une première option, en moule fermé avec moulage par transfert de résine (RTM) ou par moulage structuré par injection et réaction (S-RIM) ou par moulage par infusion. Suivant une deuxième option, ladite étape de mise en œuvre iii) peut être réalisée en moule ouvert et plus particulièrement par pultrusion à travers une filière chauffante, avec éventuelle transformation supplémentaire des produits obtenus, en particulier de rubans UD superposés selon la technique AFP (placement des fibres automatique) ou par thermocompression.

Dans le cas où le polymère final est semi-cristallin, le procédé de l'invention peut comprendre une étape de démoulage dudit matériau composite à une température inférieure à la température de cristallisation T_c dudit polyamide.

Dans le procédé de fabrication de matériau composite selon l'invention, ledit matériau composite est en particulier une pièce mécanique ou de structure ou semi-structurelle, en particulier dans le domaine des pièces intérieures d'avion, de transport automobile ou ferroviaire, de l'éolien, de l'hydraulien, du bâtiment, de panneaux, du sport, du nautisme et des loisirs. La pièce composite peut être une pièce moulée et peut être également utilisée pour pièces de voiture électrique, boîtier électronique, téléphone portable, ordinateur.

Selon un cas plus particulier et préféré du procédé de l'invention, il comporte une étape de chauffage par rayonnement, en particulier par rayonnement laser, avec ladite composition précurseur de départ comprenant des additifs spécifiques qui absorbent à la longueur d'onde dudit rayonnement, en particulier laser, plus particulièrement laser UV ou IR. Comme exemples convenables de tels additifs, on peut citer : le noir de carbone (NC)

sous forme de poudre de NC ou de préférence sous forme de mélanges maîtres à base de NC et de polyéthylène (PE) ou de NC et de polyamide (PA), le graphite expansé, TiO₂ (oxyde de titane), ZnO (oxyde de zinc) et dans le cas d'un laser IR, l'oxyde d'étain indium (Indium Tin Oxide commercialisé par Evonik). Comme exemple de mélange maître NC +
5 PE avec environ 40% de NC, on peut citer l'EUTHYLEN[®] commercialisé par BASF. Comme exemple de mélange maître NC + PA avec environ 15% de NC, on peut citer RENOL[®] BLACK commercialisé par CLARIANCE.

Un autre objet de la présente invention concerne une composition précurseur réactive pour la mise en œuvre du procédé de l'invention qui comprend : a) au moins un
10 prépolymère comme défini et b) au moins un allongeur de chaîne comme défini ci-haut conduisant audit polymère thermoplastique par réaction de polyaddition en masse (de ladite composition précurseur), avec la température de fusion ou de ramollissement de ladite composition étant inférieure à 220°C, de préférence inférieure à 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement inférieure à 190°C.

15 « Composition précurseur » signifie pour la présente invention que cette composition est le précurseur de la matrice finale du polymère thermoplastique ou c'est la composition dont est issue par réaction de polyaddition ladite matrice thermoplastique finale dudit matériau composite.

Selon une option préférée, ladite composition précurseur comprend en plus au
20 moins un additif spécifique qui absorbe à la longueur d'onde d'un rayonnement, en particulier rayonnement laser, plus particulièrement laser UV ou IR ou au moins une charge conductrice de l'électricité et éventuellement de la chaleur comme décrite ci-haut ou ci-dessous, de préférence des nanotubes ou des nanofibrilles de carbone. Comme exemples convenables de tels additifs, on peut citer : le noir de carbone (NC) sous forme
25 de poudre de NC ou de préférence sous forme de mélanges maîtres à base de NC et de polyéthylène (PE) ou de NC et de polyamide (PA), le graphite expansé, le TiO₂ (oxyde de titane), le ZnO (oxyde de zinc) et dans le cas d'un laser IR, l'oxyde d'étain indium (Indium Tin Oxide commercialisé par Evonik). Comme exemple de mélange maître NC + PE avec environ 40% de NC, on peut citer l'EUTHYLEN[®] commercialisé par BASF. Comme
30 exemple de mélange maître NC + PA avec environ 15% de NC, on peut citer RENOL[®] BLACK commercialisé par CLARIANCE.

En outre, ladite composition peut comprendre des charges à l'état dispersé qui se trouvent finalement dans le polymère thermoplastique imprégnant ledit assemblage de fibres ou assemblage fibreux. Il peut s'agir de toute charge connue de l'homme du métier
35 dans le domaine des composites. Il peut notamment s'agir de charges conductrices de la chaleur et/ou de l'électricité, telles que de la poudre de métal, du noir de carbone

pulvérulent, des nanofibrilles de carbone, des nanotubes de carbone (NTC), de carbure de silicium, de carbonitrure de bore, de nitrure de bore ou de silicium.

L'invention couvre aussi un matériau fibreux préimprégné qui résulte de l'imprégnation à l'état fondu d'un assemblage d'une ou plusieurs fibres de renfort
5 naturelles, par au moins une composition précurseur comme définie ci-haut. Ce matériau fibreux préimprégné peut être obtenu après une étape d'imprégnation i) telle que définie selon l'invention ci-dessus.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition précurseur telle que définie selon l'invention ci-dessus, pour l'imprégnation d'un assemblage fibreux,
10 d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles et pour la fabrication d'un matériau fibreux préimprégné comme décrit ci-haut. Plus particulièrement, cette l'utilisation concerne la fabrication d'un matériau composite et de préférence ledit matériau composite est une pièce composite moulée, plus préférentiellement comme pièce de structure ou semi-structurale dans le domaine aéronautique, automobile, ferroviaire, naval (ou du nautisme),
15 bâtiment, sport, loisirs, hydraulien et éolien.

