(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
21 mars 2019 (21.03.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/053379 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29B 15/12 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08J 5/10 (2006.01) *C08J 3/05* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052244

(22) Date de dépôt international :
13 septembre 2018 (13.09.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1758625 18 septembre 2017 (18.09.2017) FR

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

(72) Inventeurs : **LE, Guillaume** ; 20 Avenue de la troisème division d'infanterie Britannique, 14200 Herouville Saint Clair (FR). **SGUERRA, Fabien** ; Les Jardins d'Eleis Bat B, 27 avenue Jeanne d'Arc, 06700 Saint Laurent Du Var (FR).

(74) Mandataire : **KLING, Simone** ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) **Title:** METHOD FOR IMPREGNATING REINFORCING FIBRES WITH POLYARYLETHERKETONES AND SEMI-FINISHED PRODUCTS OBTAINED IN THIS WAY

(54) **Titre :** PROCEDE D'IMPREGNATION DE FIBRES DE RENFORT AVEC DES POLYARYLETHERCETONES ET SEMI-PRODUITS AINSI OBTENUS

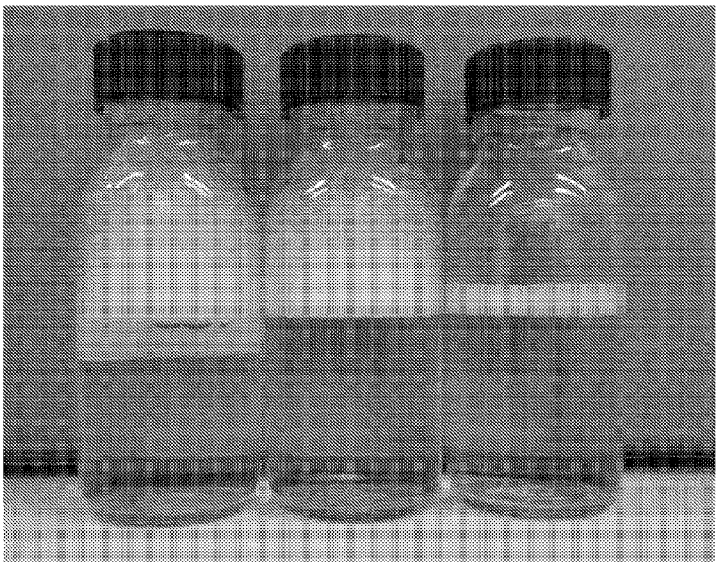


Fig. unique

(57) **Abstract:** The invention relates mainly to a method for producing a semi-finished product comprising a resin based on PAEK and reinforcing fibres, comprising the steps of: a) producing a dispersion comprising a resin based on PAEK in a powdery form dispersed in an aqueous phase comprising at least one volatile organic compound and optionally a surfactant; b) bringing the reinforcing fibres into contact with said aqueous dispersion; c) drying the dispersion-impregnated fibres; and d) heating the impregnated fibres to a temperature that is high enough for the resin to melt, in such a way as to form a semi-finished product. The invention is characterised in that

WO 2019/053379 A1

[Suite sur la page suivante]

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, ST, 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))*

the aqueous phase of the dispersion has a dynamic viscosity, measured at 25°C under shear stress of $6.8s^{-1}$ on a Brookfield DV2T Extra viscometer, of between 0.1 and 25 Pa·s; and, when the surfactant is present, the content thereof is lower than 1 wt. % in relation to the mass of resin dispersed. The invention also relates to a dispersion used in said method. Finally, the invention relates to the semi-finished products that can be obtained by said method, as well as to the use thereof for producing composite materials.

(57) Abrégé : L'invention propose principalement un procédé de préparation d'un semi-produit comprenant une résine à base de PAEKet des fibres de renfort, comprenant les étapes de: a.Préparation d'une dispersion comprenant une résine à base de PAEKsous forme pulvérulente dispersée dans une phase aqueuse comprenant au moins un composé organique volatil et optionnellement un tensioactif; b.Mise en contact des fibres de renfort avec ladite dispersion aqueuse; c.Séchage des fibres imprégnées de dispersion; et d.Chauffage des fibres imprégnées à une température suffisante pour la fusion de la résine, de sorte à former un semi-produit, caractérisé en ce quela phase aqueuse de la dispersion présente une viscosité dynamique, mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de $6,8s^{-1}$ sur un viscosimètre Brookfield DV2T Extra, est comprise entre 0.1 et 25 Pa·s; et que lorsque le tensioactif est présent, sa teneur est inférieure à 1 % en poids par rapport à la masse de résine dispersée. Elle vise par ailleurs une dispersion utile dans ledit procédé. Enfin, elle vise les semi-produits susceptibles d'être obtenus par ce procédé ainsi que leur utilisation pour la fabrication de matériaux composites.

PROCEDE D'IMPREGNATION DE FIBRES DE RENFORT AVEC DES POLYARYLETHERCETONES ET SEMI-PRODUITS AINSI OBTENUS

[Domaine technique]

La présente demande de brevet concerne le domaine de la fabrication de semi-produits comprenant une matrice thermoplastique et des fibres de renfort. Elle concerne également de tels semi-produits ainsi que leur utilisation pour la fabrication de pièces composites.

[Technique antérieure]

Les matériaux composites associant une résine thermoplastique à des fibres de renfort présentent en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques pour un faible poids un grand intérêt dans de nombreux domaines, notamment dans l'industrie aéronautique et spatiale, mais aussi dans l'industrie automobile et des équipements de sport.

Ces matériaux composites sont généralement fabriqués par consolidation de semi-produits constitués de fibres de renfort enrobées de résine tels que des pré-imprégnés sous forme de nappes unidirectionnelles, de mèches ou de tissés.

Ces semi-produits peuvent être obtenus par imprégnation des fibres par la résine. Il existe différents procédés, dans lesquels la résine peut être fondue, dissoute dans un solvant, ou encore sous forme de poudre, soit en lit fluidisée, soit dispersée dans une solution aqueuse. Les fibres imprégnées sont ensuite le cas échéant débarrassées du solvant ou de la solution aqueuse puis chauffées afin de fondre la résine retenue et former le semi-produit.

Pour les polymères à haut point de fusion tels que les polyaryléthercétones (PAEK), l'imprégnation dans un bain de dispersion aqueuse est intéressante au niveau économique et environnemental.

Néanmoins, ce procédé requiert afin d'obtenir une imprégnation au cœur des fibres en résine, d'assurer une répartition homogène de la résine dans la dispersion.

Ainsi, la demande de brevet WO 88/03468 propose de stabiliser la suspension en la rendant très visqueuse (au moins 50 Pa·s) et en ajoutant en outre le cas échéant un tensioactif. Le document propose par ailleurs d'ajouter une quantité mineure de liquide organique miscible à l'eau afin d'accélérer l'élimination du milieu aqueux après imprégnation.

Avec une approche similaire, le brevet US 5,236,972 propose d'ajouter un polymère hydrosoluble, un agent de mouillage, et en outre un biocide, un plastifiant et un agent anti-mousse à la dispersion.

Le brevet US 5,888,580 propose d'utiliser au contraire une dispersion à faible viscosité et contenant peu d'agent dispersant, et de réguler la charge des fibres en résine par le biais de la concentration en résine de la dispersion et le temps de séjour. Cependant, les pièces composites fabriquées à partir de tels semi-produits présentent une porosité élevée et des propriétés mécaniques non optimales.

Afin de remédier à ce problème, la demande FR 3 034 425 propose de disperser la résine thermoplastique au moyen d'un alcool alcoxylé tensioactif spécifique, à savoir l'alcool stéarylique éthoxylé 100 fois, et d'associer un dispositif d'agitation pour maintenir la suspension homogène. Ainsi, les auteurs affirment pouvoir consolider des produits composites sans porosités. Néanmoins, cette invention ne résout pas toutes les difficultés liées à la viscosification de la résine, et peut conduire à des défauts de formage ultérieurs. En effet, à l'état fondu, la résine polymérique trop visqueuse n'est plus capable de s'écouler convenablement. De ce fait, il est difficile d'aboutir à des pièces composites ayant la forme, les propriétés et l'aspect de surface souhaités.

En particulier, il est fréquent d'observer l'apparition de plissages en surface et des problèmes de tenue des soudures réalisées au cours de l'assemblage des pièces composites en pièces complexes. Ces défauts sont exacerbés lorsque la consolidation est réalisée à une pression inférieure à 5 bars.

De manière générale, il est intéressant de pouvoir fabriquer des pièces composites sans avoir recours à une pression élevée, puisque cela nécessite l'utilisation d'autoclaves très coûteux.

