



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2018/11/21
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2019/05/31
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2020/05/13
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2018/052943
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2019/102145
(30) Priorité/Priority: 2017/11/21 (FR17 61024)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 33/02* (2006.01),
C08J 5/24 (2006.01), *C08K 3/22* (2006.01),
C08L 53/00 (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA FRANCE, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
GERARD, PIERRE, FR;
CLEDAT, GUILLAUME, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION LIQUIDE ADAPTEE A DES APPLICATIONS DE COMPOSITES THERMOPLASTIQUES
MOULEES A BASE DE SMC
(54) Title: LIQUID COMPOSITION FOR APPLICATIONS OF SMC-MOULDED THERMOPLASTIC COMPOSITES

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention porte sur une composition liquide comprenant, a) un polymère (méth) acrylique, b) un monomère (méth) acrylique, et c) un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique, ledit polymère (méth) acrylique comportant un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique et/ou ledit monomère (méth) acrylique portant une fonction acide carboxylique, et ladite composition liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10mPa.s et 10000mPa.s à 25°C.

(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
31 mai 2019 (31.05.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/102145 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 265/06 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2018/052943

Publiée:

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

(22) Date de dépôt international :

21 novembre 2018 (21.11.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

17 61024 21 novembre 2017 (21.11.2017) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).(72) Inventeurs : **GERARD, Pierre** ; 8, rue des Magnolias,
64230 DENGUN (FR). **CLEDAT, Guillaume** ; 16, rue
Canrobert, 59700 MARCQ EN BAROEUL (FR).(74) Mandataire : **SENF, Holger** ; 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,
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

(54) Title: LIQUID COMPOSITION FOR APPLICATIONS OF SMC-MOULDED THERMOPLASTIC COMPOSITES

(54) Titre : COMPOSITION LIQUIDE ADAPTEE A DES APPLICATIONS DE COMPOSITES THERMOPLASTIQUES
MOULEES A BASE DE SMC(57) Abstract: The invention relates to a liquid composition comprising: a) a (meth)acrylic polymer, b) a (meth)acrylic monomer,
and c) a setting agent selected from a metal oxide or a metal hydroxide, said (meth)acrylic polymer comprising a monomer carrying
a carboxylic acid function and/or said (meth)acrylic monomer carrying a carboxylic acid function, and said liquid composition having
a dynamic viscosity of between 10 mPa.s and 10000 mPa.s at 25°C.(57) Abrégé : L'invention porte sur une composition liquide comprenant, a) un polymère (méth) acrylique, b) un monomère (méth)
acrylique, et c) un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique, ledit polymère (méth)
acrylique comportant un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique et/ou ledit monomère (méth) acrylique portant une fonc-
tion acide carboxylique, et ladite composition liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10mPa.s et 10000mPa.s à 25°C.

WO 2019/102145 A1

**COMPOSITION LIQUIDE ADAPTEE A DES APPLICATIONS DE COMPOSITES
THERMOPLASTIQUES MOULEES A BASE DE SMC**

[001] L'invention concerne le domaine des matériaux composites, et plus particulièrement des pièces composites obtenues à partir de matériaux de type SMC, adaptées notamment à une utilisation dans les secteurs de l'automobile, du transport, du bâtiment, des équipements électriques et électroniques, des équipements de sport et loisirs. L'invention concerne une composition liquide et son procédé de préparation, un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné et du matériau fibreux pré-imprégné obtenu, un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite ainsi que d'une pièce en matériau composite obtenue par de tels procédés.

[Art antérieur]

[002] Depuis plusieurs dizaines d'années, l'emploi des matériaux composites à renforts fibreux et à matrice polymère connaît un essor considérable dans de nombreux secteurs, en particulier dans l'industrie automobile. Parmi les composites employés dans ce secteur, se trouvent les composites SMC (« sheet moulding compounds » en terminologie anglo-saxonne) et BMC (« bulk moulding compounds » en terminologie anglo-saxonne). Ces matériaux sont constitués d'une matrice polymère thermdurcissable, de charges minérales granulaires et de renforts fibreux sous la forme de fibres courtes ou longues. La matrice polymère thermdurcissable est généralement composée de polyester insaturé et de différents composants chimiques ajoutés à cette matrice.

[003] Ces composites sont largement utilisés car ils présentent de nombreux avantages tels que rigidité, légèreté, résistance à la corrosion, stabilité thermomécanique et isolation électrique. Outre leurs bonnes propriétés physiques et mécaniques, leurs coûts de fabrication et de mise en œuvre modérés les rendent très compétitifs par rapport aux alliages métalliques tels que les aciers et les alliages d'aluminium.

[004] Les pièces à base de SMC sont moulées par compression et se présentent en général sous forme de larges panneaux. Les pièces BMC sont moulées par compression ou de préférence par injection thermdurcissable classique, ou par injection dans un moule semi-fermé

suivie d'une phase de compression. Elles sont de plus faibles dimensions que leurs homologues SMC, mais peuvent prendre cependant des formes plus complexes en raison de leur procédé de moulage. Les composites SMC et BMC présentent généralement des matrices spécialement développées pour ce type de procédé, caractérisées par de courtes durées de polymérisation afin de pouvoir s'adapter aux cadences requises notamment dans le domaine automobile. Par exemple, ces composites peuvent être utilisés pour la fabrication de pièces de carrosserie à condition de présenter une qualité d'aspect irréprochable en termes de rendu de surface. Ils peuvent également être utilisés pour la fabrication de pièce semi-structurelle, des pièces cachées nécessitant de bonnes performances mécaniques.

[005] La fabrication de pièces employant ces matériaux composites passe par une série de processus complexes. Tout d'abord, un compound, ou pâte, mêlant charges minérales, matrice polymère et divers additifs chimiques est élaboré. Le mélange des charges et des additifs avec la matrice polymère est réalisé de manière similaire, quelle que soit la famille de composites BMC ou SMC considérée, et aboutit à l'obtention d'une pâte qui est utilisée pour imprégner le renfort fibreux. Les procédés d'imprégnation peuvent par contre différer largement selon les familles de composites. Dans le cas des BMC, un mélangeur permet l'obtention d'un compound massif stocké en sac, carton ou fût.

[006] Dans le cas des SMC, le renfort fibreux est imprégné en ligne sur une machine qui délivre en sortie des feuilles qui sont en général enroulées sur mandrin ou conditionnées au carton. Pendant l'imprégnation, lors de la préparation de composites polymères, la viscosité du sirop d'imprégnation doit être régulée et adaptée de manière à ne pas être trop fluide ou trop visqueux, afin d'imprégner correctement chaque fibre du renfort fibreux. En effet, lorsque le mouillage est partiel, soit parce que le sirop est trop fluide ou trop visqueux, des zones « nues », c'est-à-dire des zones non imprégnées, ou des zones comportant des bulles, apparaissent. Ces zones « nues » et ces bulles conduisent à l'apparition de défauts dans le matériau composite final, qui sont la cause, entre autres, d'une perte de résistance mécanique du matériau composite final.

[007] Les rouleaux de SMC obtenus sont ensuite stockés pendant une période de quelques jours, appelée la phase de mûrissement, qui permet

d'obtenir un matériau facilement manipulable. En effet, alors que le compound SMC présente en début de procédé une viscosité faible à température ambiante pour être acheminée par écoulement et imprégner efficacement le renfort fibreux à cette température, les composites à

5 pâte SMC doivent présenter une viscosité très élevée à température ambiante afin d'être aisément acheminés, découpés, défilmés et déposés dans la presse sans être altérés lors de leur moulage. Ainsi, entre leur fabrication et leur moulage, les renforts fibreux pré-imprégnés, ou compounds SMC, nécessitent une étape de modification de leur

10 viscosité appelée étape de mûrissement, pendant laquelle leur viscosité augmente jusqu'à ce qu'ils deviennent manipulables à température ambiante. Or, tous les polymères ou matrices polymériques ne peuvent pas supporter une telle modification de viscosité sans dégradation de leur propriété physiques. Ainsi, aujourd'hui, les pâtes SMC sont

15 généralement constituées d'une matrice thermodurcissable à base d'une résine polyester insaturé permettant une telle étape de mûrissement.

[008] L'étape de mûrissement est généralement initiée par réaction de la résine polyester insaturé avec un oxyde ou hydroxyde métallique tel que l'oxyde de magnésium (MgO) communément appelé magnésie. En général,

20 cela permet de générer en quelques jours à température ambiante une forte augmentation de la viscosité de la pâte d'imprégnation puis après environ quelques jours de mûrissement, un ralentissement de l'augmentation de la viscosité pour atteindre un pseudo-palier. Ce temps de mûrissement non compressible peut entraîner un ralentissement

25 des cycles industriels.

[009] Ensuite, les composites SMC sont ensuite mis en forme par compression dans un moule chaud. Pour certaines applications, il est fortement souhaitable de disposer d'une composition liquide qui polymérise rapidement avec une bonne conversion afin d'augmenter la

30 productivité. En outre, le contact avec le moule chaud peut s'accompagner de phénomènes de retrait néfastes qui peuvent être compensés par l'ajout d'additifs appropriés. Les pâtes SMC sont généralement constituées d'une matrice thermodurcissable à base d'une résine polyester insaturé mélangée à un additif thermoplastique. En

35 effet, la présence d'un additif thermoplastique permet de compenser le retrait généralement observé. Néanmoins, il n'est pas possible d'augmenter trop la concentration en thermoplastique car une

augmentation du taux en additif thermoplastique entraine en général une inversion de phase. Ainsi, un additif anti-retrait conventionnel est rarement incorporé à plus de 25 % dans la matrice car l'inversion de phase n'est pas souhaitable : une phase UPR discrète dans une phase thermoplastique continuerait à une forte diminution du module d'élasticité du composite. Un taux élevé en additif thermoplastique engendrerait également des problèmes de mise œuvre du compound (viscosité trop importante de la pâte d'imprégnation).

[010] Le document EP 2336241 décrit un sirop de résine pour réaliser un marbre artificiel et un procédé de fabrication d'un tel sirop.

[011] Le document FR3002943 décrit un sirop d'imprégnation d'un substrat fibreux comprenant agent ignifugeant. L'agent ignifugeant ne devait pas perturber la viscosité du sirop afin de permettre une imprégnation correcte des fibres.

[012] Ainsi, les méthodes actuelles ne permettent pas l'utilisation d'une matrice polymérique à base de thermoplastique dans un procédé de type SMC alors que cela pourrait permettre le thermoformage et le recyclage de ces composites.

[013] Il existe donc un besoin pour de nouvelles compositions liquides pour l'imprégnation de renforts fibreux, pouvant être mis en œuvre dans des procédés de fabrication de composite de type SMC et capables de répondre aux problèmes engendrés par les méthodes existantes.

[Problème technique]

[014] L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer une composition liquide pouvant être utilisée pour l'imprégnation d'un renfort fibreux par exemple dans le cadre de la préparation d'un composite de type SMC, ladite composition permettant d'augmenter la cadence de production de pièces composites notamment en raccourcissant l'étape de mûrissement (e.g. pour une atteinte du palier de viscosité plus rapidement de façon à éviter des problèmes de qualité sur la pièce polymérisée), en limitant le retrait généralement observé dans cette application, et en permettant une polymérisation très rapide.

[015] L'invention a en outre pour but de proposer un matériau composite polymère pouvant prendre la forme de ruban pré-imprégné, étant thermoformable et facilement recyclable. En outre, les pièces

composites fabriquées selon l'invention sont légères et présentent des propriétés mécaniques et esthétiques avantageuses, notamment pour une application dans le domaine automobile.

5 **[Brève description de l'invention]**

[016] A cet effet, l'invention porte sur une composition liquide comprenant,

a) un polymère (méth)acrylique,

b) un monomère (méth)acrylique, et

10 c) un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique,

ledit polymère (méth)acrylique comportant un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique et/ou ledit monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique, et

15 ladite composition liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa.s et 10 000 mPa.s à 25 °C.

[017] La composition liquide selon l'invention, comme cela sera montré dans les exemples, permet de réduire le temps de mûrissement et d'atteindre beaucoup plus rapidement le pseudo palier de viscosité.

20 Ainsi, cette composition répond aux problématiques soulevées dans l'état de la technique lors d'une recherche d'augmentation de la cadence de production de pièces composites. En outre, cette composition liquide permet de réduire le retrait habituellement observé lors de la polymérisation, dans un moule, de la composition imprégnant un renfort
25 fibreux. En outre, une telle composition permet la production de composites thermoplastiques qui pourront être thermoformés et plus recyclés que des composites thermodurcissables.