L'invention couvre finalement un matériau composite obtenu par un procédé de fabrication comme défini selon l'invention décrite ci-haut et plus particulièrement en utilisant au moins une composition précurseur telle que définie ci-haut pour l'étape de d'imprégnation i) et pour l'étape de polymérisation ii). Plus particulièrement, ce matériau
20 composite peut être une pièce composite moulée. Selon un cas préféré de ce matériau composite, ledit prépolymère est à base d'acide carboxylique undécanoïque bioressourcé ou à base de PA 10.10 obtenu à partir d'acide sébacique et de décane-1,10 diamine, tous deux étant bioressourcés et ledit assemblage (de renfort) est à base de fibres de lin et plus préférentiellement ledit matériau comprend plus de 50%, de
25 préférence plus de 85% et plus préférentiellement plus de 98% en poids de matières premières de source (origine) naturelle renouvelables.

Les exemples suivants sont présentés dans la partie expérimentale qui suit pour illustrer la présente invention et ses performances et ne limitent en rien sa couverture.

30 Partie expérimentale

1) Préparation des prépolymères P(X)_n utilisés pour le matériau composite

1.1) Prépolymère 1 : polyamide (PA) diacide amorphe 10.I/6.I

Dans un réacteur autoclave d'une capacité de 2 litres, on introduit successivement
35 les matières et quantités suivantes :

- 1,6 hexanediamine (HMDA) 77,03 g

-	1,10 décanediamine	270,19 g
-	Acide isophtalique	493,53 g
-	Rhodorsil® RG22	0,43 g
-	NaH ₂ PO ₂ 60% dans l'eau	3,43 g
5 -	eau	285,0 g

Le Rhodorsil® RG22, un antimousse, est commercialisé par la Société Bluestar Silicones.

Après fermeture du réacteur, l'atmosphère est purgée de son oxygène par de l'azote. Le réacteur est ensuite mis en chauffe pour atteindre 250°C matière, la pression dans le réacteur atteignant 32 bars. L'eau est progressivement éliminée du réacteur par détente en 1 heure jusqu'à pression atmosphérique en maintenant une température matière d'environ 240°C. Le réacteur arrivé à pression atmosphérique est ensuite mis sous balayage d'azote de 25 l/h pendant 15 minutes. Le contenu du réacteur est ensuite vidangé et refroidi dans l'eau. Après essorage, broyage grossier et séchage, on recueille 757,1 g de prépolymère.

D'après le bilan matière et de fonctionnalité, la fonctionnalité n_{calc} du prépolymère d'après la formule décrite plus haut (page 9) est égale à 2.

1.2) Prépolymère 2 : polyamide diacide semi-cristallin 11/6.T/10.T

Dans un réacteur autoclave d'une capacité de 2 litres, on introduit successivement :

-	acide amino11 undécanoïque	75,60 g
-	1,6 hexanediamine (HMDA)	65,56 g
-	1,10 décanediamine	244,24 g
25 -	Acide téréphtalique	370,93 g
-	Rhodorsil® RG22	0,33 g
-	NaH ₂ PO ₂ 60% dans l'eau	2,84 g
-	eau	133 g

Après fermeture du réacteur, l'atmosphère est purgée de son oxygène par de l'azote. Le réacteur est ensuite mis en chauffe pour atteindre 235°C matière, la pression dans le réacteur atteignant 25 bars. Après 1 heure de maintien dans ces conditions, l'eau est progressivement éliminée du réacteur par détente en maintenant 25 bars et en augmentant la température matière jusqu'à 265°C. La pression est ensuite abaissée jusqu'à pression atmosphérique en 2 heures 30 par détente en augmentant progressivement la température matière jusqu'à 285°C. Le réacteur arrivé à pression atmosphérique est ensuite mis sous balayage d'azote de 25 l/h pendant 10 minutes. Le

contenu du réacteur est ensuite vidangé, refroidi sur une bande métallique, broyé grossièrement et séché, on recueille 642,2 g de prépolymère.

1.3) Prépolymère 3 : polyamide (PA) diacide amorphe 10.I/6.I de Mn 2101

5 Dans un réacteur autoclave d'une capacité de 2 litres, on introduit successivement les matières et quantités suivantes :

- 1,6 hexanediamine (HMDA) 72,27 g
- 1,10 décanediamine 251,71 g
- Acide isophtalique 396,33 g
- 10 - Rhodorsil® RG22 0,33 g
- NaH₂PO₂ 60% dans l'eau 2,67 g
- eau 333,0 g

Après fermeture du réacteur, l'atmosphère est purgée de son oxygène par de l'azote. Le réacteur est ensuite mis en chauffe pour atteindre 230°C matière, la pression dans le réacteur atteignant 28 bars. L'eau est progressivement éliminée du réacteur par détente en 1 heure 30 jusqu'à pression atmosphérique en maintenant une température matière d'environ 230°C. Le réacteur arrivé à pression atmosphérique est ensuite mis sous balayage d'azote de 25 l/h pendant 15 minutes. Le contenu du réacteur est ensuite vidangé et refroidi dans l'eau. Après essorage, broyage grossier et séchage, on recueille 20 635 g de prépolymère 3.

D'après le bilan matière et de fonctionnalité, la fonctionnalité n_{calc} du prépolymère d'après la formule décrite plus haut (page 9) est de 2.

Tableau 1 : Caractéristiques des prépolymères P(X)_n préparés

25

N° prépo	Structure Prépo	X	Tg (°C)	Tf (°C)	Tc (°C)	NH ₂ (meq /g)	COO H (meq /g)	n calc	Mn calc	Viscosité à l'état fondu à 100 s ⁻¹ (Pa.s)	T° viscosité à l'état fondu (°C)
1	10I/6I	carboxy	88	-	-	0	1,931	2	1035	3,1	200
2	11/6T/10T	carboxy	94	261	227	0	0,78	2	2564	1	300
3	10I/6I	carboxy	95	-	-	0	0,952	2	2101	3 20	250 200

2) Préparation du matériau composite

2.1) Équipement utilisé et conditions générales pour la mise en œuvre du matériau composite

Un procédé RTM (Réaction transfert moulage) est utilisé pour la préparation dudit composite.