L'invention a pour but de remédier à ces problèmes et de proposer un procédé de préparation de semi-produits susceptibles d'être transformés en pièces composites ne présentant pas les défauts mentionnés ci-dessus.

Elle a également pour but de proposer un procédé de préparation de semi-produits susceptibles d'être consolidés sous faible dépression, hors autoclave.

Plus spécifiquement, l'invention a pour but de proposer un tel procédé de préparation de semi-produits dans lesquels la résine présente une viscosité et une cristallinité évoluant peu suite aux cycles thermiques requis pour la fabrication de pièces composites.

[Résumé de l'invention]

Les buts mentionnés ci-dessus ont été atteints par un procédé selon l'invention, dans lequel les fibres de renfort sont imprégnées dans une dispersion aqueuse de résine PAEK pulvérulente comportant une quantité minimale de tensioactif.

En effet, il a été constaté qu'il était possible de limiter la quantité de tensioactifs et/ou d'agents épaississants en ajoutant des composés organiques volatils miscibles à l'eau. En effet, ces composés

permettent d'augmenter la viscosité de la dispersion et de la stabiliser. En revanche, ces composés ne subsistent pas dans la résine du fait de leur volatilité.

Il a été constaté par ailleurs que ces composés organiques volatils miscibles à l'eau peuvent avoir un effet anti-mousse, ce qui permet de diminuer encore la présence d'additifs tels que des agents anti-mousse. En effet, ces additifs peuvent également être néfastes lors de la consolidation et peuvent par ailleurs gêner l'adhésion entre la fibre et la matrice.

En effet, la présente invention repose sur la constatation que la qualité des pièces composites à base de résines PAEK dépend notamment de la viscosité de la résine dans le semi-produit et de son évolution ultérieure. Or, aux températures élevées nécessaires pour la fabrication et la consolidation de semi-produits à base de PAEK (températures généralement supérieures à 300°C), les composés introduits pendant le procédé peuvent se décomposer en espèces réactives, qui peuvent engendrer des réactions d'allongement de chaîne des PAEK dont des branchements. L'augmentation de la masse moléculaire qui en découle augmente alors la viscosité de la résine.

Or l'étude systématique des différents agents susceptibles d'être présents dans le semi-produit à base PAEK a révélé d'une part que les additifs utilisés dans la dispersion constituait un facteur principal de l'augmentation de la viscosité après un cycle thermique et d'autre part que cet effet était très variable selon leur dosage.

Sur cette base, il a pu être validé que l'utilisation d'un tensioactif à faible dosage permet de limiter l'évolution de la viscosité de la résine et d'obtenir des pièces composites de qualité requise.

Sans vouloir être lié par cette hypothèse, il est supposé que de nombreux composés, notamment organiques, se décomposent dans la résine PAEK sous l'effet de la température élevée requise pour la fondre. Les espèces réactives formées lors de la décomposition, notamment les radicaux, peuvent alors réagir avec le polymère et provoquer des réactions d'allongement de chaîne dont des branchements, lesquelles augmentent la masse moléculaire du polymère et de ce fait également sa viscosité. Or, lorsque la résine présente une viscosité élevée, elle n'est plus à même de bien imprégner et d'enrober les fibres, d'assurer une bonne adhésion des semi-produits entre eux, ni d'épouser les parois de moule, ce qui affecte la qualité des produits composites obtenus. La présence d'additifs dans la dispersion peut par ailleurs également affecter la température de cristallisation et le niveau de cristallinité de la résine, et de ce fait poser des difficultés lors de la mise en forme ultérieure et pour les propriétés du composite.

Aussi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un semi-produit comprenant une résine à base de PAEK et des fibres de renfort, comprenant les étapes de :

a. Préparation d'une dispersion comprenant une résine à base de PAEK sous forme pulvérulente dispersée dans une phase aqueuse comprenant au moins un composé organique volatil et optionnellement un tensioactif ;
b. Mise en contact des fibres de renfort avec ladite dispersion aqueuse ;
c. Séchage des fibres imprégnées de dispersion ; et
d. Chauffage des fibres imprégnées à une température suffisante pour la fusion de la résine, de sorte à former un semi-produit,

caractérisé en ce que,

la phase aqueuse de la dispersion présente une viscosité dynamique, mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1} sur un viscosimètre Brookfield DV2T Extra, est inférieure à 25 Pa·s ; et que

lorsque le tensioactif est présent, sa teneur est inférieure à 1 % en poids par rapport à la masse de résine dispersée.

De préférence, le composé organique volatil est choisi parmi les alcools, cétones, aldéhydes, esters d'acides carboxyliques, glycols et éthers, en particulier un alcool choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le n-butanol, le 2-butanol, le tert. butanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1-éthoxy-2-propanol et leurs mélanges, un glycol choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs mélanges, une cétone telle que l'acétone, un éther, un ester d'acide carboxylique choisi parmi l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate de propyle et leurs mélanges.

Avantageusement, le composé organique volatil forme avec l'eau de la phase aqueuse un azéotrope.

De préférence, les fibres de renfort sont des fibres de carbone.

La phase aqueuse de la dispersion présente de préférence une viscosité dynamique, mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1} sur un viscosimètre Brookfield DV2T Extra, est de 0.1 à 5, en particulier de 0.300 à 3 et tout particulièrement de 0.5 à 2 Pa·s.

Le procédé de l'invention est particulièrement utile lorsque la résine PAEK est choisie parmi le groupe constitué de poly-éther-cétone (PEK), polyéther-éther-cétone (PEEK), poly-éther-éther-cétone-cétone (PEEKK), poly-éther-éther-cétone-cétone (PEKK), poly-éther-cétone-éther-cétone-cétone (PEKEKK), poly-éther-éther-cétone-éther-cétone (PEEKEK), poly-éther-éther-éther-cétone (PEEEK), et poly-éther-diphényle-éther-cétone (PEDEK), leurs mélanges et leurs copolymères entre eux ou avec d'autres membres de la famille des PAEK. En particulier, la résine PAEK peut être un PEKK présentant un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques compris entre 35 et 100%. Avantageusement, la résine PAEK pulvérulente dans la dispersion présente un diamètre médian D50 de 1 à 300 µm, de préférence de 5 à 100 et tout particulièrement de 10 à 50 µm tel que mesuré selon la norme ISO 13 320.

Avantageusement, le semi-produit préparé est choisi parmi un pré-imprégné ou une tape.

Par ailleurs, selon un deuxième aspect, l'invention a pour objet une dispersion utile dans la préparation d'un semi-produit, comprenant :

a. 1 - 50 % en poids de résine à base de PAEK présentant une taille de particules moyenne en nombre comprise entre 1 et 300 µm ;
b. 0 - 1 % en poids, calculé par rapport au poids de la résine, d'au moins un tensioactif;
c. 1 - 50 % en poids d'au moins un composé organique volatil ;
d. 0 – 1 % en poids d'autres additifs ; et
e. le reste d'eau,

étant entendu que le total des additifs (c) et (d) dans la phase aqueuse représente moins de 4% en poids de la dispersion.

De préférence, la dispersion de l'invention comprend 15 – 35% en poids de résine à base de PAEK.

Selon un troisième aspect, l'invention a pour objet un semi-produit comprenant une résine à base d'un PAEK et des fibres de renfort, susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention. Avantageusement, le semi-produit est caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids M_w de la résine PAEK, telle que mesurée par analyse chromatographique d'exclusion stérique, n'augmente pas de plus de 100% après traitement thermique à 375°C pendant 20 minutes.

Selon un quatrième aspect enfin, l'invention a pour objet l'utilisation d'un semi-produit tel que décrit ci-dessus pour la fabrication de composites.

[Brève description des figures]

L'invention sera mieux comprise au regard de la description qui suit et la figure, laquelle montre :

Fig. unique l'aspect des dispersions selon les exemples 12 à 14 après agitation vigoureuse et repos de 5 minutes (gauche : dispersion selon l'exemple comparatif 12, milieu : dispersion selon l'exemple 13, droite : dispersion selon l'exemple 14).

[Description des modes de réalisation]

Définition des termes

On entend par le terme « **semi-produit** » désigner des produits comprenant une résine et des fibres de renfort utilisés comme produits intermédiaires dans la fabrication de matériaux composites. Ces produits

peuvent être notamment des pré-imprégnés sous formes de nappes unidirectionnelles de mèches, de tissés, ou encore des mélanges fibres-matrices.