[018] Selon d'autres caractéristiques avantageuses de la composition liquide :

30 - le poids moléculaire moyen en poids du polymère (méth)acrylique est supérieur ou égale à 70 000 g/mol, de préférence supérieur ou égale à 80 000 g/mol, et de façon plus préférée supérieur ou égale à 85 000 g/mol. En effet, avec un tel poids moléculaire et la présence de ces chaînes macromoléculaires, les propriétés
35 mécaniques de la pièce composite formée à partir de cette

composition liquide sont améliorées s'approchant des propriétés mécaniques de composite thermodurcissable.

- Elle comporte au moins deux amorceurs et, à une température donnée, les deux amorceurs présentent des temps de demi-vie différents. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse car elle permet de réduire le temps de polymérisation et donne donc la possibilité d'intégrer une telle polymérisation dans des procédés industriels où la cadence est particulièrement élevée.

[019] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur un procédé de préparation d'une composition liquide selon l'invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) préparation d'un mélange de polymère (méth)acrylique et de monomère (méth)acrylique, ledit polymère (méth)acrylique comportant un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique et/ou ledit monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique,
- ii) ajout d'un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique, au mélange préparé dans l'étape précédente.

[020] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur l'utilisation de la composition liquide selon l'invention, ou préparée par le procédé de préparation selon l'invention, pour imprégner un renfort fibreux.

[021] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné, comprenant une étape d'imprégnation d'un renfort fibreux avec une composition liquide selon l'invention.

[022] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur un matériau fibreux pré-imprégné comprenant : une composition liquide selon l'invention et un renfort fibreux.

[023] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné, comprenant une étape d'imprégnation d'un renfort fibreux avec une composition liquide selon

l'invention et une étape de mûrissement pendant laquelle la viscosité de la composition augmente jusqu'à atteindre un palier.

[024] De préférence, le matériau fibreux pré-imprégné est un matériau fibreux pré-imprégné en feuille.

5 [025] De façon avantageuse, le renfort fibreux est composé de fibres continues, lesdites fibres continues présentant un rapport de forme d'au moins 1000. En effet, un tel rapport de forme permet d'obtenir des pièces composites ayant de meilleures propriétés mécaniques. Par exemple, avantageusement, dans le procédé SMC, si les fibres courtes
10 et les charges minérales sont remplacées par des fibres continues (i.e. ayant un rapport de forme élevé) cela permet d'augmenter les propriétés mécaniques et ainsi permet de réaliser des pièces structurelles.

[026] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à partir d'un matériau
15 fibreux pré-imprégné selon l'invention, ledit procédé comportant une étape de mise en forme du matériau fibreux pré-imprégné et une étape de polymérisation.

[027] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur une pièce en matériau composite obtenue par le procédé de fabrication selon
20 l'invention. Avantageusement la pièce en matériau composite est une pièce en trois dimensions.

[028] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures
25 annexées qui représentent :

- Figure 1, un procédé industriel de fabrication de renforts fibreux pré-imprégnés selon l'invention.
- Figures 2A et 2B, l'effet du taux d'agent de mûrissement sur la viscosité de deux compositions liquides selon l'invention après
30 7 jours. Les concentrations en agent de mûrissement sont respectivement 1 phr (carré), 5 phr (triangle) et 10 phr (rond).
- Figure 3, la viscosité en fonction du temps de deux compositions liquides selon l'invention comportant différentes quantités de fonctions carboxyle dans le polymère (méth)acrylique à savoir 1,5
35 % (triangle) et 4,5% (carré) et mélange de deux polymères (méth)acryliques avec 1,5 % et 4,5% respectivement des fonctions carboxyle dans le polymère (méth)acrylique (losange) .

[Description de l'invention]

[029] Le terme « monomère », dans le présent contexte, désigne une molécule qui peut subir une polymérisation. L'expression « motif
5 monomère » désigne au sein d'un polymère, une portion du polymère correspondant à un des monomères utilisés pour la synthèse du polymère.

[030] Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne un type quelconque de monomère acrylique ou méthacrylique.

[031] On entend par « monomère (méth)acrylique », tout type de monomère
10 acrylique et méthacrylique.

[032] Le terme « polymérisation », dans le présent contexte, désigne le procédé de conversion d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

[033] Par « polymère », on entend soit un copolymère soit un
15 homopolymère. On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes et par « homopolymère », un polymère regroupant des unités monomères identiques. On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant une ou plusieurs séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères distinctes,
20 les séquences polymères étant chimiquement différentes l'une de l'autre et étant liées entre elles par une liaison covalente. Ces séquences polymères sont encore dénommées blocs polymères.

[034] On entend par « polymère thermoplastique », au sens de l'invention, un polymère généralement solide à température ambiante,
25 pouvant être cristallin, semi-cristallin ou amorphe, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (Tg) et s'écoule à plus haute température et pouvant observer une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (Tf) (lorsqu'il est semi-cristallin ou
30 cristallin), et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de fusion et en dessous de sa température de transition vitreuse. Cela s'applique également à des polymères thermoplastiques légèrement réticulés par la présence de monomères ou d'oligomères multifonctionnels dans la formulation de la
35 composition liquide selon l'invention, en pourcentage massique de préférence inférieur à 10 %, de préférence inférieur à 5 % et de façon

préférée inférieur à 2 % qui peuvent être thermoformés lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de la température de ramollissement.

[035] On entend par « polymère (méth)acrylique », un polymère comprenant essentiellement des monomères (méth)acryliques qui
5 représentent au moins 50% en poids du polymère (méth)acrylique.

[036] Le terme « PMMA », au sens de l'invention, désigne des homo- et copolymères de méthacrylate de méthyle (MMA), le rapport en poids de MMA dans le PMMA étant de préférence d'au moins 70 % en poids pour le copolymère de MMA.

10 [037] On entend par « polymère thermodurcissable », au sens de l'invention, une matière plastique qui se transforme de manière irréversible par polymérisation en un réseau polymère insoluble.

[038] L'expression « composite polymère », au sens de l'invention, désigne un matériau multi composant comprenant au moins deux composants
15 non miscibles dans lequel au moins un composant est un polymère et l'autre composant peut par exemple être un renfort fibreux.

[039] On entend par « renfort fibreux », au sens de l'invention, plusieurs fibres, des stratifils unidirectionnels ou un mat à filament continu, des tissus, des feutres ou des non-tissés qui peuvent être
20 sous la forme de bandes, nappes, tresses, mèches ou pièces.

[040] On entend par « matrice », une matière servant de liant et capable de transférer des efforts au renfort fibreux. La « matrice de polymère » comporte des polymères mais peut également comporter d'autres composés ou matériaux. Ainsi, la « matrice de polymère
25 (méth)acrylique », se rapporte à tout type de composés, polymères, oligomères, copolymères ou copolymères à blocs, acryliques et méthacryliques. Cependant, on ne sortirait pas du cadre de l'invention si la matrice de polymère (méth)acrylique comprend jusqu'à 10% en poids, de préférence moins de 5% en poids d'autres monomères non acryliques, choisis par exemple dans le groupe : butadiène, isoprène, styrène,
30 styrène substitué tel que l' α -méthylstyrène ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphthalènes et vinyl pyridines.

[041] Le terme « amorceur radicalaire », au sens de l'invention, désigne un composé qui peut démarrer/initier la polymérisation d'un
35 monomère ou de monomères.

[042] Le terme « temps de demi-vie » $t_{1/2}$, dans le présent contexte, désigne le temps nécessaire pour qu'une quantité initiale d'initiateur

diminue en concentration de moitié. Ce temps est généralement une fonction de la température.

[043] L'abréviation « phr » désigne des parties en poids par cent parties de composition. Par exemple 1 phr d'initiateur dans la composition signifie que 1 kg d'initiateur est ajouté à 100 kg de composition.

[044] L'abréviation « ppm » désigne des parties en poids par million de parties de composition. Par exemple, 1000 ppm d'un composé dans la composition signifie que 0,1 kg de composé est présent dans 100 kg de composition.

[045] Dans la suite de la description, les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments.

[046] **Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition liquide** comprenant un polymère (méth)acrylique, ou polymère (méth)acrylique précurseur, et un monomère (méth)acrylique. Elle peut notamment comprendre un monomère (méth)acrylique, un polymère (méth)acrylique précurseur et un amorceur radicalaire tel que cela est décrit dans WO2013056845 et WO2014013028.

[047] Cette composition liquide comprend également un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique et elle est notamment caractérisée par le fait qu'elle comporte des monomères (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique, ces monomères étant libres en solution ou intégrés dans le polymère (méth)acrylique. Ainsi, plus particulièrement, ledit polymère (méth)acrylique et/ou ledit monomère (méth)acrylique comportent au moins une fonction acide carboxylique. Selon un mode de réalisation d'une composition liquide selon l'invention, le monomère (méth)acrylique porte une fonction acide carboxylique et le polymère (méth)acrylique comporte un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique.

[048] Pendant l'imprégnation, lors de la préparation de composite polymère, la viscosité de la composition liquide (méth)acrylique, ou sirop d'imprégnation, doit être régulée et adaptée de manière à ne pas être trop fluide ou trop visqueux, afin d'éviter une perte de résistance

mécanique du matériau composite final. De plus, il est souhaitable de disposer d'une composition liquide qui polymérise rapidement avec une bonne conversion afin d'augmenter la productivité.

[049] Ainsi, ladite composition liquide présente une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa.s et 10 000 mPa.s à 25 °C. La viscosité dynamique de la composition liquide ou du sirop (méth)acrylique est dans une plage de 10 mPa*s à 10 000 mPa*s, de préférence de 20 mPa*s à 7 000 mPa*s et avantageusement de 20 mPa*s à 5 000 mPa*s. La viscosité de la composition liquide (méth)acrylique, ou sirop (méth)acrylique liquide, peut être aisément mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25 °C. Si le sirop (méth)acrylique liquide présente un comportement newtonien, c'est-à-dire sans fluidification par cisaillement, la viscosité dynamique est indépendante du cisaillement dans un rhéomètre ou de la vitesse du mobile dans un viscosimètre. Si la composition liquide présente un comportement non newtonien, c'est-à-dire avec fluidification par cisaillement, la viscosité dynamique est mesurée à un taux de cisaillement de $1s^{-1}$ à 25 °C.

[050] **Le monomère (méth)acrylique** est par exemple choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères alkylacryliques, des monomères alkylméthacryliques, des monomères hydroxyalkylacryliques et des monomères hydroxyalkylméthacryliques, et des mélanges de ceux-ci.

[051] De préférence, le monomère (méth)acrylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères hydroxyalkylacryliques, des monomères hydroxyalkylméthacryliques, des monomères alkylacryliques, des monomères alkylméthacryliques et des mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle contenant de préférence de 1 à 12 carbones linéaires, ramifiés ou cycliques.

[052] De façon plus préférée, le monomère (méth)acrylique comporte une fonction acide carboxylique et une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec un méthacrylate de méthyle.

[053] Le monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique peut être par exemple sélectionné parmi : acide acrylique, acide citraconique, acide itaconique, acide mésaconique, acide méthacrylique, et des mélanges de ceux-ci. Le monomère (méth)acrylique

portant une fonction acide carboxylique est de préférence sélectionné parmi : acide méthacrylique, acide acrylique, et des mélanges de ceux-ci.

5 [054] Ainsi, avantageusement, le monomère (méth)acrylique est choisi parmi un mélange comportant :

- un premier monomère (méth)acrylique sélectionné parmi : méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-butyle, acrylate
10 d'isobutyle, méthacrylate de n-butyle, méthacrylate d'isobutyle, acrylate de cyclohexyle, méthacrylate de cyclohexyle, acrylate d'isobornyle, méthacrylate d'isobornyle, acrylate d'hydroxyéthyle et méthacrylate de hydroxyéthyle, et
- un deuxième monomère (méth)acrylique sélectionné parmi : acide
15 méthacrylique, acide acrylique, et des mélanges de ceux-ci.

[055] Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids et de préférence au moins 60 % en poids du monomère (méth)acrylique est du méthacrylate de méthyle. Plus préférentiellement au moins 70 % en poids,
20 avantageusement au moins 80 % en poids et encore plus avantageusement 90 % en poids du monomère est du méthacrylate de méthyle.

[056] De façon préférée, la composition liquide selon l'invention peut comporter au moins 0,1 % en poids de monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique, de façon plus préférée au moins 1 %
25 en poids.

[057] Par exemple, elle peut comporter au moins 0,1 % en poids d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.

[058] Par exemple, elle peut comporter entre 0,1 % en poids et 10 % en poids d'un monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique. De préférence, elle peut comporter entre 0,1 % en poids
30 et 10 % en poids d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique. De façon plus préférée, elle peut comporter entre 1 % en poids et 6 % en poids d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.