L'équipement pour ledit procédé RTM comprend 2 chambres séparées chauffantes permettant de fondre séparément le prépolymère et l'allongeur de chaîne.

Deux pistons (un par chambre), fonctionnant sous 1 à 10 bars, permettent d'envoyer les 2 composants fondus dans un mélangeur statique puis d'injecter le mélange réactif dans un moule en acier contenant un renfort fibreux.

Le temps de séjour dans le mélangeur est court (inférieur à 10 s) et permet d'éviter tout allongement de chaîne significatif. Ainsi, la viscosité du mélange peut être considérée comme identique à celle du prépolymère seul à la température d'injection.

L'objet des présents essais est d'illustrer la faisabilité d'un composite à base de fibre de lin par RTM, avec un prépolymère PA amorphe de haute Tg (prépolymère 1) et un allongeur de chaîne comme décrit ci-haut selon l'invention. L'utilisation d'un prépolymère semi-cristallin de haute Tg (prépolymère 2), impose de travailler à haute température (280°C) à cause de son haut point de fusion (265°C) et cela conduit à une dégradation des fibres de lin (voir ci-dessous). L'utilisation d'un PA aliphatique polymère, de bas point de fusion (PA11) correspondant à un polymère final de Mn élevée (et non prépolymère de faible masse) ne donne pas non plus des bons résultats à cause de la mauvaise imprégnation par le fait de l'état trop visqueux (viscosité élevée) dudit polymère.

Le renfort fibreux de lin utilisé est un tissu équilibré (0°, 90°) de fibres de lin Nattex fourni par Dehondt (à 800 g/m²). Quatre couches empilées de ce renfort fibreux ont été déposées dans le moule avant injection pour fabriquer une plaque de forme cylindrique (disque) de composite. Le taux de fibres dans la plaque composite est de 60% en vol.

Le rapport molaire entre fonctions réactives X du prépolymère P(X)_n et Y de l'allongeur de chaîne Y-A-Y est de : 1/1 (stœchiométrie).

Le moule de forme cylindrique est en acier d'un diamètre de 70 mm et d'une hauteur de 4 mm.

Les performances mécaniques en flexion 3 points sont mesurées selon la méthode ISO 14125.

2.2) Exemples de préparation du composite

2.2.1) Exemple 1 (contre exemple) : Utilisation du polymère PA11 (non prépolymère)

On injecte à la température de 200°C un PA11 poudre T Nat 2P (Arkema), de viscosité 500 Pa.s., le moule étant préchauffé à 200°C avant le remplissage. Seule l'une des 2 chambres de l'équipement est utilisée (car absence d'allongeur de chaîne).

- Résultat : Pas d'imprégnation correcte des fibres, avec la résine (polymère) recouvrant des paquets de fibres et des zones significatives de fibres sèches demeurent après l'injection. Le résultat d'imprégnation est jugé mauvais et non satisfaisant.

FLEXION 3 points			DSC	
E (GPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)	Tg Polymère (°C)	Tg plaque composite (°C)
5	15	0,3	50	50

2.2.2) Exemple 2 (invention) : utilisation du prépolymère 1 (de type 10I/6I)

- Dans l'une des chambres, on fond le prépolymère 1 (de type 10I/6I), de masse moléculaire 1035 g/mol, présentant une Tg de 88°C avant l'allongement de chaîne. Ce prépolymère est fonctionnalisé diacide. Dans l'autre chambre, on fond du PBO (bisoxazoline) Allinco 1-3 commercialisé par la société DSM, qui est un allongeur de chaîne portant 2 fonctions oxazolines.

- Le mélange réactif est ensuite injecté à 200°C dans un moule préchauffé à 200°C en moins de 30 s. La viscosité à l'état fondu du mélange est identique à celle du prépolymère 1, soit 3,1 Pa.s.

Résultats : L'imprégnation est excellente. Les propriétés mécaniques et la température de transition vitreuse (Tg) sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

20

Tableau 2 : Propriétés mécaniques et mesure et Tg du composite avec prépolymère 1 de type 10I/6I

FLEXION 3 points			DSC	
E (GPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)	Tg Prépolymère (°C)	Tg plaque composite (°C)
16	250	2,1	98	112

2.2.3) Exemple 3 (contre exemple) : utilisation du prépolymère 2 (semi-cristallin de type 11/10T/6T)

Dans l'une des chambres, on fond le prépolymère 2 semi-cristallin, de type 11/10T/6T, de masse moléculaire 2564 g/mol, ayant une Tg de 94°C avant l'allongement de chaîne. Ce prépolymère 2 est fonctionnalisé diacide. Dans l'autre chambre, on fond du PBO (bisoxazoline) Allinco 1-3 commercialisé par la société DSM, qui est un allongeur de chaîne portant 2 fonctions oxazolines.

Le mélange réactif est ensuite injecté à 280°C dans le moule préchauffé à 280°C en moins de 10 s. La viscosité en fondu du mélange est identique à celle du prépolymère 2, soit 1 Pa.s.

Résultats : L'imprégnation est bonne mais le composite présente une couleur brun foncé, attestant d'une forte dégradation des fibres de lin. De ce fait, les propriétés mécaniques ne sont pas mesurables.

2.2.4) Exemple 4 (contre exemple) : utilisation du prépolymère 3 avec même allongeur que dans exemples précédents

Les mêmes conditions sont utilisées, sauf que la température d'injection et du moule est de 250°C avec une durée d'injection inférieure à 30 s. La viscosité du mélange est identique à celle du prépolymère 3, restant à 1 Pa.s à 250°C à la sortie du mélangeur.

On note qu'à 250°C, le composite devient très rapidement brun foncé, significatif d'une dégradation importante des fibres de lin.

