(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
08 août 2024 (08.08.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/161027 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29B 17/00 (2006.01) *B29C 70/00* (2006.01)
B29B 17/04 (2006.01) *B29K 105/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/052662

(22) Date de dépôt international :
02 février 2024 (02.02.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2301010 02 février 2023 (02.02.2023) FR

(71) Déposant : **DAHER AEROSPACE** [FR/FR] ; Immeuble Belaia, 7 Avenue de l'Union, 94310 ORLY (FR).

(72) Inventeurs : **VAUDOUR, Julie** ; 5, rue de la Chalandière, 44860 PONT SAINT MARTIN (FR). **DAUSSEINS, Julie** ; 41, rue de la Paix en Algérie, 44800 SAINT HEBLAIN (FR).

(74) Mandataire : **HAMANN, Jean-Christophe** ; H&I Partners France, 25, allée cavalière, 44500 La Baule Escoublac (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

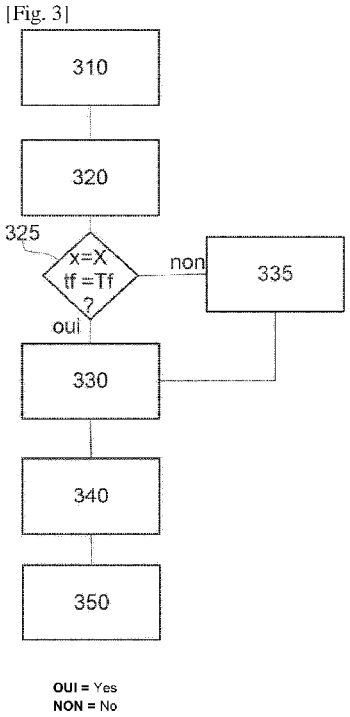
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

WO 2024/161027 A1

(54) **Title:** METHOD FOR RECYCLING SCRAP FROM THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS

(54) **Titre :** PROCÉDÉ POUR LA REVALORISATION DES CHUTES DE MATÉRIAUX COMPOSITES THERMOPLASTIQUES

[Fig. 3]



(57) Abstract: The invention relates to a method for recycling scrap from parts made of composite material reinforced with continuous fibres in a thermoplastic polymer matrix, the method comprising the steps consisting in: i) obtaining a composite preform (110, 500) which is continuously reinforced and is suitable for obtaining a structural part; ii) obtaining the structural part (200, 400) from the composite preform which is continuously reinforced; iii) cutting out the structural part (200, 400); iv) recovering (310) the scrap (120, 220) produced in steps i) and iii); v) grinding (320) the scrap to obtain a ground material consisting of pieces of composites; vi) compounding (330) the ground material obtained in step v) to obtain a compound; vii) obtaining a second composite part (410, 600) by shaping the compound obtained in step vi).

(57) Abrégé : Procédé pour la valorisation de chutes issues de pièces en matériau composite renforcé par des fibres continues dans une matrice polymère thermoplastique, le procédé comprenant les étapes consistant à : i) obtenir une préforme composite (110, 500) à renfort continu adaptée à l'obtention d'une pièce structurelle; ii) obtenir la pièce structurelle (200, 400) à partir de la préforme composite à renfort continu; iii) détourer la pièce structurelle (200, 400); iv) récupérer (310) les chutes (120, 220) produites aux étapes i) et iii); v) broyer (320) les chutes pour obtenir un broyât constitué de tronçons de composites; vi) réaliser un compoundage (330) du broyât obtenu à l'étape v) pour obtenir un compound; vii) obtenir une deuxième pièce composite (410, 600) par mise en forme du compound obtenu à l'étape vi).

[Suite sur la page suivante]

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17(ii))*

Publiée:

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

Description

Titre de l'invention : Procédé pour la revalorisation des chutes de matériaux composites thermoplastiques

Domaine technique

[0001] L'invention appartient au domaine de la mise en œuvre des matériaux composites à matrice polymère thermoplastique. Plus particulièrement l'invention appartient au domaine du recyclage notamment, mais non exclusivement, dans le contexte d'une économie circulaire.

Technique antérieure

[0002] Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique, plus particulièrement les composites à fibres continues, présentent de nombreux avantages en termes de mise en œuvre et de caractéristiques mécaniques et chimiques, plus particulièrement, mais non exclusivement dans la construction aéronautique.

[0003] La capacité de mise en œuvre de ces matériaux par des techniques qui s'apparentent à celle de mise en œuvre des matériaux métalliques, notamment, mais non exclusivement par l'estampage, conduit à des chutes de matière lors de la mise en œuvre initiale résultant, par exemple du découpage de panoplies de flans et du détourage des pièces formées.

[0004] Ces chutes peuvent représenter jusqu'à 50 % de la matière utilisée, dans un processus en grande série, voire plus lorsque le flux de production ne permet pas une optimisation des panoplies.