35 [059] **En ce qui concerne le polymère (méth)acrylique**, ou polymère (méth)acrylique précurseur, il peut être mentionné des méthacrylates de polyalkyle ou des acrylates de polyalkyle. Selon un mode de

réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique précurseur est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

[060] Selon un mode de réalisation, l'homo- ou copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend au moins 70 %, de préférence au moins 80 %, avantageusement au moins 90 % et plus avantageusement au moins 95 % en poids de méthacrylate de méthyle.

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

[062] Le polymère (méth)acrylique peut être un copolymère statistique ou un copolymère à blocs. L'homme du métier pourra trouver des procédés de préparation de copolymère à blocs, notamment dans le document WO2014135815.

[063] Le copolymère de méthacrylate de méthyle comprend de 70 % à 99,9 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,1 % à 30 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle.

[064] Selon un premier mode de réalisation préféré, le copolymère de méthacrylate de méthyle comprend de 80 % à 99,9 %, avantageusement de 90 % à 99,9 % et plus avantageusement de 90 % à 99,8 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,1 % à 20 %, avantageusement de 0,1 % à 10 % et plus avantageusement de 0,2 % à 10 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle.

[065] De préférence, le polymère (méth)acrylique comporte un monomère ou un comonomère porteur d'une fonction acide carboxylique. De façon préférée, le comonomère porteur d'une fonction acide carboxylique est choisi parmi : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, et des mélanges de ceux-ci.

[066] De façon préférée, le polymère (méth)acrylique comporte au moins 0,1 % en poids d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique. De façon plus préférée, le polymère (méth)acrylique comporte au moins 1 % en poids, de façon encore plus préférée au moins 1,5 % en poids d'un monomère portant une fonction acide carboxylique. Par exemple, le polymère (méth)acrylique comporte entre 1 % et 10 % d'un monomère

porteur d'une fonction acide carboxylique. De façon préférée, le polymère (méth)acrylique comporte entre 0,5 % et 6 % d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique.

[067] Selon une variante, on pourrait utilisé aussi un mélange de deux polymères (méth)acryliques, chaque un comporte au moins 0,1 % en poids d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique, et préférentiellement les polymère (méth)acryliques comporte entre 0,5 % et 6 % d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique. La différence entre le deux polymères (méth)acryliques, chaque un comporte au moins 0,1 % en poids d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique est la composition ou la masse moléculaire. Soit la quantité en monomère porteur d'une fonction acide carboxylique est différent, au moins 0,25% en poids dans le polymère (méth)acrylique, préférentiellement au moins 0,5% en poids et plus préférentiellement au moins 1% en poids; soit la différence de la masse moléculaire en poids Mw est au moins 10 000g/mol, préférentiellement 20 000g/mol, plus préférentiellement 25 000g/mol.

[068] Ainsi, de façon préférée, le monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique ou monomère porteur d'une fonction acide carboxylique sont sélectionnés parmi : l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

[069] De façon avantageuse, le poids moléculaire moyen en poids du polymère (méth)acrylique est élevé, c'est-à-dire supérieur à 70 000 g/mol, de préférence supérieur à 85 000 g/mol et de façon plus préférée préférence supérieur ou égale à 100 000 g/mol. Le poids moléculaire moyen en poids peut être mesuré par chromatographie d'exclusion stérique. L'utilisation d'un polymère (méth)acrylique ayant un poids élevé permet d'obtenir de meilleurs propriétés mécaniques pour la pièce composite finale avec des propriétés mécaniques s'approchant de composites thermodurcissables.

[070] Le polymère (méth)acrylique précurseur est totalement soluble dans le monomère (méth)acrylique ou dans le mélange de monomères (méth)acryliques. Il permet d'augmenter la viscosité du monomère (méth)acrylique ou du mélange de monomères (méth)acryliques. La composition liquide ou solution obtenue est généralement appelée

« sirop » ou « prépolymère ». La valeur de viscosité dynamique du sirop (méth)acrylique liquide est comprise entre 10 mPa.s et 10 000 mPa.s. La viscosité du sirop peut être aisément mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25°C. Avantageusement, le sirop (méth)acrylique liquide ne contient aucun solvant additionnel ajouté volontairement.

[071] **En ce qui concerne l'agent de mûrissement**, il est sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique. Il peut par exemple être sélectionné parmi : MgO, Mg(OH)₂, CaO, Ca(OH)₂ ou ZnO. De façon préférée, l'agent de mûrissement est de l'oxyde de magnésium.

[072] Selon un mode de réalisation préféré, la composition liquide selon l'invention comprend au moins 0,5 phr d'agent de mûrissement. De façon plus préférée, elle comprend entre 1 phr et 10 phr d'agent de mûrissement. De façon encore plus préférée, elle comprend entre 1 phr et 5 phr d'agent de mûrissement.

[073] Afin de conserver une viscosité dynamique de la composition liquide ou du sirop (méth)acrylique, outre le fait que cela permette une bonne imprégnation du renfort fibreux, si nécessaire, et de conserver les propriétés thermoplastiques de la matrice obtenue après polymérisation du renfort fibreux pré-imprégné avec le sirop, les composés du sirop sont incorporés dans les pourcentages en masse suivants :

- le monomère (méth)acrylique dans la composition liquide ou le sirop (méth)acrylique sont présents dans des proportions comprises entre 40 % et 90 % en poids et de préférence entre 45 % et 85 % en poids de la composition consistant en le monomère (méth)acrylique et le polymère (méth)acrylique,
- le polymère (méth)acrylique dans la composition liquide ou le sirop (méth)acrylique sont présents dans des proportions comprises entre 10 % et 60 % en poids et avantageusement entre 15 % et 55 % en poids de la composition consistant en le(s) monomère (méth)acrylique et le polymère (méth)acrylique, de façon préférée, le polymère (méth)acrylique dans la composition

liquide est présent dans des proportions comprises entre 18 % et 30 %, de façon plus préférée entre 20 et 25 % en poids de la composition consistant en le monomère (méth)acrylique et le polymère (méth)acrylique.

5

[074] Ainsi, un premier mode de réalisation préféré, une composition liquide selon l'invention peut comprendre :

a) de 10 % en poids à 60 % en poids de polymère (méth)acrylique,

b) de 40 % en poids à 90 % en poids de monomère (méth)acrylique,

10 dont au moins 0,1 % en poids d'un monomère (méth)acrylique

portant une fonction acide carboxylique, et

de 0,5 phr à 10 phr d'agent de mûrissement.

[075] La quantité de polymère (méth)acrylique et de monomère (méth)acrylique est exprimée en poids de la composition consistant en
15 le monomère (méth)acrylique et le polymère (méth)acrylique.

[076] Ainsi, un second mode de réalisation préféré, une composition liquide selon l'invention peut comprendre :

a) de 10 % en poids à 60 % en poids d'un polymère

20 (méth)acrylique, ledit polymère (méth)acrylique comportant au moins 1 %, en poids d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique,

b) de 40 % en poids à 90 % en poids de monomère

(méth)acrylique, et

25 de 0,5 phr à 10 phr d'agent de mûrissement.

[077] La quantité de polymère (méth)acrylique et de monomère (méth)acrylique est exprimée en poids de la composition consistant en le monomère (méth)acrylique et le polymère (méth)acrylique.

30 [078] **La composition liquide peut en outre comporter un amorceur radicalaire.** Les amorceurs radicalaires génèrent des radicaux qui initient le(s) monomère(s) pour démarrer une polymérisation radicalaire des monomères afin de former les chaînes de polymère par propagation.

35 [079] Il peut être mentionné des amorceurs de polymérisation radicalaires de préférence hydrosolubles ou des amorceurs de polymérisation radicalaires liposolubles ou partiellement liposolubles. Les amorceurs de polymérisation radicalaires

hydrosolubles sont notamment les persulfates de sodium, de potassium ou d'ammonium, utilisés seuls ou en présence d'agents réducteurs tels que les métabisulfites ou hydrosulfites de sodium, le thiosulfate de sodium, le formaldéhyde sulfoxylate de sodium, un mélange de sel disodique de 2-hydroxy-2-sulfinioacide acétique, de sulfite de sodium et de sel disodique de 2-hydroxy-2-sulfoacide acétique ou encore un mélange de sel disodique de l'hydroxysulfinio d'acide acétique et de sel disodique de l'hydroxysulfo d'acide acétique. Les amorceurs de polymérisation radicalaires liposolubles ou partiellement liposolubles sont notamment des peroxydes ou hydroperoxydes, du 1,1,2,2-Tetraphényléthane-1,2-diol ou un autre amorceur C-C et des dérivés de l'azobisisobutyronitrile.

[080] Les peroxydes ou hydroperoxydes peuvent être utilisés en combinaison avec les agents réducteurs de façon à baisser leur température d'activation.

[081] De préférence, un amorceur radicalaire est activé par la chaleur. Ainsi, l'amorceur est de préférence stable à température ambiante afin de permettre un stockage du compound de plusieurs semaines si nécessaire sans consommation d'inhibiteur. La décomposition de l'amorceur doit être en revanche très rapide à la température de moulage, afin de permettre une cadence de production élevée (i.e. cycle de production de 2 à 3 minutes). Des peroxydes ayant un temps de demi-vie inférieur à 1 heure à des températures comprises entre 40°C et 150°C sont donc privilégiés. Avantagusement, l'amorceur radicalaire peut être choisi parmi un composé comprenant un groupe peroxy ou des composés comprenant un groupe azo et, de préférence, parmi un composé comprenant un groupe peroxy. De préférence, le composé comprenant un groupe peroxy est choisi parmi des peroxydes de diacycle, des peroxyesters, des peroxydicarbonates, des peroxycarbonates, des peroxydes de dialcyle, des peroxyacétals, un hydroperoxyde ou un peroxyacétal.

[082] Dans un mode de réalisation particulier, la composition liquide selon l'invention peut comporter au moins deux amorceurs. Dans ce cas, ces amorceurs radicalaires sont sélectionnés de telle façon à ce qu'à une température donnée T_1 , les deux amorceurs présentent, des temps de demi-vie différents.

[083] Plus préférablement, le deuxième amorceur radicalaire présente, à une température donnée T_1 , un temps de demi-vie $t_{1/2}$ qui est au moins deux fois le temps de demi-vie $t_{1/2}$ du premier amorceur radicalaire. Encore plus préférablement, le deuxième amorceur radicalaire présente,

5 à une température donnée T_1 , un temps de demi-vie $t_{1/2}$ qui est au moins trois fois, avantageusement quatre fois, plus avantageusement cinq fois, encore plus avantageusement six fois le temps de demi-vie $t_{1/2}$ du premier amorceur radicalaire.

[084] De préférence, la température T_1 est comprise entre 20 °C et

10 160 °C, plus préférablement entre 40 °C et 140 °C et avantageusement entre 50 °C et 130 °C.

[085] Plus préférablement, le premier amorceur radicalaire présente un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure à une température comprise entre 40 °C et 90 °C, encore plus préférablement entre 45 °C et 80 °C et encore

15 plus préférablement entre 50 °C et 75 °C.

[086] Plus préférablement, le deuxième amorceur radicalaire présente un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure à une température d'au moins 70 °C, encore plus préférablement d'au moins 75 °C.

[087] Plus préférablement, le deuxième amorceur radicalaire présente

20 un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure à une température comprise entre 70 °C et 150 °C, encore plus préférablement entre 75 °C et 140 °C et encore plus préférablement entre 75 °C et 130 °C.

[088] Ces amorceurs radicalaires peuvent également être sélectionnés tel façon à ce que, pour un temps de demi-vie donné, la différence de

25 la température est d'au moins 5 K entre les deux amorceurs. Cela signifie que si, pour un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure, la température du premier amorceur radicalaire est de 75 °C, la température du deuxième amorceur radicalaire pour un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure est d'au moins 80 °C.

[089] De préférence, la différence de la température pour un temps de demi-vie donné entre le premier amorceur radicalaire et le deuxième amorceur radicalaire est d'au plus 50 K. Cela signifie que si, pour un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure, la température du premier amorceur radicalaire est de 50 °C, la température du deuxième amorceur radicalaire pour un temps de demi-vie $t_{1/2}$ de 1 heure est d'au plus

35 100 °C.

[090] Plus préférablement, la différence de température pour un temps de demi-vie donné entre les amorceurs radicalaires est comprise entre 5 K et 50 K et, plus préférablement, entre 6 K et 40 K et, encore plus préférablement, entre 7 K et 30 K.

[091] Le pourcentage massique d'amorceur par rapport au poids total de mélange de monomères (méth)acrylique de la composition liquide est de préférence compris entre 0,05 % en poids et 3 % en poids, de préférence entre 0,1 % en poids et 2 % en poids.