Résultats : voir tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Performances mécaniques en flexion 3 points et Tg avec composite à base du prépolymère 3

FLEXION 3 points			DSC	
E (GPa)	σ rupture (MPa)	ε rupture (%)	Tg Prépolymère (°C)	Tg plaque composite (°C)
14	119	0,85	95	110

Méthodes de mesure utilisées

La viscosité à l'état fondu du prépolymère ou de la composition précurseur est mesurée suivant le manuel de référence du constructeur de l'appareil de mesure utilisé,

qui est un rhéomètre Physica MCR301, sous balayage d'azote à la température donnée sous cisaillement de 100 s^{-1} , entre deux plans parallèles de diamètre de 50 mm.

La M_n et n_{calc} du prépolymère et M_n du polymère thermoplastique sont déterminées comme décrit page 9 de la description.

- 5 La température de transition vitreuse est mesurée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC), après un 2^{ème} passage en chauffe, suivant la norme ISO 11357-2. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

- 10 Les températures de fusion T_f et de cristallisation T_c sont mesurées par DSC, après une 1^{ère} chauffe, selon ISO 11357-3. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les propriétés mécaniques en Flexion 3 points sont mesurées selon norme ISO 14125.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite, caractérisé en ce qu'il comporte un assemblage fibreux d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles, imprégné d'au
5 moins un polymère thermoplastique amorphe ou semi-cristallin et que ledit procédé comprend :
 - i) une étape d'imprégnation dudit assemblage par une composition précurseur à l'état fondu et comprenant :
 - a) au moins un prépolymère P(X)_n dudit polymère thermoplastique comprenant
10 une chaîne moléculaire P possédant à ses extrémités n fonctions réactives X, avec n allant de 1 à 3, en particulier n étant 1 ou 2, de préférence 2
 - b) au moins un allongeur de chaîne Y-A-Y comprenant des fonctions Y réactives avec l'une au moins desdites fonctions X
 - ii) une étape de polymérisation par (poly)addition en masse à l'état fondu dudit
15 prépolymère avec ledit allongeur de chaîneet en ce que :
 - ledit polymère thermoplastique de la matrice thermoplastique est le produit de ladite polymérisation par polyaddition en masse de ladite composition précurseur et
 - 20 - lesdites étapes d'imprégnation i) et de polymérisation ii) ont lieu à une température inférieure à 250°C, en particulier inférieure à 245°C, de préférence inférieure à 230°C, de préférence particulière inférieure à 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement ne dépassant pas 190°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape
25 supplémentaire iii) qui comprend la mise en œuvre et la mise en forme finale dudit matériau composite.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite composition précurseur a une température de fusion (si prépolymère semi-cristallin) ou de ramollissement (si prépolymère amorphe) inférieure à 220°C et de préférence inférieure à
30 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement inférieure à 190°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite composition précurseur en plus dudit prépolymère a) et dudit allongeur b) comprend c) au moins une charge conductrice de l'électricité et éventuellement de la chaleur et/ou d) au
35 moins un additif absorbant un rayonnement laser, comme UV ou IR et que ledit procédé comprend une étape de chauffage par micro-ondes ou par induction dans le cas de

présence de c) et/ou par rayonnement laser dans le cas de présence de d), de préférence ladite étape de chauffage concernant ladite composition précurseur et/ou le préimprégné qui résulte de ladite imprégnation i) et/ou ladite mise en forme finale dudit matériau composite lors de ladite étape de mise en œuvre iii).

5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit prépolymère $P(X)_n$ a une structure aliphatique et que ledit polymère thermoplastique est semi-cristallin, de préférence polyamide semi-cristallin.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit prépolymère $P(X)_n$ a une structure semi-cycloaliphatique et/ou semi-aromatique et/ou
10 semi-arylaliphatique et ledit polymère thermoplastique est amorphe, de préférence polyamide amorphe.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que $n = 2$ et en ce que lesdites fonctions Y réagissent avec les deux fonctions X.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite étape
15 d'imprégnation est réalisée à une température telle que la viscosité de ladite composition précurseur à l'état fondu ne dépasse pas lors de l'imprégnation 100 Pa.s, de préférence ne dépasse pas 50 Pa.s. et plus préférentiellement ne dépasse pas 10 Pa.s.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation ii) est réalisée à une température allant de 120°C à moins de
20 230°C, de préférence de 150°C à moins de 210°C, plus préférentiellement de 150°C à moins de 200°C et encore plus préférentiellement de 150°C à 190°C.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit polymère thermoplastique est choisi parmi : au moins un polyamide ou au moins un copolymère dudit polyamide, y compris polyamide-polyéther ou au moins un de leurs
25 mélanges et de préférence parmi au moins un polyamide.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit prépolymère $P(X)_n$ a une masse moléculaire moyenne en nombre M_n allant de 500 à 10000, de préférence de 1000 à 10000, plus préférentiellement de 1000 à 6000 et encore plus préférentiellement de 1000 à 2500 g.mol^{-1} .

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 8 à 11, caractérisé en ce que ledit prépolymère $P(X)_n$ correspond à :