Les semi-produits peuvent ensuite être assemblés, par exemple par drapage manuel ou automatisé ou par dépose robotisée (« automated fiber placement »), et mis en forme par consolidation, pour la fabrication de pièces composites. Les pièces composites ainsi fabriqués peuvent être transformées davantage, afin d'obtenir des assemblages de pièces composites complexes. Ainsi, il est possible de co-consolider des pièces composites, procédé généralement réalisé en autoclave au moyen d'un nouveau cycle thermique, ou de venir souder des pièces les unes aux autres par échauffement local.

On entend désigner par le terme de « **résine** » une composition comprenant majoritairement un ou plusieurs polymères additionnés le cas échéant des additifs conventionnels, notamment des charges et additifs fonctionnels.

On entend par le terme de « **dispersion** » désigner une composition hétérogène comportant une phase liquide et une phase solide. Dans la dispersion mise en œuvre dans le procédé de l'invention, la phase liquide est aqueuse et contient un tensioactif thermiquement stable ainsi que d'autres additifs, le cas échéant. La phase solide comprend ou consiste essentiellement en la résine PAEK sous forme pulvérulente.

On entend par le terme de « **tensioactif** » désigner un composé présentant une partie hydrophile et une partie lipophile, et capable de disperser la poudre de résine dans la phase liquide et de la maintenir en suspension en présence ou en absence d'agitation. Ce composé peut aussi aider au mouillage des fibres par la dispersion.

On entend par le terme de « **composé organique** » désigner un composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates.

On entend par le terme de « **composé volatil** » dans le cadre de cet exposé un composé dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est inférieure à 200°C, et de préférence inférieure à 150°C, encore préféré inférieure à 120°C et tout particulièrement inférieure à 100°C.

La dispersion

La dispersion mise en œuvre dans le procédé proposé comporte selon l'invention une phase aqueuse dans laquelle est dispersée une résine PAEK sous forme de poudre.

La résine de PAEK comporte pour l'essentiel au moins un polymère polyaryléthercétone (PAEK). Les poly-(aryl-éther-cétones) (PAEK) comportent les motifs de formules suivantes:

(- Ar – X -) et (- Ar_1 – Y -)

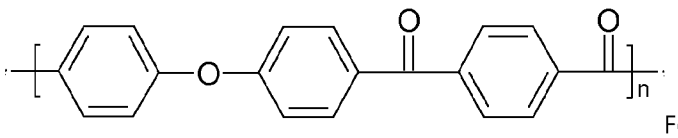
dans lesquelles :

- Ar et Ar_1 désignent chacun un radical aromatique divalent;
- Ar et Ar_1 peuvent être choisis, de préférence, parmi le 1,3-phénylène, 1,4-phénylène, le 4,4'-biphénylène, le 1,4- naphthylène, le 1,5-naphthylène et le 2,6-naphthylène, éventuellement substitués;
- X désigne un groupe électroattracteur ; il peut être choisi, de préférence, parmi le groupe carbonyle et le groupe sulfonyle,
- Y désigne un groupe choisi parmi un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe alkylène, tel que -CH_2- et l'isopropylidène.

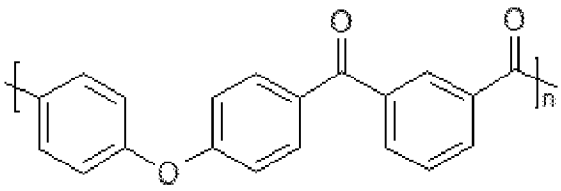
Dans ces motifs X et Y, au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement, au moins 80% des groupes X sont un groupe carbonyle, et au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement au moins 80% des groupes Y représentent un atome d'oxygène. Selon un mode de réalisation préféré, 100% des groupes X désignent un groupe carbonyle et 100% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.

Plus préférentiellement, le poly-arylène-éther-cétone (PAEK) peut être choisi parmi :

- un poly-éther-cétone-cétone, également nommé PEKK, comprenant des motifs de formule I A, de formule I B et leur mélange :

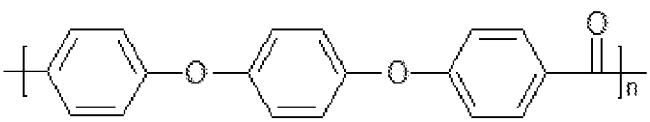


Formule I A



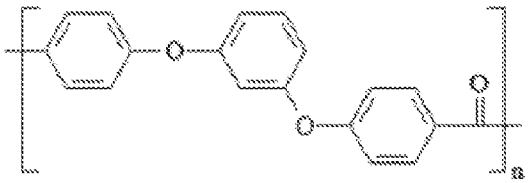
Formule I B

- un poly-éther-éther–cétone, également nommé PEEK, comprenant des motifs de formule II:



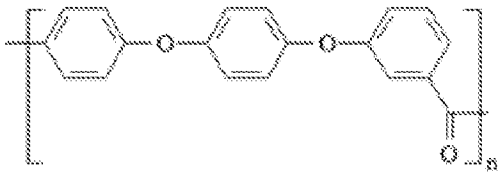
Formule II

Les enchainements peuvent être totalement para (Formule II). De la même façon on peut introduire, partiellement ou totalement, des enchaînements méta dans ces structures au niveau des éthers et des cétones selon les deux exemples des formules III et IV ci-dessous :



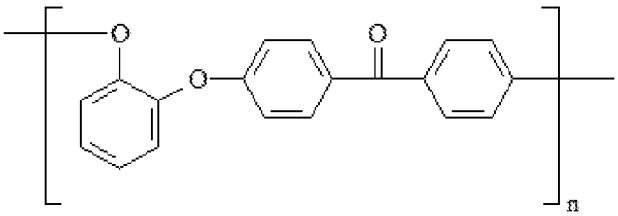
Formule III

Ou encore :



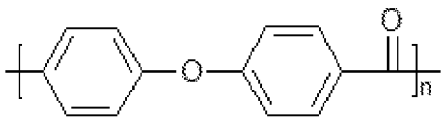
Formule IV

Ou des enchainements en ortho selon la formule V :



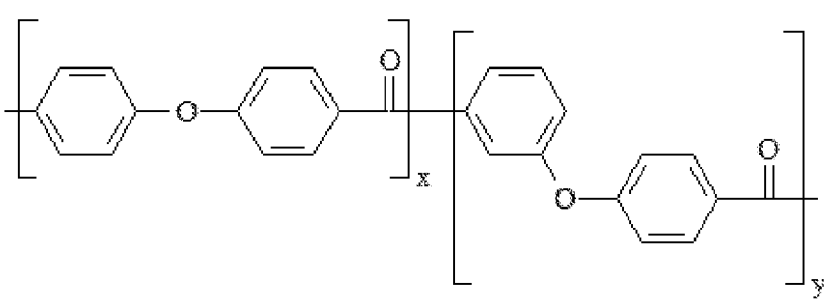
Formule V

- un poly-éther-cétone, également nommé PEK, comprenant des motifs de formule VI :



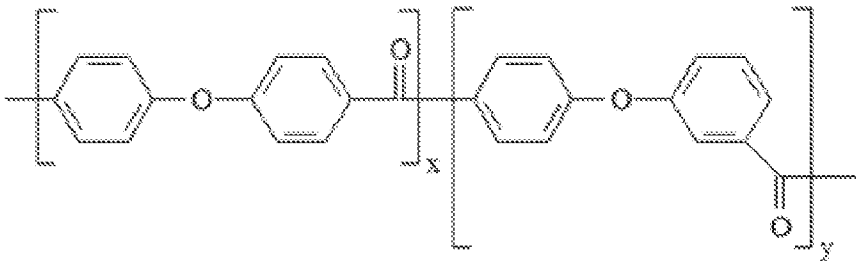
Formule VI

De la même façon, l'enchainement peut être totalement para mais on peut introduire aussi des enchaînements méta partiellement ou totalement (formules VII et VIII):



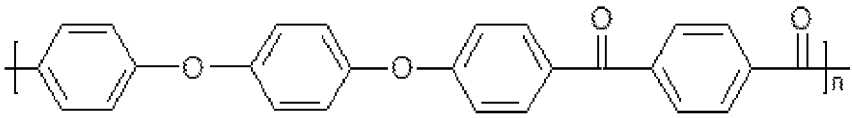
Formule VII

ou



Formule VIII

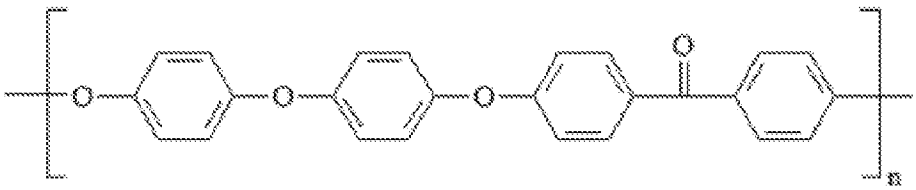
- un poly-éther-éther-cétone-cétone, également nommé PEEKK, comprenant des motifs de formules IX :



Formule IX

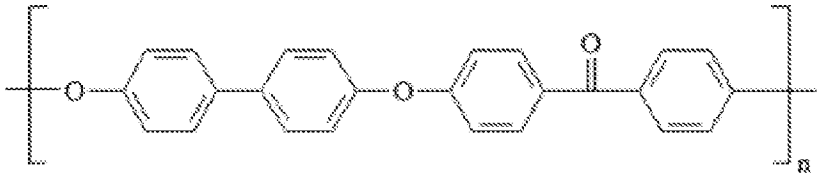
De la même façon on peut introduire des enchaînements méta dans ces structures au niveau des éthers et des cétones.