[092] Les amorceurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxyde de diisobutyryle, peroxyneodécanoate de cumyle, peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), peroxyneodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxyneohéptanoate de cumyle, peroxydicarbonate de di-n-propyle, peroxyneodécanoate de tert-amyle, peroxydicarbonate de di-sec-butyle, peroxydicarbonate de diisopropyle, peroxydicarbonate de di(4-tert-butylcyclohexyle), peroxydicarbonate de di-(2-éthylhexyle), peroxyneodécanoate de tert-butyle, peroxydicarbonate de di-n-butyle, peroxydicarbonate de dicétyl, peroxydicarbonate de dimyristyle, peroxyphthalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxyneohéptanoate de tert-butyle, peroxyphthalate de tert-amyle, peroxyphthalate de tert-butyle, peroxyde de di-(3,5,5-triméthylhexanoyle), peroxyde de dilauroyle, peroxyde de didécanoyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)-hexane, peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxy-2-éthylhexanoate de tert-amyle, peroxyde de dibenzoyl, peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, peroxydiéthylacétate de tert-butyle, peroxyisobutyrate de tert-butyle, 1,1-di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, 1,1-di(tert-amylperoxy)cyclohexane, 1,1-di-(tert-butylperoxy)-cyclohexane, peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-amyle, peroxyacétate de tert-amyle, peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle, 2,2-di-(tert-butylperoxy)-butane, peroxyisopropylcarbonate de tert-butyle, peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-butyle, peroxybenzoate de tert-amyle, peroxyacétate de tert-butyle, 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate de butyle, peroxybenzoate de tert-butyle, peroxyde de di-tert-amyle, peroxyde de dicumyle, di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzène, 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, peroxyde de tert-butylcumyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, peroxyde de di-tert-butyle, 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-

triperoxonane, 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), 2,2'-azodi-(2-méthylbutyronitrile), azobisiso-butyramide, 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), 1,1'-azodi(hexahydrobenzonitrile) ou 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque).

5 [093] De préférence, le premier amorceur radicalaire est choisi parmi les peroxyneodécanoate de cumyle, peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), peroxyneodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxyneohéptanoate de cumyle, peroxydicarbonate de di-n-propyle, peroxyneodécanoate de tert-amyle, peroxydicarbonate de di-sec-butyle,
 10 peroxydicarbonate de diisopropyle, peroxydicarbonate de di(4-tert-butylcyclohexyle), peroxydicarbonate de di-(2-éthylhexyle), peroxyneodécanoate de tert-butyle, peroxydicarbonate de di-n-butyle, peroxydicarbonate de dicétyl, peroxydicarbonate de dimyristyle, peroxy-pivalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxyneohéptanoate de
 15 tert-butyle, peroxy-pivalate de tert-amyle, peroxy-pivalate de tert-butyle, peroxyde de di-(3,5,5-triméthylhexanoyl), peroxyde de dilauroyle, peroxyde de didécanoyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)-hexane ou peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle.

20 [094] De préférence, le deuxième amorceur radicalaire est choisi parmi les peroxy-pivalate de tert-amyle, peroxy-pivalate de tert-butyle, peroxyde de di-(3,5,5-triméthylhexanoyl), peroxyde de dilauroyle, peroxyde de didécanoyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)-hexane, peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxy-
 25 2-éthylhexanoate de tert-amyle, peroxyde de dibenzoyl, peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, peroxydiéthylacétate de tert-butyle, peroxyisobutyrate de tert-butyle, 1,1-di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, 1,1-di(tert-amylperoxy)cyclohexane, 1,1-di-(tert-butylperoxy)-cyclohexane, peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-
 30 amyle, peroxyacétate de tert-amyle, peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle, 2,2-di-(tert-butylperoxy)-butane, peroxyisopropylcarbonate de tert-butyle, peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-butyle, peroxybenzoate de tert-amyle, peroxyacétate de tert-butyle, 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate de butyle, peroxybenzoate de
 35 tert-butyle, peroxyde de di-tert-amyle, peroxyde de dicumyle, di-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, peroxyde de tert-butylcumyle, 2,5-diméthyl-2,5-

di(tert-butylperoxy)hexyne-3, peroxyde de di-tert-butyle ou 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane.

[095] Le rapport entre les deux amorceurs radicalaires est compris entre 1/10 et 10/1, de préférence entre 1/5 et 5/1 et plus
5 préférablement entre 1/4 et 4/1.

[096] Dans un premier mode de réalisation préféré, le premier amorceur radicalaire est choisi parmi le peroxydicarbonate de di(4-tert-butylcyclohexyle).

[097] Le deuxième amorceur radicalaire dans ce premier mode de
10 réalisation préféré est choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle, le peroxyde de dilauroyle et le peroxyde de didécanoyle.

[098] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le premier amorceur radicalaire est choisi parmi le peroxydicarbonate de dicétyle.

[099] Le second amorceur radicalaire dans ce deuxième mode de
15 réalisation préféré est choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle, le peroxyde de dilauroyle et le peroxyde de didécanoyle.

[0100] Dans un troisième mode de réalisation préféré, le premier
20 amorceur radicalaire est choisi parmi le peroxydicarbonate de dimyristyle.

[0101] Le deuxième amorceur radicalaire dans ce troisième mode de
réalisation préféré est choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le
25 peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle, le peroxyde de dilauroyle et le peroxyde de didécanoyle.

Les charges et additifs

[0102] La composition liquide selon l'invention peut comporter en outre
un ou plusieurs additifs et/ou une ou plusieurs charges. L'ensemble
30 des additifs et charges facultatifs sont ajoutés à la composition liquide, ou sirop (méth)acrylique liquide, avant l'imprégnation et/ou la polymérisation. Une charge n'est pas considérée comme un additif dans le cadre de la présente invention.

[0103] Les **charges carbonées** peuvent être en particulier du charbon
35 actif, de l'anhracite naturel, de l'anhracite synthétique, du noir de carbone, du graphite naturel, du graphite synthétique, des

nanocharges carbonées ou leurs mélanges. Elles sont de préférence choisies parmi des nanocharges carbonées, en particulier des graphènes et/ou des nanotubes de carbone et/ou des nanofibrilles de carbone ou leurs mélanges. Ces charges permettent de conduire l'électricité et la chaleur, et permettent par conséquent d'améliorer la lubrification de la matrice polymère lorsqu'elle est chauffée. Elles peuvent permettre alors une réduction accrue des temps de cycle ou faciliter l'assemblage, l'ajustement ou la réparation des pièces composites.

[0104] Les **charges minérales** comprennent notamment les hydroxydes métalliques, qui se présentent plus particulièrement sous forme de trihydrate d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$), de carbonate de calcium, de silicates, de sulfure de zinc, d'oxydes de fer, de dioxyde de titane, de silice ou de nanocharges minérales telles que des nanodioxyde de titane ou des nanosilices. De préférence, la composition selon l'invention comporte en outre une charge minérale sélectionnée parmi : le carbonate de calcium (CaCO_3), le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), et la silice (SiO_2). Le carbonate de calcium peut par exemple prendre la forme de particules d'un diamètre d'environ 5 μm et de préférence d'au plus 5 μm .

[0105] La composition liquide selon l'invention peut ne pas comporter de charges. Lorsque des charges sont ajoutées, la quantité de charges peut par exemple être comprise entre 50 phr et 400 phr, de préférence entre 75 phr et 300 phr et de façon plus préférée entre 100 phr et 250 phr.

[0106] En tant **qu'additifs**, il est possible de mentionner les additifs organiques tels que des modificateurs de la résistance aux impacts ou des copolymères séquencés, des stabilisateurs thermiques, des stabilisateurs UV, des lubrifiants, des modificateurs de viscosité, des modificateurs de pH (soude), des modificateurs de granulométrie (sulfate de sodium), des biocides, des inhibiteurs de polymérisation, des agents de démoulage, des additifs mouillants et dispersants, des additifs de désaération, des modificateurs de rétraction, des charges ignifuge, des pigments, des agents du couplage, et leurs mélanges. Ces additifs permettent d'améliorer notamment les propriétés rhéologiques,

chimiques et d'adhérence de la matrice de polymère thermoplastique (méth)acrylique.

[0107] Le modifiant chocs est sous forme de particules fines ayant un cœur élastomère et au moins une enveloppe thermoplastique, la taille des particules étant en général inférieure à 1 μm et avantageusement de 50 à 300 nm. Le modifiant choc est préparé par polymérisation en émulsion. La proportion de modifiants chocs dans la matrice thermoplastique polymère est de 0 à 50 %, de préférence de 0 à 25 %, et avantageusement de 0 à 20 % en poids. Comme charges, on peut citer des nanotubes de carbone ou des charges minérales, y compris des nanocharges minérales (TiO_2 , silice).

[0108] La composition liquide selon l'invention peut comprendre en outre, de façon optimale, un activateur pour la polymérisation. L'activateur ou accélérateur de polymérisation est choisi parmi des amines tertiaires telles que la N,N-diméthyl-p-toluidine (DMPT), la N,N-dihydroxyéthyl-p-toluidine (DHEPT), des catalyseurs à métal de transition solubles en milieu organique ou des mélanges de ceux-ci.

[0109] Avantageusement, la composition (méth)acrylique liquide ne contient aucun catalyseur à base de métal. Aucun additif comprenant un métal en tant qu'activateurs pour accélérer de façon catalytique la réaction de polymérisation n'est ajouté à la composition (méth)acrylique liquide selon l'invention. Cela concerne, en particulier, des composés à base d'étain tels que le chlorure d'étain.

[0110] La teneur de l'activateur par rapport au monomère (méth)acrylique de la composition (méth)acrylique liquide est de 100 ppm à 10000 ppm (en poids), de préférence de 200 ppm à 7000 ppm en poids et avantageusement, de 300 ppm à 4000 ppm.

[0111] Un inhibiteur de polymérisation peut également être incorporé à la formulation. La quantité d'inhibiteur est optimisée de manière à permettre un remplissage total du moule avant que le point de gel ne soit atteint, ainsi qu'un cycle de production rapide.

[0112] Un agent de démoulage peut être utilisé de manière à réduire l'accroche entre le moule et le composite afin que la pièce moulée puisse être extraite de la presse sans être endommagée. Un agent de démoulage peut être externe (cire ou lubrifiant déposé à la surface du moule) ou interne. Par exemple, la composition liquide selon

l'invention peut comprendre un agent démoulant interne est sélectionné parmi les stéarates de calcium, de zinc ou de magnésium, de préférence sous forme pulvérulente.

[0113] La composition peut également comprendre un agent mouillant et dispersant tel qu'un tensioactif de type oligomère ou polymère, soluble dans la résine. Il peut par exemple être constitué d'une tête polaire de forte affinité avec les charges CaCO_3 et d'une chaîne de polarité plus faible, de forte affinité avec la résine thermoplastique. Cet additif diminue la tension interfaciale entre les charges et la résine, ce qui permet de faciliter le mouillage des charges lors de la formulation des pâtes.

[0114] De façon préférée, la composition liquide selon l'invention comporte au moins un additif. Néanmoins, la quantité d'additifs ajoutée à la composition liquide est de préférence inférieure à 100 phr, de façon plus préférée inférieure à 50 phr et de façon encore plus préférée inférieure à 25 phr.

[0115] Le pourcentage massique de l'ensemble des additifs par rapport au poids total de matrice de polymère thermoplastique (méth)acrylique est de préférence inférieur à 30%, de préférence inférieur à 10%.

[0116] L'ensemble des additifs et charges facultatifs sont ajoutés au sirop (méth)acrylique liquide avant l'imprégnation et/ou la polymérisation.

[0117] **L'invention porte selon un autre aspect sur un procédé de préparation de la composition liquide selon l'invention, ou sirop (méth)acrylique**, une première étape consiste à préparer un mélange de polymère (méth)acrylique et de monomère (méth)acrylique, où ledit polymère (méth)acrylique et/ou ledit monomère (méth)acrylique comporte au moins une fonction acide carboxylique.

[0118] Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape d'ajout d'au moins un amorceur radicalaire. De préférence, l'amorceur radicalaire est ajouté à une température T_{add} inférieure à 50 °C, plus préférablement inférieure à 40 °C, avantageusement inférieure à 30 °C et plus avantageusement inférieure à 25 °C.

[0119] Le procédé peut comprendre en outre une étape de mélange à une température de mélange de 10 à 50 °C sur une durée de trois heures ou moins, de préférence de deux heures ou moins et de façon plus préférée de 60 minutes ou moins.

5 [0120] Un tel procédé de préparation de la composition liquide, ou pâte d'imprégnation, peut être mis en œuvre dans un mélangeur tel que le mélangeur 10 présenté à la figure 1. Ce mélangeur est appelé « mélangeur principal » afin de le différencier du mélangeur utilisé pour homogénéiser l'agent de mûrissement à la pâte en procédé SMC (appelé «
10 mélangeur SMC »). Ainsi, le procédé de préparation de la composition liquide peut également comprendre des étapes de : vidange des produits liquides, d'agitation, de vidange des charges et du démoulant (poudres) suivie d'une agitation et de vidange de la pâte vers le mélangeur SMC 20.