- $n =$ de 1 à 3, en particulier $n = 1$ ou 2, de préférence 2
- X est une fonction réactive parmi : -OH, -NH₂ ou -(C=O)OH, de préférence -(C=O)OH (ou CO₂H) ou -NH₂
- 35 ▪ P est une chaîne hydrocarbonée pouvant être aliphatique ou semi-cycloaliphatique ou semi-aromatique ou semi-arylaliphatique.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que :
- lorsque X est NH_2 ou OH :
 - o soit l'allongeur de chaîne Y-A-Y correspond à :
 - Y choisi parmi les groupements : maléimide, sous condition que si X = amine, celle-ci est secondaire, isocyanate éventuellement bloqué, oxazinone ou oxazolinone, de préférence oxazinone ou oxazolinone et
 - A est un espaceur carboné (ou radical carboné) portant les fonctions ou groupements réactifs Y, A étant choisi parmi :
 - une liaison covalente entre deux fonctions (groupements) Y dans le cas où Y = oxazinone, oxazolinone ou
 - une chaîne hydrocarbonée ayant un poids moléculaire de 14 à 200 g.mol^{-1}
 - o soit l'allongeur de chaîne Y-A-Y correspond à Y étant un groupement caprolactame et à A pouvant être un radical carbonyle tel que le carbonyle biscaprolactame ou A pouvant être le téréphtaloyle ou l'isophtaloyle
 - o soit ledit allongeur de chaîne Y-A-Y correspond à Y étant un groupement d'anhydride cyclique et ledit allongeur est alors choisi parmi : un dianhydride carboxylique aromatique et/ou cycloaliphatique, de préférence aromatique
 - et lorsque X est $-(\text{C}=\text{O})\text{OH}$ (ou $-\text{CO}_2\text{H}$) :
 - o l'allongeur de chaîne Y-A-Y correspond à :
 - Y choisi parmi les groupements : oxazoline, oxazine, imidazoline ou aziridine, comme le 1, 1'-isophtaloyl-bis (2-méthyl aziridine) ou l'aziridine équivalente avec téréphtaloyle à la place d'isophtaloyle et à
 - A étant un espaceur radical carboné tel que défini ci-dessus.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit prépolymère est un prépolymère de polyamide qui est le produit de :
- la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée et/ou cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique linéaire ou ramifié et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, avec présence éventuelle d'au moins un composé choisi parmi : un lactame ou un acide aminocarboxylique.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ledit polymère thermoplastique est un polyamide aliphatique amorphe et/ou semi-cristallin et/ou un polyamide amorphe semi-cycloaliphatique et/ou amorphe semi-aromatique et/ou amorphe semi-arylaliphatique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit polyamide est un polyamide aliphatique bioressourcé et de préférence parmi : 11, 10.10, 10.12, 12.10, 6.10 ou un copolymère binaire basé majoritairement en moles sur ces polyamides, avec comme unités minoritaires choisies parmi : 6, 11, 12, 6.6, 6.10, 6.12, 6.14, 10.6, 10.10, 10.12, 10.14, 12.10, 12.12, 12.14 avec dans ces unités minoritaires, la diamine pouvant être remplacée totalement ou partiellement par des diamines cycloaliphatiques telles que BMACM, PACM ou IPDA ainsi que par des diamines arylaliphatiques telles que m- et p-xylylène diamines ou avec dans ces unités minoritaires, le diacide aliphatique pouvant être remplacé totalement ou partiellement par des diacides aromatiques tels qu'isophtalique, téréphtalique et/ou naphtalène dicarboxylique ainsi que par des diacides cyclo-aliphatiques tels que les acides 1,3- et/ou 1,4- cyclohexane dicarboxyliques.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit polyamide est semi-aromatique amorphe et correspond aux formules suivantes :

- 6.I, 8.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 6.I/9.I, 9.I/10.I, 9.I/11.I, 9.I/12.I, 9/6.I, 10/6.I, 11/6.I, 12/6.I, 10/9.I, 10/10.I, 10/11.I, 10/12.I, 11/9.I, 11/10.I, 11/11.I, 11/12.I, 12/9.I, 12/10.I, 12/11.I, 12/12.I, 6.10/6.I, 6.12/6.I, 9.10/6.I, 9.12/6.I, 10.10/6.I, 10.12/6.I, 6.10/9.I, 6.12/9.I, 10.10/9.I, 10.12/9.I, 6.10/10.I, 6.12/10.I, 9.10/10.I, 9.12/10.I, 10.10/10.I, 10.12/10.I, 6.10/12.I, 6.12/12.I, 9.10/12.I, 9.12/12.I, 10.10/12.I, 11/6.I/9.I, 11/6.I/10.I, 11/6.I/11.I, 11/6.I/12.I, 11/9.I/10.I, 11/9.I/11.I, 11/9.I/12.I, 11/10.I/11.I, 11/10.I/12.I, 11/11.I/12.I, 6.I/10.I, 6.I/11.I, 6.I/12.I, 10.I/11.I, 10.I/12.I, 11.I/12.I, 12/6.I/10.I, 12/6.I/11.I, 12/6.I/12.I, 12/9.I/10.I, 12/9.I/11.I, 12/9.I/12.I, 12/10.I/11.I, 12/10.I/12.I, 12/11.I/12.I, 12/11.I/12.I,
- polyamides terpolymères précédents avec 12/ remplacé par 9/, 10/, 6.10/, 6.12/, 10.6/, 10.10/, 10.12/, 9.10/ et 9.12/,
- tous les polyamides cités ci-haut, où l'isophtalique (I) est remplacé partiellement jusqu'à 40% mol par téréphtalique (T), le naphtalène 2,6 dicarboxylique et/ou par le 1,3- ou le 1,4- CHDA (acide 1,3- ou 1,4-cyclohexane dicarboxylique), avec tout ou partie des diamines aliphatiques linéaires pouvant être remplacées par des diamines aliphatiques ramifiées, de préférence parmi triméthyl hexaméthylènediamine (TMD), méthyl pentaméthylènediamine (MPMD), méthyloctaméthylènediamine (MOMD) ou par des diamines cycloaliphatiques, de préférence parmi BMACM, BACM et/ou IPDA ou des diamines arylaliphatiques, de préférence m- ou p-xylylène diamines
- tous les polyamides cités ci-haut où l'isophtalique (I) est remplacé partiellement ou totalement par un diacide aliphatique linéaire ou ramifié en C₆ à C₁₈ et en même

temps avec remplacement total ou partiel de la diamine aliphatique par une diamine cycloaliphatique parmi BMACM, BACM et/ou IPDA.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit polyamide est aliphatique semi-cristallin et correspond aux formules suivantes :