- un poly-éther-éther-éther-cétone, également nommé PEEEK, comprenant des motifs de formules X :



Formule X

De la même façon on peut introduire des enchaînements méta dans ces structures au niveau des éthers et des cétones mais aussi des enchaînements biphénols ou diphényls selon la formule XI (motifs de type D dans les prochaines appellations, la formule XI correspond ainsi à l'appellation PEDEK) :



Formule XI

D'autres arrangements du groupe carbonyle et de l'atome d'oxygène sont également possibles.

De préférence, les PAEK utilisés dans l'invention sont choisis parmi le groupe constitué de poly-éther-cétone (PEK), polyéther-éther-cétone (PEEK), poly-éther-éther-cétone-cétone (PEEKK), poly-éther-éther-cétone-cétone (PEKK), poly-éther-cétone-éther-cétone-cétone (PEKEKK), poly-éther-éther-cétone-éther-cétone (PEEKEK), poly-éther-éther-éther-cétone (PEEEK), et poly-éther-diphényle-éther-cétone (PEDEK), leurs mélanges et leurs copolymères entre eux ou avec d'autres membres de la famille des PAEK. Le PEEK et le PEKK ainsi que leurs mélanges sont particulièrement préférés.

Avantageusement, la stabilité du PAEK à l'état fondu peut être améliorée par ajout d'un ou plusieurs phosphates ou sels de phosphate.

De préférence, la résine PAEK comprend au moins un polyéther-cétone-cétone (PEKK) qui représente plus de 50%, de préférence plus de 60%, notamment plus de 70%, encore préféré plus de 80% et en particulier plus de 90% massique de la résine, borne comprise. Les 10 à 50% massiques restants peuvent être constitués par d'autres polymères appartenant ou non à la famille des PAEK.

De manière davantage préférée, la résine PAEK est essentiellement constituée de PEKK.

Avantageusement, le PEKK présente un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques de 35 à 100%, en particulier de 40 à 95%, encore préféré de 50 à 90%, de préférence de 60 à 80%, et tout particulièrement, ce rapport est de 65 à 75%.

La résine peut par ailleurs, comme discuté ci-dessus, comporter en outre d'autres additifs habituels tels que des charges. Par ailleurs, la résine peut comporter éventuellement des quantités mineures d'additifs fonctionnels. De préférence, la résine est néanmoins dépourvue d'additifs susceptibles de se décomposer sous l'effet de la chaleur afin de limiter le risque d'évolution de la viscosité.

La granulométrie de la poudre de résine de PAEK peut avoir un impact sur la stabilité de la suspension. Elle peut également influencer la qualité d'imprégnation en résine des fibres de renfort. Afin d'assurer l'homogénéité optimale de la suspension et une bonne imprégnation, il est préféré que la poudre de résine soit finement divisée. Plus spécifiquement, il est préféré que la poudre de PAEK présente un diamètre médian D50 est situé dans une plage de 1 à 300 µm, de préférence de 5 à 100 et tout particulièrement de 10 à 50 µm tel que mesuré selon la norme ISO 13 320.

De préférence, la teneur en poudre de résine PAEK de la dispersion est avantageusement comprise entre 1 et 50 %, de préférence entre 10 et 40% et tout particulièrement 25 à 35% en poids par rapport au poids de la dispersion finie.

Comme évoqué précédemment, le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que la dispersion comporte par ailleurs au moins un tensioactif.

A titre de tensioactif, on peut choisir un tensioactif ionique ou non ionique. De préférence, il s'agit d'un tensioactif ionique, et en particulier d'un tensioactif anionique.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le tensioactif comporte un groupe phosphate. En effet, les phosphates semblent moins enclins à réagir avec les résines PAEK que d'autres tensioactifs lorsqu'ils sont utilisés dans le procédé d'imprégnation par dispersion aqueuse.

Plus spécifiquement, on peut citer notamment les tensioactifs de la famille des alcools éthoxylés tels que les alcools éthoxylés et leurs mono- ou di-esters avec l'acide phosphorique. Les alcools éthoxylés sont notamment des alcools comportant 6 à 24 et en particulier 10 à 16 atomes de carbone. De préférence, il s'agit de monoesters d'acide phosphorique et d'alcools éthoxylés. Particulièrement préférés sont les alkyléther phosphates et alkylaryléther phosphates.

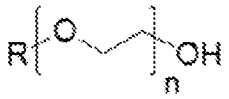
On privilégiera parmi ces tensioactifs ceux possédant un minimum de motifs oxyde d'alkyles courts, notamment d'alkyls en C_1 à C_3. En effet, les motifs oxyde de méthylène, oxyde d'éthylène et oxyde de propylène sont particulièrement sensibles thermiquement et aptes à générer des radicaux.

Il a été en effet mis en évidence qu'une diminution de la teneur en motifs d'oxyde d'alkyles courts améliore la qualité du PEKK en consolidation à l'état fondu. Une telle diminution peut être obtenue en maîtrisant la quantité de tensioactif d'une part et en choisissant un tensioactif à faible teneur en motifs d'oxydes d'alkyles courts d'autre part.

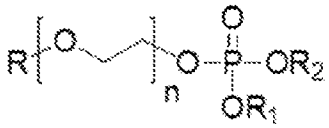
Or ces motifs d'oxyde d'alkyle sont aussi particulièrement efficaces pour assurer une bonne mise en dispersion de la poudre de PAEK. Ainsi, on estime qu'une teneur de 0.15, de préférence de 0.20 et en particulier 0.30% en poids de motifs oxyde d'alkyle courts par rapport au poids de PAEK est particulièrement avantageux.

En termes de stabilité, on privilégiera des tensioactifs ayant un nombre de motifs d'oxyde d'alkyle faible, notamment inférieur à 50, en particulier de 5 à 40, et encore préféré entre 10 et 30.

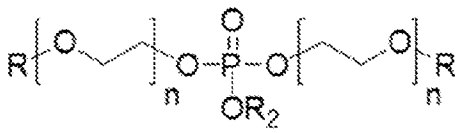
Particulièrement préférés sont les tensioactifs de formule ci-dessous :



alcool éthoxylé
R = alkyl, aryl ou alkylaryl



monoester d'acide phosphorique
R = alkyl, aryl ou alkylaryl
R_1 = H, Na, K R_2 = H, Na, K



diester d'acide phosphorique
R = alkyl, aryl ou alkylaryl
R_1 = H, Na, K

Comme évoqué ci-dessus, le nombre de motifs d'oxyde d'alkyle (nombre n) dans ces formules est de préférence inférieur à 50, en particulier de 5 à 40, et encore préféré entre 10 et 30.

A titre de composés de cette famille, on peut citer notamment les tensioactifs vendus sous la dénomination de Lanphos PE35 par la société Lankem, Cecabase RT par la société CECA France et Klearfac AA270 par la société DeWolf.

Ce tensioactif peut être utilisé sous forme d'acide libre, mais il est de préférence neutralisé. La neutralisation peut être réalisée au préalable ou in situ dans la dispersion par ajout d'une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

Selon l'invention, la dispersion comporte pas plus que 1%, de préférence pas plus de 0.5 %, en particulier pas plus de 0.4 %, et tout particulièrement pas plus de 0.3 % en poids de tensioactif, calculé par rapport au poids de résine à disperser.

Il peut être intéressant d'ajouter plusieurs tensioactifs. En particulier, on peut choisir un tensioactif permettant d'assurer une bonne dispersion de la poudre de résine PAEK et un autre tensioactif afin d'améliorer l'affinité des fibres de renfort avec la poudre de résine PAEK.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la dispersion ne comporte pas de tensioactif.