15 [0121] La formulation de la pâte débute par le mélange des additifs liquides (e.g. polymère (méth)acrylique, monomère (méth)acrylique, agent mouillant et dispersant). Les poudres (e.g. le démoulant et les charges) sont ensuite dispersées dans le mélange homogène obtenu. Les charges (e.g. carbonate de calcium) qui peuvent représenter plus de
20 40% du volume de la pâte, peuvent être incorporées en plusieurs fois. La pâte réalisée est alors transférée dans un autre récipient, le mélangeur SMC 20, avant d'imprégner le renfort fibreux en procédé SMC.

[0122] L'agent de mûrissement peut ensuite être ajouté à la pâte, par exemple au niveau du mélangeur SMC 20 à partir d'un contenant 31.
25 L'introduction de l'agent de mûrissement entraînant une augmentation immédiate et progressive de la viscosité de la pâte, il convient de l'introduire juste avant la mise en œuvre du compound SMC. Le mélangeur SMC 20 est approvisionné en continu par de la pâte issue du mélangeur principal 10 et par de l'agent de mûrissement. L'amorceur radicalaire
30 peut également être ajouté à ce moment via un contenant 32. Un éventuel colorant peut également être incorporé.

[0123] Avantageusement, la composition liquide conserve une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa*s et 100 000 mPa*s, à 25 °C pendant au moins trente minutes et de façon préférée pendant au moins une heure.

La composition liquide selon l'invention, détaillée dans les paragraphes précédents, peut être utilisée pour imprégner des fibres ou un renfort fibreux ou pour fabriquer des pièces thermoplastiques ou fabriquer des pièces composites.

5 [0124] Cette composition liquide peut donc être utilisée pour imprégner des fibres ou un renfort fibreux. Ainsi, selon un autre aspect, l'invention porte sur un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné, le matériau fibreux pré-imprégné étant de préférence un
10 matériau fibreux pré-imprégné en feuille. Ce procédé comprend notamment une étape d'imprégnation d'un renfort fibreux avec une composition liquide selon l'invention. Cette étape d'imprégnation peut être conduite sur un tapis, dans un moule ou un moule fermé ou un bain.

[0125] Un exemple d'un tel procédé est présenté à la figure 1.

[0126] Le procédé présenté en figure 1 est plus particulièrement un
15 procédé de préparation de SMC. Il permet l'élaboration de composites généralement plus riches en renfort fibreux que le procédé BMC, ainsi que l'utilisation de fibres de longueurs supérieures. En outre, la mise en œuvre d'un compound SMC nécessite, contrairement à celle d'un compound BMC, l'incorporation d'un agent de mûrissement afin de pouvoir
20 manipuler aisément le préimprégné en feuille SMC sans l'altérer lors de son moulage (découpe, défilmage et dépôt des flans de matière empilés dans le moule).

[0127] Comme présenté à la figure 1, une fois la pâte d'imprégnation homogénéisée dans le mélangeur SMC 20, cette dernière est déversée dans
25 le réservoir de racles 51,52. Un tapis 53, de préférence métallique, permet le passage du compound SMC dans le système de calandrage 60 qui entraîne les films plastiques 45 qui emmènent avec eux une couche de pâte sous chacune des deux racles 51,52. Les films plastiques 45 peuvent par exemple être des films de polyéthylène, polypropylène, en polyester terephthalate, polyamide, polyoléfine, polyoléfine et polyamide,
30 polyoléfine / polyamide / polyoléfine. Les films plastiques 45 ont une fonction support de la pâte d'imprégnation ainsi qu'une fonction barrière pour éviter l'évaporation du monomère (méth)acrylique, il peut être constitué d'une seule couche ou de manière préférée de

multicouches. De manière préférée, il est composé en Orgalloy® (copolymère greffé polypropylène-polyamide, marque déposée).

[0128] Le renfort fibreux est mis en contact avec la pâte d'imprégnation via un dispositif de distribution 80. Par exemple, le renfort fibreux peut être découpé de façon à recouvrir un premier film de pâte. Un second film de pâte est ensuite appliqué sur la couche de renfort fibreux (e.g. pour former une structure de type : sandwich film plastique / pâte / fibres de verre / pâte / film plastique). Le compound ainsi formé passe alors sur le tapis 53 et est comprimé par le système de calandrage 60. Cette compression permet à la pâte de bien imprégner le renfort fibreux notamment en évacuant l'air du compound. Une telle imprégnation suivie d'un calandrage procure au compound SMC une certaine tenue mécanique qui est ensuite fortement améliorée par la réaction de mûrissement. Les débits de pâte et de renfort fibreux sont contrôlés afin d'obtenir le taux de renfort désiré. Ces débits, associés à la cadence de production surfacique imposée par la vitesse du tapis et la hauteur des racles, déterminent également l'épaisseur finale du compound SMC. L'épaisseur finale du compound SMC selon l'invention après calandrage varie généralement de 0,5 à 10 mm, de préférence de 1 à 5 mm et de façon plus préférée de 1 à 4 mm et de façon encore plus préférée de 1 à 3 mm.

[0129] Ainsi, comme cela est présenté à la figure 1, l'imprégnation dans le cadre du procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'invention peut se faire de façon continue. En outre, le procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'invention peut comprendre une étape de calandrage.

[0130] La réaction de mûrissement commence dès l'incorporation de l'agent de mûrissement à la pâte dans le mélangeur SMC 20. Dans un mode de réalisation particulier, le mélange de la pâte à l'agent de mûrissement et son acheminement jusqu'aux racles 51, 52 dure environ 2 minutes, l'acheminement des films de pâte et du renfort fibreux jusqu'aux calandres 1 minute, et le calandrage du compound SMC 1 minute. En outre, la vitesse du tapis 53 est d'environ 4 m/min. Contrairement au procédé BMC, ce n'est pas l'acheminement de la pâte qui est critique en termes de viscosité, mais l'imprégnation du renfort fibreux. Pour

former des films de pâte bien homogènes et imprégner efficacement le renfort fibreux, la viscosité de la pâte au niveau du réservoir des racles 51, 52 est de préférence inférieure à 200 Pa.s à 25°C. De façon plus préférée, la viscosité de la pâte au niveau du réservoir des racles 51, 52 est inférieure à 150 Pa.s à 25°C, et de façon encore plus préférée inférieure à 100 Pa.s à 25°C.

[0131] Une fois obtenus, les rouleaux de SMC 70 sont ensuite stockés pour une l'étape de mûrissement permettant d'obtenir un matériau facilement manipulable. Durant cette étape, la composition liquide selon l'invention va subir une augmentation de sa viscosité pour atteindre une viscosité permettant une manipulation aisée des matériaux fibreux pré-imprégnés de cette composition liquide.

[0132] L'étape de mûrissement peut être conduite à une température comprise entre 10°C et 40°C, de préférence entre 20°C et 30°C. Cela permet d'accélérer la cinétique de mûrissement. Il convient d'attendre le pseudo-palier avant d'utiliser le renfort fibreux pré-imprégné, car une variation importante de la viscosité du compound le jour du moulage nécessiterait une modification constante des paramètres de la presse. Les écarts de viscosité peuvent en effet se traduire par des problèmes de qualité sur la pièce polymérisée (fluage plus ou moins important du compound dans le moule...). Ainsi, l'étape de mûrissement selon l'invention est avantageuse car elle permet la manipulation et le moulage du compound SMC rapidement après sa mise en œuvre, via une augmentation forte et rapide de sa viscosité. En outre, comme cela est montré dans les exemples, une bonne stabilité de la viscosité du compound mûri est obtenue permettant de transporter le compound avant de l'utiliser, par exemple par moulage.

[0133] Le procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'invention peut également comprendre une étape de mûrissement à une température comprise entre 10°C et 100°C, de préférence comprise entre 15°C et 80°C, de façon plus préférée entre 20°C et 50°C.

[0134] Comme cela sera détaillé dans les exemples, la composition liquide utilisée dans le procédé selon l'invention permet de réduire le temps de mûrissement par rapport aux procédés similaires réalisés avec des polymères thermodurcissable. Ainsi, dans le cadre de

l'invention, il est possible de réaliser un mûrissement sur une courte durée permettant néanmoins d'obtenir une composition imprégnant le renfort suffisamment visqueuse pour faciliter sa manipulation. De préférence, l'étape de mûrissement se déroule sur une durée de 120 heures ou moins, de préférence de 48 heures ou moins. Bien que la composition liquide selon l'invention puisse réduire la durée de l'étape de mûrissement, celle-ci se déroule généralement sur une durée supérieure à 2 heures. Par exemple, l'étape de mûrissement peut être conduite sur une durée comprise entre 24 heures et 48 heures.

[0135] Ainsi, dans un mode de réalisation, le renfort fibreux pré-imprégné en feuille, enroulé sur une calandre en sortie de calandrage, est laissé mûrir 30 heures à 25-30°C. L'objectif du mûrissement est d'engendrer une augmentation suffisante de la viscosité du compound de façon à le rendre manipulable à température ambiante. En effet, le compound doit pouvoir être découpé, défilmé et introduit dans le moule (par un opérateur ou une machine) sans pertes de matière.

[0136] La viscosité de la pâte suite à l'étape de mûrissement est par exemple supérieure 500 Pa.s à 25°C. De préférence, la viscosité de la pâte suite à l'étape de mûrissement est supérieure 1000 Pa.s à 25°C, de façon plus préférée supérieure 10 000 Pa.s à 25°C et de façon encore plus préférée supérieure à 100 000 Pa.s à 25°C.

[0137] Suite à l'étape de mûrissement et une fois le pseudo-palier atteint, les renforts fibreux pré-imprégnés, ou compounds SMC, peuvent être stockés à une température inférieure à 25°C. Suite à l'étape de mûrissement et une fois le pseudo-palier atteint, les renforts fibreux pré-imprégnés peuvent subir une polymérisation de la composition liquide imprégnant le renfort fibreux.

[0138] Par pseudo-palier ou palier on entend que la viscosité n'augmente plus de façon significative, ça veut dire l'augmentation relative de la viscosité est inférieure à +0.5%/min relative à la viscosité en Pa*s à cette moment ou dans un intervalle du temps. Préférentiellement l'augmentation relative de la viscosité est inférieure à +0.4%/min, plus préférentiellement inférieure à +0.3%/min, plus préférentiellement inférieure à +0.2%/min, avantageusement inférieure à +0.1%/min et plus avantageusement inférieure à +0.1%/min.

Renfort fibreux

[0139] Le renfort fibreux se rapporte généralement à plusieurs fibres, des stratifils unidirectionnels ou un mat à filament continu, des
5 tissus, des feutres ou des non-tissés qui peuvent être sous la forme de bandes, nappes, tresses, mèches ou pièces.

[0140] Un renfort fibreux comprend un assemblage d'une ou plusieurs fibres, généralement plusieurs fibres, ledit assemblage pouvant avoir différentes formes et dimensions, unidimensionnelles,
10 bidimensionnelles ou tridimensionnelles. La forme unidimensionnelle correspond à des fibres longues linéaires. Les fibres peuvent être discontinues ou continues. Les fibres peuvent être agencées de façon aléatoire ou de façon parallèle les unes aux autres, sous la forme d'un filament continu. La forme bidimensionnelle correspond à des mats
15 fibreux ou des renforts non tissés ou des stratifils tissés ou des faisceaux de fibres, qui peuvent également être tressés. Même si la forme bidimensionnelle a une certaine épaisseur et, par conséquent, en principe une troisième dimension, elle est considérée comme étant bidimensionnelle selon la présente invention. La forme
20 tridimensionnelle correspond, par exemple, à des mats ou des renforcements fibreux non-tissés ou des faisceaux empilés ou pliés de fibres ou des mélanges de ceux-ci, un assemblage de la forme bidimensionnelle dans la troisième dimension.

[0141] Les fibres peuvent être discontinues ou continues. Les fibres
25 discontinues, ou coupées, sont particulièrement adaptées à une utilisation en composite SMC tandis que les fibres continues, ou longues, permettent d'obtenir des pièces aux propriétés mécaniques améliorées.

[0142] Lorsque les fibres sont discontinues, le renfort fibreux est
30 composé de fibres coupées présentant par exemple une longueur comprise entre 3 mm et 100 mm. De façon préférée, les fibres coupées présentent une longueur comprise entre 10 mm et 75 mm, de façon plus préférée entre 12 mm et 50 mm, de façon encore plus préférée entre 25 mm et 50 mm.