- 5 - 6, 11, 12, 6.10, 6.12, 6.14, 10.10, 10.12, 10.14, 12.10, 12.12, 12.14 et des systèmes binaires associant ces homopolymères avec un ou plusieurs composants de PA (polyamides) aliphatiques en proportion molaire minoritaire tels que : 6, 11, 12, 6.6, 6.10, 6.12, 6.14, 10.6, 10.10, 10.12, 10.14, 12.10, 12.12, 12.14 avec dans ces unités minoritaires, la diamine pouvant être remplacée
10 totalement ou partiellement par des diamines cycloaliphatiques telles que BMACM, PACM ou IPDA ainsi que par des diamines arylaliphatiques telles que m- et p-xylylène diamines ou dans ces unités minoritaires, le diacide aliphatique pouvant être remplacé totalement ou partiellement par des diacides aromatiques tels qu'isophtalique, téréphtalique et/ou naphthalène dicarboxylique ainsi que par
15 des diacides cyclo-aliphatiques tels que les acides 1,3- et/ou 1,4- cyclohexane dicarboxyliques.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit prépolymère est à base d'acide carboxylique undécanoïque bioressourcé ou à base de PA 10.10 dérivé d'acide sébacique et de décane-1,10 diamine, tous ces deux
20 composants étant bioressourcés.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que lesdites fibres de renfort naturelles sont de fibres longues choisies parmi les fibres de : lin, chanvre, sisal, kenaf, abaca, jute, ramie, bois, bambou, noix de coco, ricin, bagasse de canne à sucre, fibre de vers à soie attacus atlas, fibre d'araignée argiope ou un mélange
25 d'au moins deux de ces fibres, de préférence fibres de lin, jute, bambou et plus préférentiellement les fibres de lin.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que lesdites fibres longues sont continues, sous forme d'assemblages comme les tissus, les non tissés ou les renforts fibreux unidirectionnels, les nappes ou les bandes ou les tresses ou
30 elles sont des fibres coupées comme dans les non tissées (mats de fibres) ou feutres.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que ladite étape d'imprégnation i) est mise en œuvre sous une pression allant de 1 bar à 30 bars, de préférence de 1 bar à 10 bars.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que
35 la polymérisation de l'étape ii) est optionnellement complétée après l'étape de mise en œuvre iii), lors d'une étape finale séparée de recuit dudit matériau composite final.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, dans lequel ladite étape d'imprégnation i) est réalisée dans le moule de mise en œuvre finale dudit composite.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit assemblage des fibres est une préforme desdites fibres prédisposée dans ledit moule.

5 26. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que ladite étape i) d'imprégnation à l'état fondu est réalisée à l'extérieur du moule de mise en œuvre finale dudit composite et qu'elle comprend une étape préalable de saupoudrage ou une étape de revêtement en lit fluidisé dudit assemblage de fibres par ladite composition précurseur à l'état de poudre solide, suivie par une étape de chauffage et de fusion de ladite poudre, 10 en particulier par micro-ondes ou par induction dans le cas d'une composition précurseur telle que définie dans le procédé selon la revendication 4 et éventuellement, d'une étape de calandrage permettant ainsi l'obtention d'un matériau fibreux préimprégné comme produit intermédiaire avant l'étape de polymérisation ii) et de mise en œuvre finale iii), en particulier cette dernière étape iii) pouvant également comprendre dans le cas où ladite 15 composition précurseur est telle que définie dans le procédé selon la revendication 4, une étape de chauffage par micro-ondes ou par induction, dudit préimprégné et/ou dudit matériau composite lors de cette étape iii) de mise en œuvre.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que les étapes de polymérisation ii) et de mise en œuvre iii) sont réalisées en utilisant ledit matériau fibreux 20 préimprégné comme matériau de départ.

28. Procédé selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que ladite étape de mise en œuvre iii) est réalisée en moule fermé avec moulage par transfert de résine (RTM), moulage structuré par injection et réaction (S-RIM) ou moulage par infusion.

29. Procédé selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que ladite étape de 25 mise en œuvre iii) est réalisée en moule ouvert par pultrusion à travers une filière chauffante, avec éventuelle transformation supplémentaire des produits obtenus, en particulier de rubans UD superposés selon la technique AFP (placement des fibres automatique) ou par thermocompression.

30. Procédé selon la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que l'étape de mise en 30 œuvre iii) est réalisée par thermocompression ou par lamination d'au moins un matériau fibreux préimprégné résultant de ladite étape d'imprégnation i) éventuellement complétée par une mise en forme finale par thermoformage ou estampage.

31. Procédé selon l'une des revendications 1 à 30, caractérisé en ce que ledit 35 matériau composite est une pièce mécanique ou de structure ou semi-structurale, dans le domaine des pièces intérieures d'avion, de transport automobile ou ferroviaire, de l'éolien, de l'hydraulien, du bâtiment, de panneaux, du sport, du nautisme et des loisirs.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de chauffage par rayonnement, en particulier par rayonnement laser, avec ladite composition précurseur de départ comprenant des additifs spécifiques qui absorbent à la longueur d'onde dudit rayonnement, en particulier laser, plus
5 particulièrement laser UV ou IR.

33. Composition précurseur réactive pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend : a) au moins un prépolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et b) au
10 moins un allongeur de chaîne tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, conduisant audit polymère thermoplastique par réaction de polyaddition en masse, avec la température de fusion ou de ramollissement de ladite composition étant inférieure à 220°C, de préférence inférieure à 210°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C et encore plus préférentiellement inférieure à 190°C.

34. Composition précurseur selon la revendication 33, caractérisée en ce qu'elle
15 comprend en plus au moins un additif spécifique qui absorbe à la longueur d'onde d'un rayonnement, en particulier laser, plus particulièrement laser UV ou IR ou au moins une charge conductrice de l'électricité et éventuellement de la chaleur, de préférence des nanotubes ou des nanofibrilles de carbone.

35. Matériau fibreux préimprégné, caractérisé en ce qu'il résulte de l'imprégnation à
20 l'état fondu d'un assemblage d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles, par au moins une composition précurseur telle que définie selon la revendication 33 ou 34.