La phase aqueuse de la dispersion peut, si nécessaire, comporter des quantités mineures d'autres additifs conventionnels tels que des agents épaississants, agents anti-mousse, agents biocides. Afin de limiter la présence d'additifs dans les semi-produits et les problèmes potentiels associés, la dispersion comporte néanmoins une teneur de préférence minimale d'autres additifs. De préférence toutefois, la phase aqueuse de la dispersion ne comporte pas d'autres additifs conventionnels, en particulier pas d'agents

épaississants. De préférence, la quantité en autres additifs n'excèdera pas 4% en poids, en particulier 3% et tout particulièrement 2% en poids de la dispersion finie.

La phase aqueuse de la dispersion est constituée majoritairement d'eau. La phase aqueuse de la dispersion comporte au moins 60% en poids, de préférence 70%, encore préféré 80% et tout particulièrement 90% en poids d'eau. L'eau utilisée pour préparer la dispersion est de préférence une eau déminéralisée.

Selon l'invention, la dispersion comporte en outre un ou plusieurs composés organiques volatils. Ces composés peuvent être choisis notamment dans les familles des alcools, cétones, aldéhydes, esters d'acides carboxyliques, glycols et éthers.

De préférence le composé organique volatil est un alcool choisi parmi le l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le n-butanol, le 2-butanol, le tert. butanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1-éthoxy-2-propanol et leurs mélanges, un glycol choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs mélanges, une cétone choisie telle que l'acétone, un éther, un ester d'acide carboxylique choisi parmi l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate de propyle et leurs mélanges.

Particulièrement préférés sont les composés organiques volatils formant un azéotrope avec l'eau facilitant leur élimination tels que l'éthanol, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle et leurs mélanges.

Comme déjà évoqué, il a été observé que l'ajout de tels composés organiques volatils à la phase aqueuse permet de diminuer voire supprimer la teneur de tensioactif requise pour stabiliser la résine PAEK dans la dispersion, ce qui permet de limiter les dégradations thermiques néfastes dans le PAEK lors de l'étape de consolidation. Par ailleurs, ces composés peuvent permettre d'augmenter la viscosité de la dispersion en assurant un meilleur mouillage des particules dispersées. Néanmoins, leur volatilité assure qu'ils ne subsistent pas dans la résine, contrairement à des additifs habituels non volatils qui risquent alors d'être décomposés en espèces réactives à la fusion de la résine.

La phase aqueuse de la dispersion comporte de préférence 1 à 50, en particulier 5 à 40, encore préféré 10 à 30 et tout particulièrement 15 à 25% en poids d'un ou plusieurs composés volatils.

La dispersion obtenue présente de préférence une viscosité dynamique, telle que mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1} sur un viscosimètre Brookfield DVT2T Extra, de 0.1 Pa·s à 20 Pa·s, en particulier de 0.1 à 5, en particulier de 0.3 à 3 et tout particulièrement de 0.5 à 2 Pa·s.

Le procédé de préparation de la dispersion peut être réalisé de manière connue en soi. Plus spécifiquement, on peut par exemple préparer la dispersion en introduisant dans un récipient de volume adapté et muni d'un dispositif d'agitation approprié la quantité d'eau requise puis en ajoutant ensuite le tensioactif ainsi que le ou les autres additifs, le cas échéant. Si nécessaire, le mélange est agité jusqu'à

l'obtention d'une solution homogène. Dans la solution aqueuse est ensuite introduit la résine de PAEK pulvérulente puis on agite jusqu'à obtention d'une dispersion stable.

Les fibres de renfort

Les fibres de renfort peuvent être en principe des fibres quelconques habituellement utilisées dans la fabrication de semi-produits.

Conformément à l'invention, les fibres de renfort peuvent être choisies parmi toutes les fibres susceptibles d'être utilisées comme renfort dans la fabrication de pièces en matériaux composites.

Ainsi, il peut notamment s'agir de fibres de verre, de fibres de quartz, de fibres de carbone, de fibres de graphite, de fibres de silice, de fibres métalliques comme des fibres d'acier, des fibres d'aluminium ou des fibres de bore, de fibres céramiques comme des fibres de carbure de silicium ou de carbure de bore, de fibres organiques de synthèse comme des fibres d'aramide ou des fibres de poly(p-phénylène benzobisoxazole), plus connues sous le sigle PBO, ou encore de fibres de PAEK, ou encore de mélanges de telles fibres.

De préférence, il s'agit de fibres de carbone ou de fibres de verre, et plus particulièrement de fibres de carbone.

Selon un mode de réalisation préféré, les fibres n'induisent pas en combinaison avec les autres composés d'évolution notable de la viscosité du PAEK dans le semi-produit et dans le composite.

Les fibres sont de préférence non ensimées. Lorsqu'elles sont ensimées, l'ensimage est de préférence adapté à la matrice, notamment en ce qu'il n'entraîne pas de produits de dégradation néfastes pour la matrice.

Les fibres de renfort utilisées pour la fabrication de semi-produits par imprégnation par voie de dispersion aqueuse sont généralement continues.

De préférence, elles se présentent sous la forme de fibres unidirectionnelles, par exemple sous forme de fils regroupant plusieurs milliers de filaments élémentaires (typiquement de 3000 à 48000) mesurant, par exemple, 6 à 10 µm de diamètre pour les fibres de carbone. Ce type de fibres est connu sous la dénomination de mèche (en anglais «rovings»).

Les fibres peuvent néanmoins aussi être organisées de manière différente, par exemple sous forme de mat, ou encore de textiles obtenus par tissage de mèches.

Le procédé de fabrication des semi-produits

Le procédé de fabrication selon l'invention peut être réalisé de manière conventionnelle, sur l'équipement habituel, en mettant en œuvre la dispersion telle que décrite ci-dessus. Comme indiqué précédemment, la présence dans la dispersion d'un tensioactif à faible dosage permet de limiter la formation d'espèces réactives susceptibles d'augmenter la masse moléculaire de la résine et de ce fait sa viscosité, et par ce biais de réduire l'apparition de défauts dans les pièces composites.

Plus spécifiquement, les semi-produits sont obtenus par introduction et circulation des fibres de renfort dans un bain de dispersion aqueuse telle décrite ci-dessus. Les fibres imprégnées de résine PAEK sont ensuite sorties du bain et débarrassées de l'eau, par exemple par séchage dans un four à infra-rouges. Les fibres imprégnées séchées sont ensuite chauffées jusqu'à fusion de la résine, afin de permettre l'enrobage des fibres par la résine PAEK. Les fibres enrobées obtenues sont ensuite le cas échéant mises en forme, par exemple par calandrage. Cette étape peut permettre de texturer et d'assurer le dimensionnement du semi-produit.

De préférence, les semi-produits selon l'invention comportent de 1 à 99% en poids, de préférence 30 à 90%, en particulier 50 à 80% en poids, et en particulier 60 à 70% en poids de fibres de renfort.

Avantageusement, ces semi-produits sont caractérisés par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids M_W de la résine PAEK, telle que mesurée par analyse chromatographique d'exclusion stérique, n'augmente pas de plus de 100% après traitement thermique à 375°C pendant 20 minutes sous air.

Les semi-produits obtenus selon le procédé de l'invention peuvent être utilisés notamment pour la fabrication de pièces composites.

Les pièces composites sont obtenues par exemple en fabriquant d'abord une préforme, notamment par placement ou drapage des semi-produits préimprégnés dans un moule. La pièce composite est ensuite obtenue par consolidation, étape lors de laquelle la préforme est chauffée, généralement sous pression dans un autoclave, de sorte à assembler par fusion les semi-produits. De préférence, les semi-produits fabriqués selon l'invention peuvent être consolidés hors autoclave, par exemple sous bâche à vide placée dans une étuve.

Les semi-produits fabriqués selon le procédé de l'invention sont caractérisés en particulier par une résine dont la viscosité a peu évolué malgré les températures élevées requises pour leur fabrication afin de fondre la résine.

Dans les procédés de fabrication des pièces composites, les semi-produits sont soumis à différents cycles thermiques sous pression ou sous vide afin de les assembler entre eux pour former la pièce composite et/ou de la mettre en forme.

Les produits composites fabriqués selon le procédé de l'invention sont caractérisés en particulier par une résine dont la viscosité a peu évoluée malgré les températures élevées requises pour leur fabrication.

Lors de ces étapes, une viscosité pas trop élevée de la matrice est essentielle afin d'assurer que les semi-produits épousent bien les formes du moule. La viscosité de la matrice permet également d'assurer un bon écoulement pendant la consolidation et éviter ainsi les défauts de surface tels que des plissements.