35 [0143] Lorsque les fibres sont continues, leur assemblage peut former des tissus. Une fibre peut être définie par son facteur de forme, qui est le rapport entre la longueur et le diamètre de la fibre. Les fibres

continues, ou longues, présentent un rapport de forme d'au moins 1000, de préférence au moins 1500, plus préférablement au moins 2000, avantageusement au moins 3000 et plus avantageusement au moins 5000, encore plus avantageusement au moins 6000, encore plus avantageusement au moins 7500 et le plus avantageusement au moins 10 000. Les dimensions d'une fibre peuvent être mesurées par les méthodes bien connues de l'homme du métier. De préférence, ces dimensions sont mesurées par microscopie selon la norme ISO 137. Un tel rapport de forme permet d'obtenir des pièces composites ayant de meilleures propriétés mécaniques.

[0144] Notamment, dans le cadre du procédé de fabrication selon l'invention, le renfort fibreux peut être composé d'un mélange de fibres courtes et de fibres longues. Les fibres courtes et longues sont définies de préférence comme exposé ci-dessus.

[0145] Les origines des fibres constituant le renfort fibreux peuvent être naturelles ou synthétiques. En tant que matériau naturel, on peut mentionner des fibres végétales, des fibres de bois, des fibres animales ou des fibres minérales. Des fibres végétales sont, par exemple, des fibres de sisal, jute, chanvre, lin, coton, noix de coco, et des fibres de banane. Des fibres animales sont, par exemple, de la laine ou des poils. Les fibres minérales peuvent également être choisies parmi des fibres de verre, en particulier de type E, R ou S2, des fibres de basalte, des fibres de carbone, des fibres de bore ou des fibres de silice.

[0146] En tant que matériau synthétique, il peut être mentionné des fibres polymères choisies parmi des fibres de polymères thermodurcissables, de polymères thermoplastiques ou des mélanges de ceux-ci. Les fibres polymères peuvent être constituées de polyamide (aliphatique ou aromatique), polyester, alcool polyvinylique, polyoléfines, polyuréthanes, chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polyesters insaturés, résines époxyde et esters vinyliques.

[0147] De préférence, le renfort fibreux de la présente invention comporte des fibres végétales, des fibres de bois, des fibres animales, des fibres minérales, des fibres polymères synthétiques, des fibres de verre, des fibres de basalte et des fibres de carbone, seules ou en mélange. De façon plus préférée, le renfort fibreux comporte des fibres sélectionnées parmi des fibres de carbone, ou des fibres de verre, ou

des fibres de basalte ou des fibres à base de polymères, ou des fibres végétales, seules ou en mélange. De façon encore plus préférée, le renfort fibreux de la présente invention comporte des fibres de carbone ou des fibres de verre.

5 [0148] Les fibres du renfort fibreux ont par exemple un diamètre compris entre 0,005 μm et 100 μm , de préférence entre 1 μm et 50 μm , plus préférentiellement entre 5 μm et 30 μm et avantageusement, entre 10 μm et 25 μm .

[0149] De préférence, les fibres du renfort fibreux de la présente
10 invention sont choisies parmi des fibres continues pour la forme unidimensionnelle, ou parmi les fibres longues ou continues pour la forme bidimensionnelle ou tridimensionnelle du renfort fibreux.

[0150] **Selon un autre aspect**, l'invention porte sur un **procédé de**
15 **fabrication de pièces composites**. Ce procédé de fabrication de pièces composites comporte notamment une étape de mise en forme du matériau fibreux pré-imprégné selon l'invention. Par exemple, le matériau fibreux pré-imprégné se présente sous la forme de matière préimprégnée en feuille.

20

[0151] L'étape de mise en forme est de préférence une étape de moulage. Les matériaux fibreux pré-imprégnés peuvent par exemple être moulés par compression après une manipulation automatisée du compound. Ainsi, le procédé de fabrication selon l'invention peut comprendre une étape
25 de moulage. Cette étape de moulage est avantageusement réalisée sous pression et à une température comprise entre 50°C et 200°C. De préférence, la température de moulage est comprise entre 60 °C et 180°C, de façon plus préférée entre 80°C et 140°C et de façon plus préférée entre 80°C et 125°C. Par exemple, l'étape de moulage est une
30 étape de moulage en compression. La pression appliquée est par exemple comprise entre 25 et 150 bars, de préférence entre 50 et 120 bars.

[0152] Dans un mode de réalisation, le matériau fibreux pré-imprégné est moulé par compression entre 50 et 120 bars, à une température
35 voisine de 110°C, pendant 2 à 3 minutes. Pour la réalisation d'une pièce composite classique, quatre flans de matériau fibreux pré-imprégné de 1 à 2 mm d'épaisseur chacun sont découpés, défilmés et

empilés sur le poinçon de la presse. Le taux de recouvrement correspond au rapport entre la surface des flans et la surface totale du moule. Après fermeture du moule par abaissement de la matrice (partie creuse), la matière pré-imprégnée flue jusqu'à occuper la totalité du moule.

5 L'épaisseur finale de la pièce après fluage et polymérisation est d'environ 3 mm.

[0153] La cadence de moulage de ces composites est assez élevée avec un temps de cycle de préférence compris entre 2 et 3 minutes. Une fois

10 moulées, les pièces composites sont ébavurées, éventuellement collées entre elles (pièces de carrosserie et de doublure par exemple) et peintes. Ainsi, la durée de l'étape de moulage est de préférence inférieure ou égale à 10 minutes, de façon plus préférée inférieure ou égale à 5 minutes et par exemple comprise entre 1 minute et 5 minutes.

15 [0154] Comme cela a déjà été mentionné, la composition liquide comporte avantageusement une quantité importante de polymère thermoplastique. Ainsi, le composite selon l'invention peut subir des transformations de façon plus aisée. Par exemple, de telles pièces composites obtenues

20 par le procédé SMC peuvent être ensuite mises en forme à *posteriori* par une étape thermique post-fabrication, par cintrage, pliage, en forme courbes, ou encore en forme de torsades. Elles peuvent être également assemblées par soudage car elles gardent un caractère thermoplastique indispensable pour réaliser cette étape de soudage

25 (les composites thermodurcissables ne peuvent être assemblés que par collage). On notera plus particulièrement la réalisation de pièces composites thermoplastiques par SMC pour des applications « transport » et « automobile », notamment des pièces semi-structurelles ou structurelles (des hayons, becquets, support d'ailes, bac de roue de

30 secours, bac de batteries pour véhicule électrique, plancher, face avant de camion, ...).

[0155] Ainsi, le procédé de fabrication de pièces composites peut comprendre une étape additionnelle de post-formage. Le post-formage

35 comprend une flexion ainsi qu'une modification de la forme d'une pièce en matériau composite. Le procédé de fabrication de pièces composites peut comprendre en outre l'étape de soudage ou collage ou laminage. Le procédé de fabrication selon l'invention peut permettre la réalisation

de pièces composite complexes mettant par exemple en œuvre un compactage sous vide avec une peau de PMMA ou encore la combinaison de pièces composite thermoplastiques.

[0156] Les pièces composites, thermoplastiques, obtenues par les procédés selon l'invention peuvent être post-formées, soudées ou collées ou laminées, après polymérisation de la composition liquide de l'invention.

[0157] **Selon un autre aspect**, l'invention porte sur un **matériau composite polymère** comprenant une matrice (méth)acrylique thermoplastique et un renfort fibreux. Ce matériau composite est tel que la matrice (méth)acrylique thermoplastique est obtenue après polymérisation de la composition liquide selon l'invention imprégnant un renfort fibreux.

[0158] Un tel matériau composite peut ensuite être façonné pour être utilisé dans de nombreuses applications. **Selon un autre aspect**, l'invention porte sur une pièce en matériau composite selon l'invention ou obtenue par le procédé de fabrication selon l'invention.

[0159] La pièce en matériau composite selon l'invention peut par exemple être une pièce de véhicule à moteur, une pièce de bateau, une pièce de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce d'engin spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, un matériau pour la construction ou le bâtiment, par exemple des armatures, chevilles et étriers composites pour le génie civil et la construction à grande hauteur, une pièce de turbine éolienne, par exemple une semelle de longeron de poutrelle de pale de turbine éolienne, une pièce de mobilier, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone cellulaire, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante ou de photocopieuse.

[0160] De façon préférée, la pièce en matériau composite selon l'invention est une pièce structurelle ou semi-structurelle d'un véhicule. En effet, une telle pièce, de par ses propriétés mécaniques découlant notamment de la composition liquide selon l'invention est particulièrement avantageuse pour une utilisation dans la conception

de véhicules et présente un module de Young compris entre 10 et 125 GPa, de préférence entre 8 et 60 GPa.

[0161] Avantageusement la pièce en matériau composite est une pièce en trois dimensions.

[0162] **[Exemples]**

Exemple 1

[0163] Une composition liquide est préparée par dissolution de 20 % en poids de PMMA de composition MMA/AE/AMA 88,5/10/1,5 (un copolymère de MMA comprenant 88,5 % en poids de MMA, et, en tant que comonomères, 10 % en poids d'acrylate d'éthyle (AE) avec 1,5% en poids d'acide méthacrylique (AMA)) dans 80 % en poids de méthacrylate de méthyle.

[0164] Le PMMA présente un poids moléculaire moyen en poids de 120 000 g/mol et la viscosité de la composition liquide est de 100 mPa.s.

[0165] À cette composition liquide est ajouté un agent de mûrissement, en l'occurrence du MgO, à différentes concentrations : 1 phr, 3 phr et 5 phr.

[0166] La viscosité dynamique en fréquence à température ambiante (25°C) est alors mesurée sur un système Anton-Paar après 1 semaine (viscosité complexe η^* selon le modèle de Carreau).

[0167] Les résultats de cette mesure de viscosité dynamique sont présentés dans la figure 2A. Ils montrent qu'après une semaine de mûrissement, la composition liquide présente une viscosité au moins 1000 fois plus élevée que la viscosité de la composition liquide avant l'ajout de l'agent de mûrissement et cela quelle que soit la quantité d'agent de mûrissement ajoutée. Lorsque la mesure est effectuée à une vitesse ou fréquence angulaire ω de 1 rad.s⁻¹, la viscosité mesurée est comprise entre 1 000 Pa.s et 10 000 Pa.s.

Exemple 2

[0168] Une composition liquide est préparée par dissolution de 20 % en poids de PMMA de composition MMA/AMA 95,5/4,5 (un copolymère de MMA comprenant 95,5 % en poids de MMA, et, en tant que comonomère, 4,5% en poids d'acide méthacrylique) dans 80 % en poids de méthacrylate de méthyle.

[0169] Le PMMA présente un poids moléculaire moyen en poids de 100 000 g/mol et la viscosité de la composition liquide est de 100 mPa.s.

[0170] À cette composition liquide est ajouté un agent de mûrissement, en l'occurrence du MgO, à différentes concentrations : 1 phr, 3 phr et 5 phr.

[0171] La viscosité dynamique en fréquence à température ambiante est alors mesurée sur un système Anton-Paar après 1 semaine (viscosité complexe η^* selon le modèle de Carreau).

[0172] Les résultats de cette mesure de viscosité dynamique sont présentés dans la figure 2B. Ils montrent qu'après une semaine de mûrissement, la composition liquide présente une viscosité au moins 10 000 fois plus élevée que la viscosité de la composition liquide avant l'ajout de l'agent de mûrissement et cela quelle que soit la quantité d'agent de mûrissement ajoutée. Lorsque la mesure est effectuée à une vitesse ou fréquence angulaire ω de 1 rad.s⁻¹, la viscosité mesurée est d'environ 10 000 Pa.s.

Exemple 3

[0173] Une première composition liquide est préparée par dissolution de 20 % en poids de PMMA de composition MMA/AE/AMA 88,5/10/1,5 (un copolymère de MMA comprenant 88,5 % en poids de MMA, et, en tant que comonomères, 10 % en poids d'acrylate d'éthyle avec 1,5% en poids d'acide méthacrylique) dans 80 % en poids de méthacrylate de méthyle. Le PMMA présente un poids moléculaire moyen en poids de 120 000 g/mol et la viscosité de la composition liquide est de 100 mPa.s. À cette composition liquide est ajouté un agent de mûrissement, en l'occurrence du MgO, une concentration de 3 phr.

[0174] Une seconde composition liquide est préparée par dissolution de 20 % en poids de PMMA de composition MMA/AMA 95,5/4,5 (un copolymère de MMA comprenant 95,5 % en poids de MMA, et, en tant que comonomère, 4,5 % en poids d'acide méthacrylique) dans 80 % en poids de méthacrylate de méthyle. Le PMMA présente un poids moléculaire moyen en poids de 100 000 g/mol et la viscosité de la composition liquide est de 100 mPa.s. À cette composition liquide est ajouté un agent de mûrissement, en l'occurrence du MgO, une concentration de 3 phr.