[0005] Si le polymère thermoplastique constituant la matrice est généralement considéré comme recyclable, il n'en va pas de même pour le composite, où les chutes dudit composite qui mêlent polymère et fibres.

[0006] Or, plus particulièrement dans le domaine aéronautique, tant le polymère constituant la matrice que les fibres de renfort sont des matériaux à haute performance et d'un coût élevé.

[0007] De plus, spécifiquement dans le domaine aéronautique la matière doit être certifiée et à cette fin doit répondre à des règles d'assurance qualité et de traçabilité au cours de son élaboration, ce qui augmente encore la valeur, ou plus précisément, la perte de valeur associée à la mise en décharge de ces chutes, constituées d'une matière certifiée pour le domaine aéronautique.

[0008] D'une manière générale, les procédés visant à séparer la matrice des fibres afin de les orienter vers des filières de recyclage séparées ne sont pas économiquement ni énergétiquement viables à ce jour.

[0009] De plus, la diversité des taux de fibres, des matrices et des épaisseurs de pièces rend

difficile un recyclage dit en boucle ouverte.

[0010] Le document WO 2021/259757 décrit un procédé pour le recyclage de chutes composites CF/PEKK.

[0011] Le document DAY R et al. : "Recycling of APC-2 offcuts", COMPOSITES MANUFACTURING, BUTTERWORTH SCIENTIFIC, GUILDFORD, SURREY, GB, vol. 5, no. 3, 1 September 1994 (1994-09-01), pages 187-193, décrit un procédé pour le recyclage de chutes de découpes de préimprégnés de type CF/PEEK.

[0012] Le document EP 0 643 093 décrit le recyclage d'un composite renforcé par des fibres de verre dans une matrice thermoplastique polypropylène.

Résumé de l'invention

[0013] L'invention vise à améliorer le taux d'utilisation de la matière en valorisant les chutes lors de la mise en œuvre

[0014] A cette fin, l'invention concerne un procédé pour la fabrication de deux pièces composites comprenant une pièce structurelle constituée d'un composite renforcé par des fibres continues, selon un taux volumique de fibres continues, dans une matrice constituée d'un premier polymère thermoplastique avec une première température de fusion, et une pièce composite comprenant un renfort fibreux comprenant des tronçons comprenant des fibres discontinues selon un taux volumique de fibres discontinues et une matrice thermoplastique avec une deuxième température de fusion et comprenant le premier polymère thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend des étapes consistant à :

[0015] i) obtenir une préforme composite à renfort continu adaptée à l'obtention de la pièce structurelle ;

[0016] ii) obtenir la pièce structurelle à partir de la préforme composite à renfort continu ;

[0017] iii) détourer la pièce structurelle ;

[0018] dans lequel les étapes i) et iii) produisent des chutes, le procédé comprenant en outre les étapes consistant à :

[0019] iv) récupérer les chutes produites aux étapes i) et iii) ;

[0020] v) broyer les chutes récupérées à l'étape iv) pour obtenir un broyat ;

[0021] vi) réaliser un compoundage du broyat obtenu à l'étape v) pour obtenir un compound ;

[0022] vii) obtenir la deuxième pièce composite par mise en forme du compound obtenu à l'étape vi).

[0023] Ce procédé permet d'utiliser au mieux la matière notamment la matière à forte valeur ajoutée tels que les composites à matrice thermoplastique et fibres à haute performance.

[0024] Selon un effet surprenant, le procédé permet de réaliser la pièce renforcée par des

fibres discontinues avec un taux de fibres supérieur à ce qu'il est possible d'obtenir avec les procédés de l'art antérieur et les compounds disponibles commercialement.

[0025] L'invention est mise en œuvre selon les modes de réalisation et les variantes exposées ci-après lesquels sont à considérer individuellement ou selon toute combinaison techniquement opérante.

[0026] Selon un exemple de mise en œuvre le premier polymère est un PPS, le taux volumique de fibres continues est supérieur à 40 % et le taux volumique de fibres discontinues est supérieur à 40 %.

[0027] Préférentiellement, une plus grande longueur des tronçons de composites obtenus à l'étape v) est comprise entre 2 mm et 15 mm préférentiellement entre 4 mm et 10 mm et plus préférentiellement entre 6 mm et 10 mm.

[0028] Avantageusement, l'étape v) comprend un broyage par un broyeur à couteaux dans lequel un angle de coupe γ des couteaux est compris entre 30° et 40°, un angle de dépouille α est compris entre 20° et 30° et un angle de taillant β est d'au moins 30° avec $\alpha+\beta+\gamma = 90°$.

[0029] Ce type de couteau permet une découpe nette des chutes et diminue fortement les risques de bourrage.