36. Utilisation d'une composition précurseur telle que définie selon la revendication 33 ou 34, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une utilisation pour l'imprégnation d'un assemblage fibreux d'une ou plusieurs fibres de renfort naturelles ou pour la fabrication d'un matériau
25 fibreux préimprégné tel que défini selon la revendication 35 ou pour la fabrication d'un matériau composite, de préférence d'une pièce composite moulée plus préférentiellement comme pièce de structure ou semi-structurale dans le domaine aéronautique, automobile, ferroviaire, naval, bâtiment, sport, loisirs, hydraulien et éolien.

37. Matériau composite, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé de
30 fabrication tel que défini selon l'une des revendications 1 à 32 et plus particulièrement en utilisant au moins une composition précurseur telle que définie selon la revendication 33 ou 34 pour l'étape de d'imprégnation i) et pour l'étape de polymérisation ii).

38. Matériau composite tel que défini selon la revendication 37, caractérisé en ce que le prépolymère de ladite composition précurseur est à base d'acide carboxylique
35 undécanoïque bioressourcé ou à base de PA 10.10 tel qu'obtenu à partir d'acide sébacique et de décane-1,10 diamine, tous deux étant bioressourcés, que ledit

assemblage est à base de fibres de lin et plus particulièrement qu'il comprend plus de 50%, de préférence plus de 85% et plus préférentiellement plus de 98% en poids de matières premières de source naturelle renouvelables.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J5/24 B29B15/12 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J B29B		
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 7 084 213 B2 (MCGRAIL PATRICK TERENCE [GB] ET AL) 1 August 2006 (2006-08-01) column 2, lines 17-32 column 3, lines 7-27 column 4, lines 11-19 column 5, lines 21-28,43-50 column 6, lines 9-18; examples -----	1,33, 35-37
X	FR 2 579 133 A1 (ATOCHEM [FR]) 26 September 1986 (1986-09-26) example 2 -----	33,37,38
A	FR 2 603 891 A1 (ATOCHEM [FR]) 18 March 1988 (1988-03-18) cited in the application page 2; claims; examples ----- -/-	1-38
☒ 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 2 September 2013	Date of mailing of the international search report 12/09/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Masson, Patrick	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051220

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/014198 A1 (EMS CHEMIE AG [CH]; KUPFERSCHMID FRITZ [CH]; MASKUS PETER [CH]; KRUSE) 20 February 2003 (2003-02-20) pages 2,3,5; claims; examples -----	35,36
X	EP 0 581 642 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR]) 2 February 1994 (1994-02-02) cited in the application examples -----	33,34
X	FR 2 694 008 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR]) 28 January 1994 (1994-01-28) cited in the application examples -----	33,34
X	EP 0 174 225 A1 (ATOCHEM [FR] ATOCHEM ELF SA [FR]) 12 March 1986 (1986-03-12) examples 29-31 -----	33,37,38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7084213	B2	01-08-2006	AT 316109 T 15-02-2006
		AU 7996301 A 04-03-2002	
		AU 2001279963 B2 27-04-2006	
		BR 0113433 A 15-07-2003	
		CA 2420341 A1 28-02-2002	
		CN 1468276 A 14-01-2004	
		DE 60116777 T2 10-08-2006	
		DK 1311570 T3 06-03-2006	
		EP 1311570 A2 21-05-2003	
		ES 2257426 T3 01-08-2006	
		IL 154399 A 08-03-2007	
		JP 5081364 B2 28-11-2012	
		JP 2004506789 A 04-03-2004	
		MX PA03001411 A 29-08-2003	
		NO 20030758 A 08-04-2003	
		RU 2278126 C2 20-06-2006	
		US 2004044141 A1 04-03-2004	
		WO 0216456 A2 28-02-2002	
		ZA 200300760 A 28-04-2004	
FR 2579133	A1	26-09-1986	CN 86102870 A 24-09-1986
		DE 3680707 D1 12-09-1991	
		DK 134386 A 26-09-1986	
		EP 0201367 A1 12-11-1986	
		ES 8800863 A1 16-02-1988	
		FI 861195 A 26-09-1986	
		FR 2579133 A1 26-09-1986	
		JP H0371457 B2 13-11-1991	
		JP S61236832 A 22-10-1986	
		PT 82256 A 01-04-1986	
		US 5047263 A 10-09-1991	
		US 5187018 A 16-02-1993	
FR 2603891	A1	18-03-1988	CA 1323161 C 19-10-1993
		CN 87106424 A 30-03-1988	
		DE 3766678 D1 24-01-1991	
		DK 485187 A 18-03-1988	
		EP 0261020 A1 23-03-1988	
		ES 2005311 A6 01-03-1989	
		FI 874046 A 18-03-1988	
		FR 2603891 A1 18-03-1988	
		JP S6382731 A 13-04-1988	
		JP H07115413 B2 13-12-1995	
		PT 85731 A 01-10-1987	
		US 4927583 A 22-05-1990	
WO 03014198	A1	20-02-2003	NONE
EP 0581642	A1	02-02-1994	AT 154371 T 15-06-1997
		CA 2101215 A1 25-01-1994	
		DE 69311458 D1 17-07-1997	
		DE 69311458 T2 13-11-1997	
		DK 0581642 T3 18-08-1997	
		EP 0581642 A1 02-02-1994	
		ES 2105159 T3 16-10-1997	
		FR 2694009 A1 28-01-1994	
		GR 3024163 T3 31-10-1997	
		JP 2671269 B2 29-10-1997	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP H06211986 A	02-08-1994
FR 2694008	A1 28-01-1994	AT 154370 T	15-06-1997
		CA 2101213 A1	25-01-1994
		DE 69311457 D1	17-07-1997
		DE 69311457 T2	22-01-1998
		DK 0581641 T3	18-08-1997
		EP 0581641 A1	02-02-1994
		ES 2105158 T3	16-10-1997
		FR 2694008 A1	28-01-1994
		GR 3024229 T3	31-10-1997
		JP H06184304 A	05-07-1994
		US 5665855 A	09-09-1997
EP 0174225	A1 12-03-1986	AU 584349 B2	25-05-1989
		AU 4663885 A	06-03-1986
		CA 1259742 A1	19-09-1989
		DE 3568342 D1	30-03-1989
		DK 386685 A	28-02-1986
		EP 0174225 A1	12-03-1986
		ES 8900124 A1	16-03-1989
		FR 2569413 A1	28-02-1986
		JP S6164718 A	03-04-1986
		JP S6350362 B2	07-10-1988
		US 4673723 A	16-06-1987
		US 4820367 A	11-04-1989
		ZA 8506192 A	30-04-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051220