[0175] Une seconde composition liquide est préparée par dissolution de 20% en poids d'un mélange de deux PMMA précédents utilisé dans la

première et seconde compostion à un ratio massique 1 :1 dans 80 % en poids de méthacrylate de méthyle. À cette composition liquide est ajouté un agent de murissement, en l'occurrence du MgO, une concentration de 3 phr.

5 [0176] L'évolution de la viscosité newtonienne (viscosité complexe η^* à taux de cisaillement nul selon le modèle de Carreau) est suivie en fonction du temps pour ces trois compositions et est représentée sur la figure 3.

[0177] Les résultats de ces mesures de l'évolution de la viscosité newtonienne montrent que la viscosité augmente très rapidement pour atteindre un plateau après 1900 minutes soit moins de 48 heures.

[0178] Ainsi, la composition liquide selon l'invention permet de réduire fortement le temps de murissement nécessaire.

15 **Exemple 4**

[0179] Plusieurs compositions liquides peuvent être préparées selon l'invention. Elles sont préparée par dissolution de 20 % à 25% en poids de polymère (méth)acrylique dans du monomère (méth)acrylique. À cette composition liquide est ajouté un agent de murissement, en l'occurrence du MgO, une concentration de 3 phr.

Caractéristique du matériau composite	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
% en poids de fonction carboxylique dans monomère	0	0	0	0	2 %	2 %
% en poids de fonction carboxylique dans polymère	1,5 %	4,5 %	10 %	4,5 %	0 %	1,5 %
% en poids de polymère dans le monomère	25 %	25 %	25 %	25 %	20 %	20 %
poids moléculaire en poids du polymer Mw / [kg/[mol]	120	100	80	62	130	120

[0180] Les compositions liquides selon l'invention présentent un polymère ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre 62 000 et 130 000 g/mol et la viscosité de la composition liquide est de 100 mPa.s.

[0181] Le poids moléculaire moyen en poids Mw des polymères est mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais).

[0182] Une pièce formée avec une composition liquide comportant un polymère ayant un poids moléculaire moyen en poids de 62 000 g/mol (Ex. 4) ne présentera pas les mêmes propriétés mécaniques qu'une pièce formée avec une composition liquide comportant un polymère ayant un poids moléculaire moyen en poids d'au moins 80 000 g/mol (Ex. 3).

Exemple 5

[0183] La composition liquide selon l'invention peut être formulée selon les connaissances de l'homme du métier.

[0184] Le tableau ci-dessous présente une formulation type pouvant être utilisée pour imprégner un renfort fibreux.

Catégorie	Concentration (phr)	Composé
Monomère (méth)acrylique	75	Méthacrylate de méthyl
Polymère (méth)acrylique	25	PMMA de composition MMA/AMA 95,5/4,5
Agent de mûrissement	2	MgO
Amorceur radicalaire	2,5	Peroxydicarbonate de dicétyle et peroxyde de benzoyle
Charge minérale	250	Trihydrate d'alumine
Agent mouillant et dispersant	2	Ether de phosphate
Agent de démoulage	5	Stéarate de zinc

[0185] Une fois homogénéisée, entre 5% et 60% massique ou 20 et 40 % massique de renfort fibreux pourront être ajoutés à cette composition liquide.

[0186] Plusieurs plaques composites type SMC sont préparées à partir d'un matériau fibreux pré-imprégné dans les exemples 6 à 9. La polymérisation est réalisée pendant 6 minutes dans une moule chauffé entre 110°C et 120°C à une force de 400-600kN pour des compositions avec des fibres de verre et 1200kN pour des compositions avec des fibres de carbone. Le taux du monomère résiduel est mesuré par chromatographie de gaz. La détermination des propriétés en flexion est faite selon la norme ISO 14125 :1998 (Composites plastiques renforcés de fibres - Détermination des propriétés de flexion) ; contraint à la rupture en flexion, module d'Young en flexion et élongation sont mesurés.

[0187] **Exemple 6**

Catégorie	Concentration (phr)	Composé
Monomère (méth)acrylique	75	Méthacrylate de méthyl
Polymère (méth)acrylique	25	PMMA de composition MMA/AMA 95,5/1,5
Agent de mûrissement	1	MgO
Amorceur radicalaire	2	2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoyl peroxy)hexane
Charge minérale	200	Trihydrate d'alumine
Agent mouillant et dispersant	2	Ether de phosphate
Agent de démoulage	5	surface active substances (BYK P9912)
Fibre de verre	100	Fibre de verre coupée (OCV P204)

monomère résiduel (MAM) : $0,23 \pm 0,1\%$

contrainte = 207 ± 16 MPa, module E = $9,56 \pm 0,44$ GPa, élongation e = $3,14 \pm$

5 $0,31\%$.

[0188] **Exemple 7**

Catégorie	Concentration (phr)	Composé
Monomère (méth)acrylique	75	Méthacrylate de méthyl
Polymère (méth)acrylique	25	PMMA de composition MMA/AMA 95,5/1,5
Agent de mûrissement	0.75	MgO
Amorceur radicalaire	2	2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoyl peroxy)hexane
Charge minérale	350	Trihydrate d'alumine
Agent mouillant et dispersant	3.5	Ether de phosphate
Agent de démoulage	5	surface active substances (BYK P9912)
Fibre de verre	50	Fibre de verre coupée (OCV P204)

monomère résiduel (MAM) : $0,275 \pm 0,05\%$ on plate

contrainte = 110 ± 13 MPa, module E = $5,23 \pm 0,79$ GPa, élongation e = $2,48 \pm$

10 $0,67\%$.

[0189] Exemple 8

Catégorie	Concentration (phr)	Composé
Monomère (méth)acrylique	75	Méthacrylate de méthyl
Polymère (méth)acrylique	12.5	PMMA de composition MMA/AMA 95,5/1,5
Polymère (méth)acrylique	12.5	PMMA de composition MMA/AMA 95,5/4,5
Agent de mûrissement	1,3	MgO
Amorceur radicalaire	2	2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoyl peroxy) hexane
Agent de démoulage	4	surface active substances (BYK P9912)
Fibre de carbone	100	Fibre de carbone coupée (Mitsubishi 12k)

monomère résiduel (MAM) : 0,405±0,025% on plate

contrainte = 457±85 MPa, module E = 41,21±7,52 GPa, élongation e = 1,82± 0,25%.

[0190] Example 9

Catégorie	Concentration (phr)	Composé
Monomère (méth)acrylique	75	Méthacrylate de méthyl
Polymère (méth)acrylique	25	PMMA de composition MMA/AMA 95,5/1,5
Agent de mûrissement	1	MgO
Amorceur radicalaire	2	2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoyl peroxy) hexane
Charge minérale	150	Trihydrate d'alumine
Agent mouillant et dispersant	2	Ether de phosphate
Agent de démoulage	5	surface active substances (BYK P9912)
Fibre de carbone	167	Fibre de carbone coupée (Mitsubishi 12k)

monomère résiduel (MAM) : 0,39±0,03% on plate

contrainte = 249±67 MPa, module E = 27,94±4.48 GPa, élongation e = 1,35± 0,15%.

[0191]

Revendications

1. Composition liquide comprenant:
 - a) un polymère (méth)acrylique,
 - 5 b) un monomère (méth)acrylique, et
 - c) un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique,ledit polymère (méth)acrylique comportant un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique et/ou ledit monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique, et
10 ladite composition liquide ayant une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa.s et 10 000 mPa.s à 25°C.
2. Composition liquide selon la revendication 1, caractérisée en ce
15 que le monomère (méth)acrylique porte une fonction acide carboxylique et le polymère (méth)acrylique comporte un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique.
3. Composition liquide selon l'une des revendications 1 ou 2,
20 caractérisée en ce qu'elle comporte au moins 0,1 % en poids de monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique.
4. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique comporte au
25 moins 1 % en poids d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique.
5. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le monomère (méth)acrylique portant une
30 fonction acide carboxylique ou le monomère porteur d'une fonction acide carboxylique sont sélectionnés parmi : l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.
6. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à
35 5, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique est un copolymère à blocs.

7. Composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le poids moléculaire moyen en poids du polymère (méth)acrylique est supérieur ou égale à 70 000 g/mol, de préférence supérieur ou égale à 80 000 g/mol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique est présent dans des proportions comprises entre 10 % et 60 % en poids de la composition consistant en le monomère (méth)acrylique et le polymère (méth)acrylique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'agent de mûrissement est sélectionné parmi : MgO, Mg(OH)₂, CaO, Ca(OH)₂ ou ZnO.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins 1 % en poids d'agent de mûrissement.

11. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit agent de mûrissement est de l'oxyde de magnésium.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- a) de 10 % en poids à 60 % en poids de polymère (méth)acrylique,
- b) de 40 % en poids à 90 % en poids de monomère (méth)acrylique, dont au moins 0,1 % en poids d'un monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique, et
- c) de 0,5 phr à 10 phr d'agent de mûrissement.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- a) de 10 % en poids à 60 % en poids d'un polymère (méth)acrylique, ledit polymère (méth)acrylique comportant au moins 1 %, en poids d'un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique,
- b) de 40 % en poids à 90 % en poids de monomère (méth)acrylique, et
- c) de 0,5 phr à 10 phr en poids d'agent de mûrissement.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des additifs et/ou des charges.

5

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre une charge minérale sélectionnée parmi : le carbonate de calcium (CaCO_3), le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), et la silice (SiO_2).

10

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre au moins un amorceur.

15

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux amorceurs et en ce que, à une température donnée, les deux amorceurs présentent, des temps de demi-vie différents.

20

18. Composition liquide selon la revendication 17, caractérisée en ce que, pour un temps de demi-vie donné, la différence de la température est d'au moins 5 K entre les deux amorceurs.

25

19. Procédé de préparation d'une composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

30

i) préparation d'un mélange de polymère (méth)acrylique et de monomère (méth)acrylique, ledit polymère (méth)acrylique comportant un monomère porteur d'une fonction acide carboxylique et/ou ledit monomère (méth)acrylique portant une fonction acide carboxylique,

ii) ajout d'un agent de mûrissement sélectionné parmi un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique, au mélange préparé dans l'étape précédente.

35

20. Procédé de préparation selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'ajout d'au moins un amorceur radicalaire.

21. Procédé de préparation selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de mélange à une température de mélange de 10°C à 50°C sur une durée de trois heures ou moins.

5 22. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné, comprenant une étape d'imprégnation d'un renfort fibreux avec une composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

10 23. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon la revendication 22, caractérisé en ce que le renfort fibreux est composé de fibres courtes présentant une longueur comprise entre 3 mm et 100 mm.

15 24. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon la revendication 22, caractérisé en ce que le renfort fibreux est composé de fibres longues, lesdites fibres longues présentant un rapport de forme d'au moins 1000.

20 25. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon la revendication 22, caractérisé en ce que le renfort fibreux est composé d'un mélange de fibres courtes et de fibres longues.

25 26. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que l'imprégnation se fait de façon continue.

30 27. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de calandrage.

28. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mûrissement.

35 29. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mûrissement à une température comprise entre 10°C et 100°C sur une durée de 120 heures ou moins.

30. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'une quelconque des revendications 28 à 29, caractérisé en ce que pendant l'étape de mûrissement la viscosité de la composition augmente pour attendre un palier ou pseudo-palier.

31. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'une quelconque des revendications 28 à 29, caractérisé en ce que pendant l'étape de mûrissement la viscosité de la composition augmente pour attendre un palier ou pseudo-palier avec une augmentation relative de la viscosité inférieur à +0.5%/min relative à la viscosité en Pa*s à cette moment ou dans un intervalle du temps.

32. Matériau fibreux pré-imprégné comprenant la composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 imprégnant un renfort fibreux.

33. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite à partir d'un matériau fibreux pré-imprégné selon la revendication 32 ou d'un matériau fibreux pré-imprégné préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 31, comportant les étapes suivantes :

- mise en forme du matériau fibreux pré-imprégné, et
- polymérisation de la composition liquide imprégnant ledit renfort fibreux.

34. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'étape de mise en forme est une étape de moulage.

35. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite selon la revendication 34, caractérisé en ce que l'étape de moulage est réalisée sous pression et à une température comprise entre 50°C et 200°C.

36. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisé en ce qu'il comprend une étape additionnelle de post-formage.

5 37. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape additionnelle de soudage ou collage ou laminage.

10 38. Pièce en matériau composite obtenue par le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 33 à 37.