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

[**EXEMPLES**]

Exemple 1 à 9 : Evolution de la température de cristallisation selon le dosage de tensioactif

L'impact du cycle thermique sur une résine PEKK (KEPSTAN 7002 commercialisé par la société Arkema France) a été étudié pour des dosages variables de différents tensioactifs en mesurant la température de cristallisation. La température de cristallisation est, comme la viscosité, affectée par les réactions d'allongement dont celles de branchements. En effet, lorsque la masse moléculaire moyenne du polymère augmente, la viscosité augmente et la température de cristallisation diminue.

Les tensioactifs suivants ont été étudiés :

- Brij S 100, vendu par la société Sigma Aldrich : Monooctadécyl éther de polyéthylène glycol (100)
- Lanphos PE35, vendu par la société Lankem : monoester d'acide phosphorique et d'alcool en C13
- Lanphos PE35 neutralisé : Lanphos PE35 neutralisé par addition de solution d'hydroxyde de sodium selon le protocole suivant :

Préparation d'une solution aqueuse de PE35 Na à 1 % massique

On introduit du Lamphos PE35 (1g) et une solution de NaOH à 1 mol/L (1.3g) dans un bécher, on complète avec de l'eau distillée (97.7g) et on agite le mélange vigoureusement pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une solution limpide. La quantité de solution de NaOH 1M correspond à 0.95 équivalent de soude (déterminé par dosage acido-basique d'une solution aqueuse de PE 35).

On a préparé des échantillons de PEKK imprégnés de ces tensioactifs de la façon suivante :

On prépare une solution aqueuse de X% en poids de tensioactif par introduction dans une fiole de (1000-X) g d'eau ainsi que de Xg du tensioactif. La solution aqueuse est homogénéisée pendant 10 minutes à l'aide d'un broyeur homogénéisateur.

Ensuite, on introduit 3g de poudre de PEKK (commercialisée sous le nom de Kepstan 7002PT par la société Arkema France, D50 = 20µm) à (3·X)g de solution à 1 % en poids de tensioactif préparée dans un ballon monocol de 250mL de sorte à ce que le ratio massique tensioactif / PEKK soit de X%). On ajoute ensuite 10mL d'eau distillée et agite vigoureusement pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique.

Enfin, on évapore l'eau de la dispersion obtenue à l'aide d'un évaporateur rotatif et on sèche la poudre sous vide à 120°C pendant 2h afin de récupérer une poudre de PEKK imprégnée de tensioactif.

A titre d'exemple, pour l'exemple 3 :

- 3g de PEKK
- 3 × 0.8 = 2.4g de solution aqueuse de Brij S100 à 1% en poids
- 10g d'eau distillée

On mesure la température de cristallisation du PEKK par calorimétrie à balayage (DSC) après un cycle thermique lors duquel l'échantillon de poudre imprégnée de tensioactif est chauffé à 380°C pendant 30 minutes sous azote.

Les résultats dans le tableau 1 ci-dessous fait apparaître une diminution notable de la température de cristallisation après cycle thermique pour l'ensemble échantillons. On peut raisonnablement supposer que la viscosité de la résine augmente en même proportion, engendrant des difficultés de mise en œuvre du semi-produit obtenu.

Par ailleurs, pour un tensioactif donné, la température de cristallisation après cycle thermique diminue nettement plus lorsque le dosage augmente, pour les teneurs examinés entre 0,25 et 1,25% en poids.

Tableau 1 : Température de cristallisation de PEKK imprégné de tensioactif

Ex	Tensioactif	Dosage* (% en poids par rapport au poids de PEKK)	Motifs OE (% poids de par rapport au poids de PEKK)	T_{cris} après cycle thermique (°C)
REF	-	0	0	269
1	Brij S100	0.27	0.25	264
2	Brij S100	0.53	0.5	248
3	Brij S100	0.8	0.75	250
4	Lanphos PE35	0.58	0.26	258
5	Lanphos PE35	1.16	0.51	256
6	Lanphos PE35	1.74	0.77	239
7	Lanphos PE35 neutralisé au NaOH	0.57	0.25	268
8	Lanphos PE35 neutralisé au NaOH	1.14	0.49	265
9	Lanphos PE35 neutralisé au NaOH	1.70	0.73	258

* masse de tensioactif/masse de PEKK

Enfin, on note qu'à dosage égal, l'effet sur la température de cristallisation dépend du tensioactif choisi : le tensioactif Lanphos PE35 engendre qu'une diminution très modérée alors que la diminution est très marquée pour le tensioactif Brij S100 qui présente une proportion en masse d'oxyde d'éthylène élevée

Au vu de ces résultats, il apparaît donc intéressant de choisir un tensioactif adapté et d'utiliser un faible dosage de tensioactif.

Exemple 10 : Effet d'un composé organique volatil sur la stabilité de la dispersion

Lorsqu'on réduit la quantité de tensioactif au-delà d'un certain seuil, la dispersion ne peut plus être stabilisée convenablement, ce qui peut poser des difficultés lors de la fabrication de semi-produits tels que des pré-imprégnés.

Or il a été remarqué que l'addition de certains composés organiques volatils tels que des alcools permet de réduire le dosage de tensioactif voir l'éliminer requis pour stabiliser une dispersion de poudre de PAEK en milieu aqueux.

Afin d'étudier plus en détail cet effet, on a préparé des dispersions aqueuses contenant 33% en poids de poudre de PEKK et des teneurs variables de tensioactif et d'isopropanol. Le protocole de préparation est expliqué ci-après pour une dispersion contenant 30% en poids d'isopropanol par rapport à la phase aqueuse et 1% en poids de tensioactif, par rapport au poids de PEKK.

Dans un récipient adapté muni d'un moyen d'agitation, on introduit 6g de PEKK (Kepstan 7002PT vendu par la société Arkema France, D50 = 20µm) et on ajoute Xg de tensioactif (X étant tel que le ratio massique tensioactif/ PEKK = X%). Ensuite, on ajoute 12g de mélange eau/isopropanol (100-n/n (n étant le pourcentage d'isopropanol, n = 0 - 30) à la solution et on agite la dispersion obtenue vigoureusement pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Les mélanges ainsi réalisés sont ensuite séchés pendant 12 heures sous vide à 120°C.

On juge ensuite chaque dispersion préparée sur le plan de sa stabilité après 60 minutes de sa préparation. La dispersion est considérée comme :

- stable (+) lorsque le PEKK est parfaitement dispersé dans la solution,
- assez stable (o) lorsque le PEKK est bien dispersé mais qu'il se dépose un peu sur les parois, et
- inhomogène (-) lorsque le PEKK n'est pas complètement dispersé.

La composition et la stabilité des différentes dispersions réalisées sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Stabilité de dispersions de poudre de PEKK

X : Teneur en tensioactif (en % en poids par rapport au poids de PEKK)	n : Teneur en isopropanol (en % en poids de la phase liquide)				
	30	25	20	10	0
1	+	+	+	+	+
0.5	+	+	+	+	+
0.25	+	+	+	+	o
0.1	+	+	o	o	-
0	o	o	o	o	-

La série d'essais a été répétée en utilisant le *tert*-butanol comme alcool, avec des résultats équivalents.

Ces résultats mettent en évidence qu'une partie, voire la totalité du tensioactif peut être remplacée par un alcool tel que l'isopropanol ou le *tert*-butanol en tant que dispersant de la poudre de PEKK.

Exemple 11 : Effet d'un agent épaississant sur la température de cristallisation

L'impact de la présence d'agents épaississants sur l'évolution de la température de cristallisation après cycle thermique a été étudié comme suit.

On a préparé une poudre de PEKK imprégnée dans une solution à 0.1% en poids de tensioactif comme indiqué dans l'exemple 1, mais en ajoutant à la solution de tensioactif en outre 6% en poids d'acide polyacrylique sodé.

La dispersion est très épaisse (viscosité d'environ 10 Pa·s) et doit être dégazée avant utilisation en raison de la présence de nombreuses bulles.

La poudre de PEKK imprégnée de tensioactif et d'agent épaississant présente en outre une très faible stabilité thermique. En effet, après avoir subi le cycle thermique mentionné à l'exemple 1, l'échantillon présente une température de cristallisation bien plus faible qu'un échantillon équivalent préparé avec une teneur en tensioactif de 1% en poids.

On constate ainsi que l'agent épaississant peut être aussi nocif qu'un tensioactif, voire davantage, pour une résine PAEK exposée à des températures élevées.