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J5/24 B29B15/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J B29B		
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 7 084 213 B2 (MCGRAIL PATRICK TERENCE [GB] ET AL) 1 août 2006 (2006-08-01) colonne 2, ligne 17-32 colonne 3, ligne 7-27 colonne 4, ligne 11-19 colonne 5, ligne 21-28,43-50 colonne 6, ligne 9-18; exemples -----	1,33, 35-37
X	FR 2 579 133 A1 (ATOCHEM [FR]) 26 septembre 1986 (1986-09-26) exemple 2 -----	33,37,38
A	FR 2 603 891 A1 (ATOCHEM [FR]) 18 mars 1988 (1988-03-18) cité dans la demande page 2; revendications; exemples ----- -/-	1-38
☒ 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 2 septembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/09/2013
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 Masson, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051220

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	WO 03/014198 A1 (EMS CHEMIE AG [CH]; KUPFERSCHMID FRITZ [CH]; MASKUS PETER [CH]; KRUSE) 20 février 2003 (2003-02-20) pages 2,3,5; revendications; exemples -----	35,36
X	EP 0 581 642 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR]) 2 février 1994 (1994-02-02) cité dans la demande exemples -----	33,34
X	FR 2 694 008 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR]) 28 janvier 1994 (1994-01-28) cité dans la demande exemples -----	33,34
X	EP 0 174 225 A1 (ATOCHEM [FR] ATOCHEM ELF SA [FR]) 12 mars 1986 (1986-03-12) exemples 29-31 -----	33,37,38

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051220

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 7084213	B2	01-08-2006	AT 316109 T	15-02-2006
			AU 7996301 A	04-03-2002
			AU 2001279963 B2	27-04-2006
			BR 0113433 A	15-07-2003
			CA 2420341 A1	28-02-2002
			CN 1468276 A	14-01-2004
			DE 60116777 T2	10-08-2006
			DK 1311570 T3	06-03-2006
			EP 1311570 A2	21-05-2003
			ES 2257426 T3	01-08-2006
			IL 154399 A	08-03-2007
			JP 5081364 B2	28-11-2012
			JP 2004506789 A	04-03-2004
			MX PA03001411 A	29-08-2003
			NO 20030758 A	08-04-2003
			RU 2278126 C2	20-06-2006
			US 2004044141 A1	04-03-2004
			WO 0216456 A2	28-02-2002
			ZA 200300760 A	28-04-2004
FR 2579133	A1	26-09-1986	CN 86102870 A	24-09-1986
			DE 3680707 D1	12-09-1991
			DK 134386 A	26-09-1986
			EP 0201367 A1	12-11-1986
			ES 8800863 A1	16-02-1988
			FI 861195 A	26-09-1986
			FR 2579133 A1	26-09-1986
			JP H0371457 B2	13-11-1991
			JP S61236832 A	22-10-1986
			PT 82256 A	01-04-1986
			US 5047263 A	10-09-1991
			US 5187018 A	16-02-1993
FR 2603891	A1	18-03-1988	CA 1323161 C	19-10-1993
			CN 87106424 A	30-03-1988
			DE 3766678 D1	24-01-1991
			DK 485187 A	18-03-1988
			EP 0261020 A1	23-03-1988
			ES 2005311 A6	01-03-1989
			FI 874046 A	18-03-1988
			FR 2603891 A1	18-03-1988
			JP S6382731 A	13-04-1988
			JP H07115413 B2	13-12-1995
			PT 85731 A	01-10-1987
			US 4927583 A	22-05-1990
WO 03014198	A1	20-02-2003	AUCUN	
EP 0581642	A1	02-02-1994	AT 154371 T	15-06-1997
			CA 2101215 A1	25-01-1994
			DE 69311458 D1	17-07-1997
			DE 69311458 T2	13-11-1997
			DK 0581642 T3	18-08-1997
			EP 0581642 A1	02-02-1994
			ES 2105159 T3	16-10-1997
			FR 2694009 A1	28-01-1994
			GR 3024163 T3	31-10-1997
			JP 2671269 B2	29-10-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051220

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
			JP H06211986 A	02-08-1994
FR 2694008	A1	28-01-1994	AT 154370 T	15-06-1997
			CA 2101213 A1	25-01-1994
			DE 69311457 D1	17-07-1997
			DE 69311457 T2	22-01-1998
			DK 0581641 T3	18-08-1997
			EP 0581641 A1	02-02-1994
			ES 2105158 T3	16-10-1997
			FR 2694008 A1	28-01-1994
			GR 3024229 T3	31-10-1997
			JP H06184304 A	05-07-1994
			US 5665855 A	09-09-1997
EP 0174225	A1	12-03-1986	AU 584349 B2	25-05-1989
			AU 4663885 A	06-03-1986
			CA 1259742 A1	19-09-1989
			DE 3568342 D1	30-03-1989
			DK 386685 A	28-02-1986
			EP 0174225 A1	12-03-1986
			ES 8900124 A1	16-03-1989
			FR 2569413 A1	28-02-1986
			JP S6164718 A	03-04-1986
			JP S6350362 B2	07-10-1988
			US 4673723 A	16-06-1987
			US 4820367 A	11-04-1989
			ZA 8506192 A	30-04-1986