39. Pièce en matériau composite selon la revendication 38, ladite pièce étant une pièce de véhicule à moteur, une pièce de bateau, une pièce
15 de train, un article de sport, une pièce d'avion ou d'hélicoptère, une pièce d'engin spatial ou de fusée, une pièce de module photovoltaïque, un matériau pour la construction ou le bâtiment, par exemple des armatures, chevilles et étriers composites pour le génie civil et la construction à grande hauteur, une pièce de
20 turbine éolienne, par exemple une semelle de longeron de poutrelle de pale de turbine éolienne, une pièce de mobilier, une pièce de construction ou de bâtiment, une pièce de téléphone ou de téléphone cellulaire, une pièce d'ordinateur ou de télévision, une pièce d'imprimante ou de photocopieuse.

25 40. Pièce en matériau composite selon l'une des revendications 38 ou 39, caractérisée en ce que ladite pièce est une pièce structurelle ou semi-structurelle d'un véhicule.

1/3

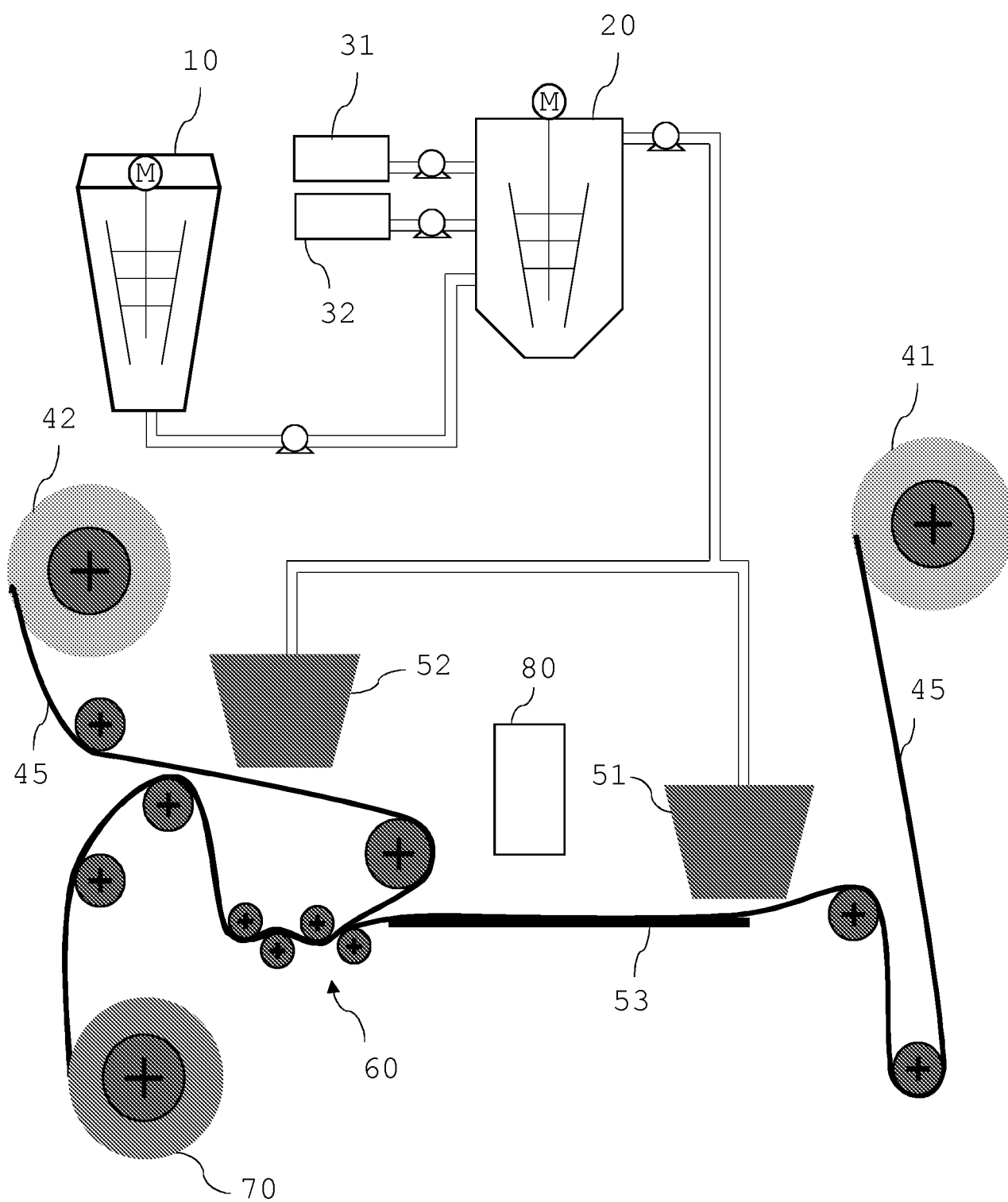


FIG. 1

2/3

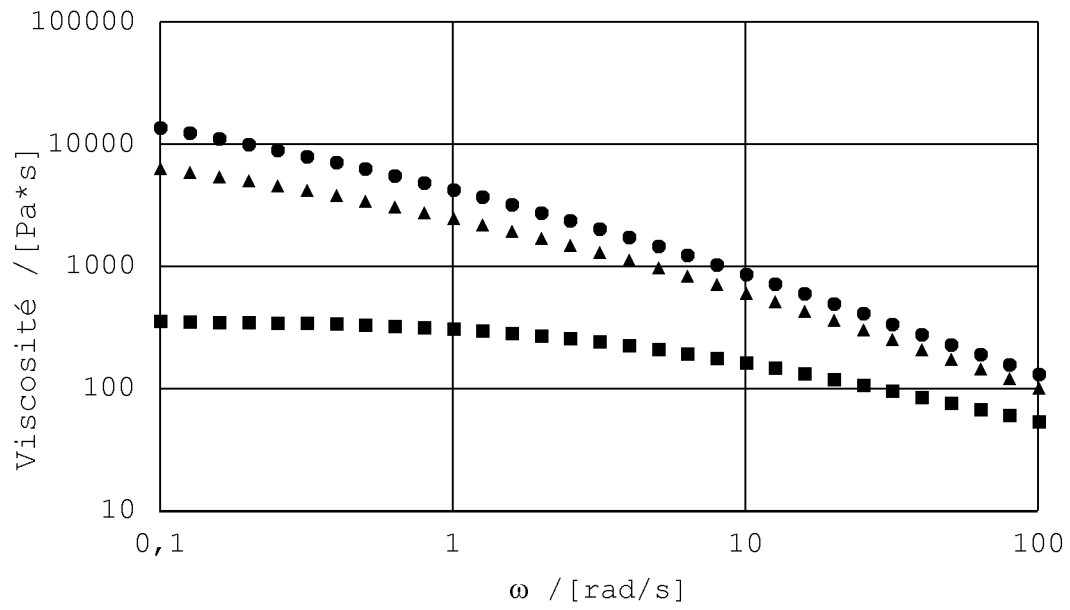


FIG. 2A

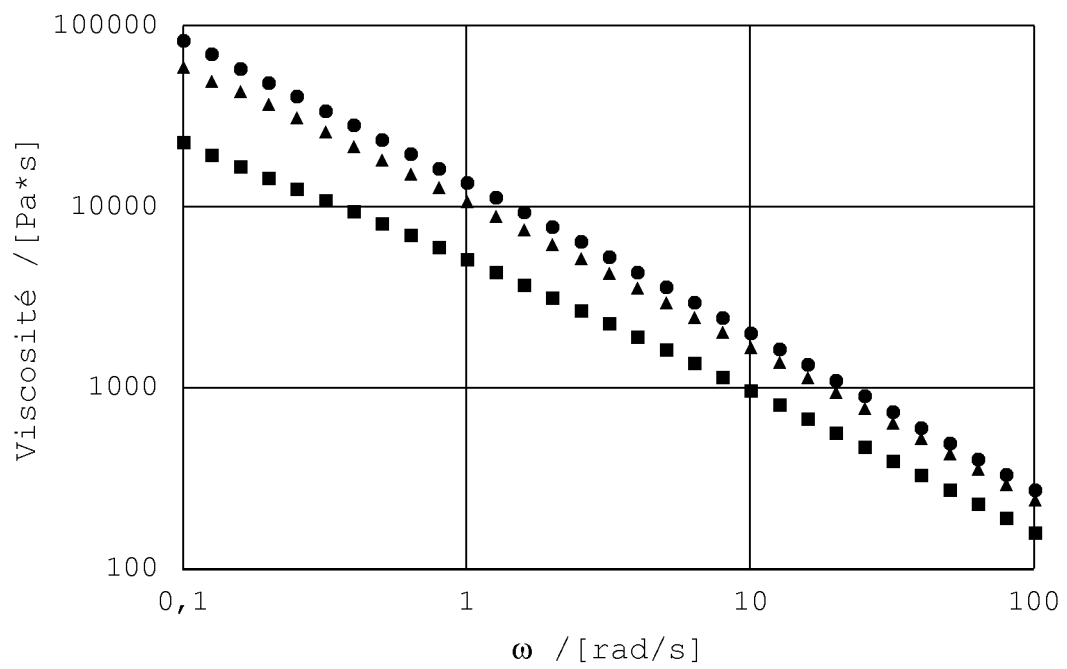


FIG. 2B

3/3

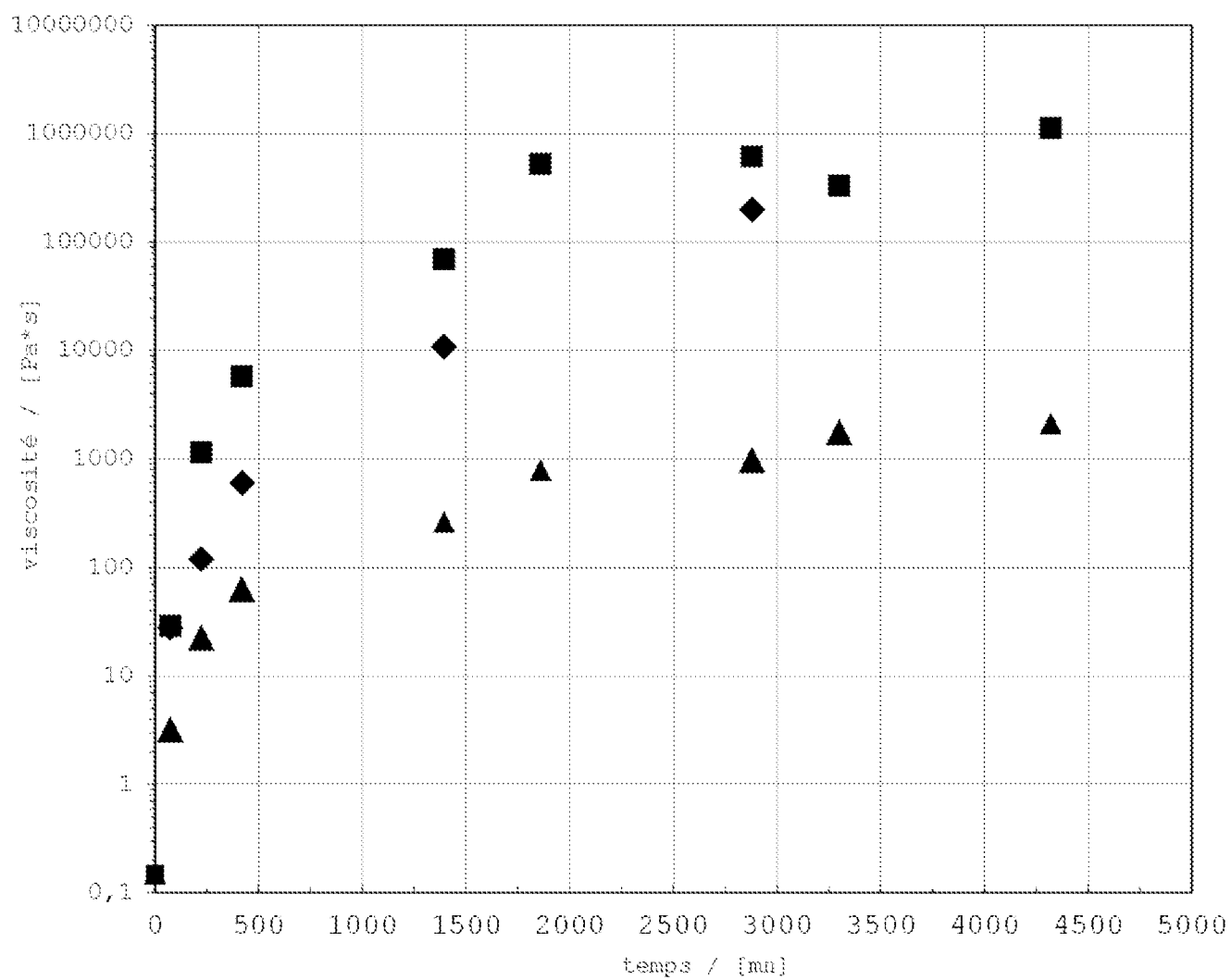


FIG. 3