En vue de préparer des semi-produits ayant un bon comportement dans la transformation ultérieure en matériaux composites, il est donc préférable d'utiliser des bains de dispersion aqueuse de poudre de PAEK dépourvues d'agent épaississant.

Exemple 12 - 21 : Ajustement de la viscosité

Afin d'étudier l'effet du composé organique volatil sur la viscosité de la phase aqueuse de la dispersion, on a préparé des dispersions à teneurs variables en tensioactif et en isopropanol, selon le protocole indiqué à l'exemple 10.

La viscosité dynamique des dispersions a été mesurée à 25°C sur un viscosimètre Brookfield de modèle DV2T Extra sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1}.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Viscosité dynamique en fonction de la teneur en tensioactif et isopropanol

Ex	Teneur en tensioactif (% en poids par rapport au poids de PEKK)	Teneur en isopropanol (% en poids par rapport au poids de phase liquide)	Viscosité dynamique (mPa·s)
12*	1	0	60
13	1	10	151
14	1	20	248
15	1	25	400
16	1	30	944
17	0	10	737
18	0.1	10	669
19	0.25	10	513
20	0.5	10	191
21	1	10	151

*exemple de comparaison

Les résultats mettent en évidence qu'un choix adapté de la teneur en tensioactif et en isopropanol permet de faire varier la viscosité de la phase aqueuse de la dispersion sur une large plage.

Dans le cas exemplifié, il est ainsi possible d'ajuster la viscosité entre 60 et 1000 mPa·s en jouant sur ces deux paramètres.

Exemple 22 : Effet anti-mousse de l'alcool dans la dispersion

Afin d'étudier l'effet anti-mousse du composé organique volatil dans la solution aqueuse de tensioactif, on a agité les dispersions des exemples 12 à 14 vigoureusement pendant 3 minutes. Après avoir laissé les dispersions au repos pendant 5 minutes, l'aspect des dispersions a été fixé par photographie (voir Fig. 1).

On remarque que la solution dans le récipient de droite (20% en poids d'isopropanol) présente nettement moins de mousse que le récipient de gauche (0% en poids d'isopropanol) ou celui du milieu (10% en poids d'isopropanol). Dans ce mélange, l'isopropanol agit donc comme un agent anti-mousse.

En présence de poudre de PEKK, cet effet est encore plus marqué, puisqu'il suffit de 10% en poids d'isopropanol pour obtenir un effet anti-mousse satisfaisant.

Un alcool ajouté à la phase aqueuse de dispersions de poudres de PAEK peut donc également jouer le rôle d'un agent anti-mousse efficace, et ainsi éviter l'ajout d'un additif supplémentaire.

On constate de l'ensemble des études rapportées ci-dessus que le dosage du tensioactif constitue un facteur essentiel concernant l'évolution de la viscosité d'une résine PAEK soumise à un cycle thermique représentatif de celui requis pour la consolidation d'un semi-produit en pièces composites. Par ailleurs, les exemples ci-dessus mettent en évidence l'intérêt d'ajouter un alcool à la phase aqueuse de la dispersion. En effet, celui-ci peut avoir une triple fonction : compenser partiellement le tensioactif omis, moduler la viscosité sans ajout d'agent épaississant, et remplacer un agent anti-mousse éventuel.

L'utilisation d'un tensioactif à faible dosage, couplé éventuellement à un alcool, et la suppression d'autres additifs dans la mesure du possible dans la dispersion de PAEK utilisée lors de la fabrication de semi-produits selon le procédé de l'invention permet donc, en préservant la viscosité de la résine PAEK, d'assurer une bonne qualité des pièces composites obtenues à partir de ceux-ci.

[**Liste des documents cités**]

WO 88/03468

US 5,236,972

US 5,888,580

FR 3 034 425

Revendications

1. Procédé de préparation d'un semi-produit comprenant une résine à base de PAEK et des fibres de renfort, comprenant les étapes de :
    a. Préparation d'une dispersion comprenant une résine à base de PAEK sous forme pulvérulente dispersée dans une phase aqueuse comprenant au moins un composé organique volatil et optionnellement un tensioactif ;
    b. Mise en contact des fibres de renfort avec ladite dispersion aqueuse ;
    c. Séchage des fibres imprégnées de dispersion ; et
    d. Chauffage des fibres imprégnées à une température suffisante pour la fusion de la résine, de sorte à former un semi-produit,

    caractérisé en ce que la phase aqueuse de la dispersion présente une viscosité dynamique, mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1} sur un viscosimètre Brookfield DV2T Extra, est comprise entre 0.1 et 25 Pa·s ; et que

    lorsque le tensioactif est présent, sa teneur est inférieure à 1 % en poids par rapport à la masse de résine dispersée.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel le composé organique volatil est choisi parmi les alcools, cétones, aldéhydes, esters d'acides carboxyliques, glycols et éthers.

3. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel le composé organique volatil est un alcool choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le n-butanol, le 2-butanol, le tert. butanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1-éthoxy-2-propanol et leurs mélanges, un glycol choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs mélanges, une cétone telle que l'acétone, un éther, un ester d'acide carboxylique choisi parmi l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate de propyle et leurs mélanges.

4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le composé organique volatil forme avec l'eau de la phase aqueuse un azéotrope.

5. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les fibres de renfort sont des fibres de carbone.

6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la phase aqueuse de la dispersion présente une viscosité dynamique, mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1} sur un viscosimètre Brookfield DV2T Extra, est de 0.1 à 5, en particulier de 0.300 à 3 et tout particulièrement de 0.5 à 2 Pa·s.

7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la résine PAEK est choisie parmi le groupe constitué de poly-éther-cétone (PEK), polyéther-éther-cétone (PEEK), poly-éther-éther-cétone-cétone (PEEKK), poly-éther-éther-cétone-cétone (PEKK), poly-éther-cétone-éther-cétone-cétone (PEKEKK), poly-éther-éther-cétone-éther-cétone (PEEKEK), poly-éther-éther-éther-cétone (PEEEK), et poly-éther-diphényle-éther-cétone (PEDEK), leurs mélanges et leurs copolymères entre eux ou avec d'autres membres de la famille des PAEK.

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la résine PAEK est un PEKK présentant un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques compris entre 35 et 100%.

9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la résine PAEK pulvérulente dans la dispersion présente un diamètre médian D50 de 1 à 300 µm, de préférence de 5 à 100 et tout particulièrement de 10 à 50 µm tel que mesuré selon la norme ISO 13 320.

10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le semi-produit est choisi parmi un pré-imprégné ou une tape.

11. Dispersion utile dans la préparation d'un semi-produit, comprenant :
    a. 1 - 50 % en poids de résine à base de PAEK présentant une taille de particules moyenne en nombre comprise entre 1 et 300 µm ;
    b. 0 - 1 % en poids, calculé par rapport au poids de la résine, d'au moins un tensioactif;
    c. 1 - 40 % en poids d'au moins un composé organique volatil ;
    d. 0 – 1 % en poids d'autres additifs ; et
    e. le reste d'eau,

    étant entendu que le total des additifs (c) et (d) dans la phase aqueuse représente moins de 4% en poids de la dispersion, et que la phase aqueuse présente une viscosité dynamique, mesurée à 25°C sous contrainte de cisaillement de 6,8 s^{-1} sur un viscosimètre Brookfield DV2T Extra, est comprise entre 0.1 et 25 Pa·s.

12. Dispersion selon la revendication 11, comprenant 15 – 35% en poids de résine à base de PAEK.

13. Semi-produit comprenant une résine à base d'un PAEK et des fibres de renfort, susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini dans les revendications 1 à 10.

14. Semi-produit selon la revendication 13, dans lequel la masse moléculaire moyenne en poids M_W de la résine PAEK, telle que mesurée par analyse chromatographique d'exclusion stérique, n'augmente pas de plus de 100% après traitement thermique à 375°C pendant 20 minutes.

15. Utilisation d'un semi-produit selon la revendication 13 ou 14 pour la fabrication de matériaux composites.

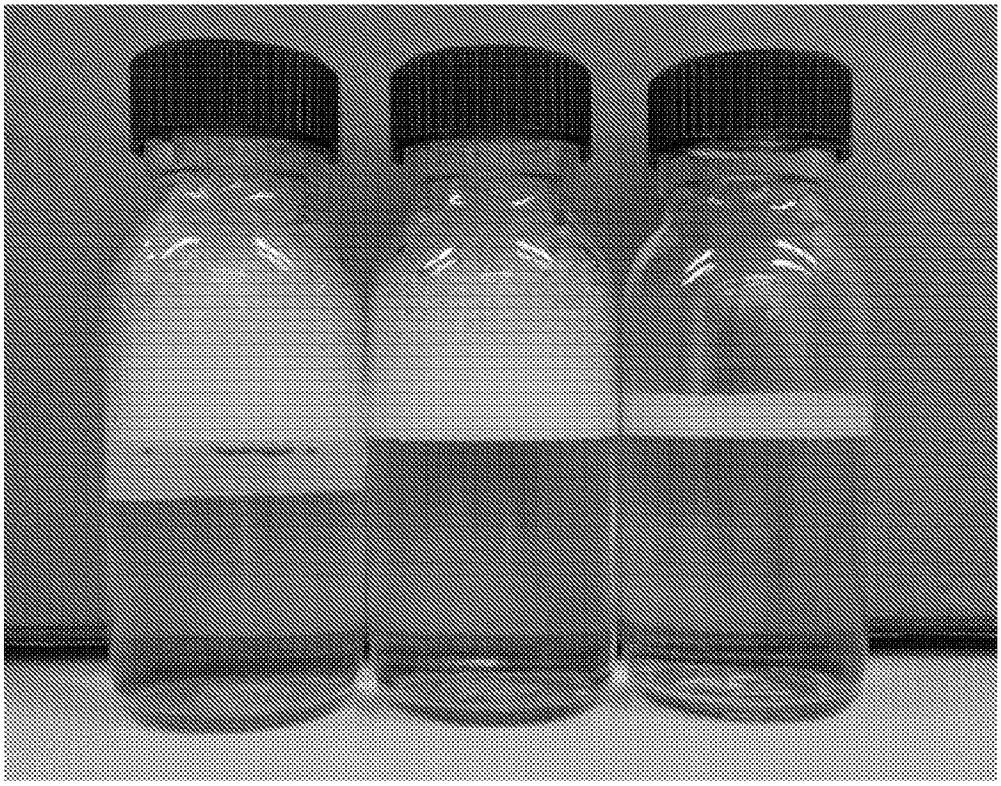


Fig. unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29B15/12 C08J5/10 C08J5/24 C08J3/05
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)
B29B B29K C08J

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	EP 0 455 149 A2 (BASF AG [DE]) 6 November 1991 (1991-11-06) examples 1-5 page 4, line 57 - page 5, line 18 claims 1-6 page 1, line 1 - line 4 -----	1-15
A	CN 106 280 938 A (SHANDONG KAISHENG NEW MATERIALS CO LTD) 4 January 2017 (2017-01-04) claims 1-10 paragraphs [0004] - [0006] paragraph [0020] ----- -/--	1-15

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 December 2018	20/12/2018

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TEXIER A ET AL: "Fabrication of PEEK/carbon fibre composites by aqueous suspension prepregging", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 34, no. 4, 1 February 1993 (1993-02-01), pages 896-906, XP024120464, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(93)90378-N [retrieved on 1993-02-01] the whole document voir la section "particle stabilization"; page 901 voir la section "Suspension preparation"; page 899	1-15
A	DE 41 21 915 A1 (BAYER AG) 7 January 1993 (1993-01-07) claims 1-6 column 3, line 15 - line 35 examples 1-5 column 4, line 3 - line 64	1-15
A	WO 88/03468 A2 (BASF AG [DE]) 19 May 1988 (1988-05-19) cited in the application page 14, line 20 - line 32 page 17, line 13 - line 31 examples 1,2	1-15
A	EP 2 392 550 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; AIRBUS OPERATIONS SAS [FR]) 7 December 2011 (2011-12-07) claims 1-20	1-15
A	WO 2017/117087 A1 (CYTEC IND INC [US]) 6 July 2017 (2017-07-06) paragraphs [00024] - [00025] claims 11-23	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0455149 A2	06-11-1991	CA 2041515 A1	31-10-1991
		EP 0455149 A2	06-11-1991
CN 106280938 A	04-01-2017	NONE	
DE 4121915 A1	07-01-1993	AT 143853 T	15-10-1996
		DE 4121915 A1	07-01-1993
		DE 59207343 D1	14-11-1996
		EP 0592473 A1	20-04-1994
		ES 2093261 T3	16-12-1996
		JP 2965355 B2	18-10-1999
		JP H06509031 A	13-10-1994
		WO 9301045 A1	21-01-1993
WO 8803468 A2	19-05-1988	AT 70765 T	15-01-1992
		AU 598090 B2	14-06-1990
		BR 8707527 A	21-02-1989
		CA 1319053 C	15-06-1993
		EP 0289591 A1	09-11-1988
		JP H01501233 A	27-04-1989
		US 4894105 A	16-01-1990
		WO 8803468 A2	19-05-1988
EP 2392550 A1	07-12-2011	EP 2392550 A1	07-12-2011
		FR 2960878 A1	09-12-2011
		JP 2011256389 A	22-12-2011
		US 2011300381 A1	08-12-2011
WO 2017117087 A1	06-07-2017	AU 2016380252 A1	05-07-2018
		CA 3010082 A1	06-07-2017
		CN 108472939 A	31-08-2018
		EP 3397489 A1	07-11-2018
		KR 20180099728 A	05-09-2018
		US 2017190836 A1	06-07-2017
		WO 2017117087 A1	06-07-2017

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052244

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B29B15/12 C08J5/10 C08J5/24 C08J3/05
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)
B29B B29K C08J

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	EP 0 455 149 A2 (BASF AG [DE]) 6 novembre 1991 (1991-11-06) exemples 1-5 page 4, ligne 57 - page 5, ligne 18 revendications 1-6 page 1, ligne 1 - ligne 4 -----	1-15
A	CN 106 280 938 A (SHANDONG KAISHENG NEW MATERIALS CO LTD) 4 janvier 2017 (2017-01-04) revendications 1-10 alinéas [0004] - [0006] alinéa [0020] -----	1-15

-/--

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

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 décembre 2018	20/12/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Dossin, Maxime

1

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	TEXIER A ET AL: "Fabrication of PEEK/carbon fibre composites by aqueous suspension prepregging", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 34, no. 4, 1 février 1993 (1993-02-01), pages 896-906, XP024120464, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(93)90378-N [extrait le 1993-02-01] le document en entier voir la section "particle stabilization"; page 901 voir la section "Suspension preparation"; page 899	1-15
A	DE 41 21 915 A1 (BAYER AG) 7 janvier 1993 (1993-01-07) revendications 1-6 colonne 3, ligne 15 - ligne 35 exemples 1-5 colonne 4, ligne 3 - ligne 64	1-15
A	WO 88/03468 A2 (BASF AG [DE]) 19 mai 1988 (1988-05-19) cité dans la demande page 14, ligne 20 - ligne 32 page 17, ligne 13 - ligne 31 exemples 1,2	1-15
A	EP 2 392 550 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; AIRBUS OPERATIONS SAS [FR]) 7 décembre 2011 (2011-12-07) revendications 1-20	1-15
A	WO 2017/117087 A1 (CYTEC IND INC [US]) 6 juillet 2017 (2017-07-06) alinéas [00024] - [00025] revendications 11-23	1-15

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052244

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0455149 A2	06-11-1991	CA 2041515 A1	31-10-1991
		EP 0455149 A2	06-11-1991
CN 106280938 A	04-01-2017	AUCUN	
DE 4121915 A1	07-01-1993	AT 143853 T	15-10-1996
		DE 4121915 A1	07-01-1993
		DE 59207343 D1	14-11-1996
		EP 0592473 A1	20-04-1994
		ES 2093261 T3	16-12-1996
		JP 2965355 B2	18-10-1999
		JP H06509031 A	13-10-1994
		WO 9301045 A1	21-01-1993
WO 8803468 A2	19-05-1988	AT 70765 T	15-01-1992
		AU 598090 B2	14-06-1990
		BR 8707527 A	21-02-1989
		CA 1319053 C	15-06-1993
		EP 0289591 A1	09-11-1988
		JP H01501233 A	27-04-1989
		US 4894105 A	16-01-1990
		WO 8803468 A2	19-05-1988
EP 2392550 A1	07-12-2011	EP 2392550 A1	07-12-2011
		FR 2960878 A1	09-12-2011
		JP 2011256389 A	22-12-2011
		US 2011300381 A1	08-12-2011
WO 2017117087 A1	06-07-2017	AU 2016380252 A1	05-07-2018
		CA 3010082 A1	06-07-2017
		CN 108472939 A	31-08-2018
		EP 3397489 A1	07-11-2018
		KR 20180099728 A	05-09-2018
		US 2017190836 A1	06-07-2017
		WO 2017117087 A1	06-07-2017