[0030] Selon un mode de réalisation, l'étape vi) comprend l'ajout, lors du compoundage, d'un deuxième polymère ayant une troisième température de fusion et alliable avec le premier polymère, aux chutes broyées. Cet ajout permet à la fois de contrôler le taux de fibres dans le granulat et la température de fusion du granulat.

[0031] Ainsi, la troisième température de fusion du deuxième polymère peut être inférieure, supérieure ou égale à celle du premier polymère.

[0032] Selon un mode de réalisation, l'étape vi) de compoundage est réalisée dans un dispositif d'extrusion comprenant un assemblage d'une pluralité de longueurs de vis, une longueur de vis comprenant un fourreau chauffant et une vis comprenant une zone d'alimentation, une zone de chauffe et une zone de malaxage, ledit dispositif d'extrusion comprenant au moins deux longueurs en aval d'un point d'alimentation en broyat dans un sens de progression de la matière dans le dispositif d'extrusion.

[0033] Selon un exemple de réalisation le premier polymère est choisi parmi PEEK, PEK et PAEK et dans lequel le deuxième polymère est choisi parmi PEEK, PEK, PAEK et LMPAEK, le taux volumique de fibres continues est supérieur à 50 % et le taux volumique de fibres discontinues est supérieur à 40 %.

[0034] Avantageusement, au cours de l'étape vi) le point d'alimentation du broyat dans le dispositif d'extrusion se situe au moins deux longueurs en aval du point d'alimentation du deuxième polymère dans le sens de progression de la matière.

[0035] Selon un mode de mise en œuvre le compound obtenu à l'étape vi) est un fil bobiné et l'étape vii) est réalisée par un procédé de fabrication additive mettant en œuvre la

fusion du fil.

[0036] Selon un autre mode de mise en œuvre, le compound à l'étape vi) est un granulé et l'étape vii) est réalisée par injection plastique.

[0037] Ainsi, le procédé de l'invention offre plusieurs alternatives pour la réalisation de la pièce renforcée par des fibres discontinues.

[0038] Selon un mode de réalisation particulier le procédé comprend après l'étape vii) une étape consistant à :

[0039] viii) lier la deuxième pièce composite à la pièce structurelle.

[0040] Selon ce dernier mode de réalisation, les étapes vii) et viii) sont réalisées par surmoulage de la pièce rapportée sur la pièce structurelle.

[0041] Selon une autre variante, l'étape viii) est réalisée par soudure de la pièce rapportée sur la pièce structurelle.

[0042] Selon encore une autre variante, l'étape viii) est réalisée par co-consolidation de la pièce rapportée et de la pièce structurelle.

[0043] Bien entendu, deux ou plus de ces variantes peuvent être combinées lors de la réalisation d'une même pièce structurelle.

[0044] Ainsi, selon un mode de réalisation, le résultat de l'ajout d'un polymère vierge au broyat a pour effet que la deuxième température de fusion est supérieure à la première température de fusion. Ce mode de réalisation est par exemple adapté à la réalisation d'un assemblage de la deuxième pièce sur la pièce structurelle par surmoulage ou par co-consolidation.

[0045] Alternativement, le résultat de cet ajout de polymère vierge est aussi d'obtenir une deuxième température de fusion inférieure à la première température de fusion. Ce mode de mise en œuvre est par exemple adapté à une réalisation de la deuxième pièce en moulage par injection plastique

[0046] Selon un exemple de mise en œuvre, le premier polymère est un LMPEAK et le deuxième polymère est choisi parmi PEEK et PEKK.

[0047] Selon un autre exemple de réalisation, le premier polymère est un PEI et le deuxième polymère est choisi parmi PEEK, PEKK et LMPAEK.

[0048] Ces deux exemples de mise en œuvre conduisent à un compound ayant une température de fusion supérieure à celle du polymère constituant la matrice de la pièce structurelle, ces modes de mise en œuvre étant plus adaptés au surmoulage et à al co-consolidation.

[0049] Alternativement, les combinaisons inverses produisent un compound dont la température de fusion est inférieure à celle du polymère de la matrice de la pièce structurelle.

Brève description des dessins

[0050] L'invention est mise en œuvre selon les modes de réalisation préférés et les exemples, nullement limitatifs, exposés ci-après en référence aux figures 1 à 8 dans lesquelles :

Fig.1

[0051] [Fig.1] est une vue de dessus d'un exemple de flans découpés en panoplie dans une plaque consolidée renforcée par des fibres continues ;

Fig.2

[0052] [Fig.2] montre selon une vue en perspective des exemples simplifiés de détourages réalisés sur un pièce structurelle obtenue par estampage d'un des flans de la [Fig.1] ;

Fig.3

[0053] [Fig.3] est un organigramme résumant la méthode de l'invention ;

Fig.4

[0054] [Fig.4] est une vue en perspective et en éclaté d'un exemple de réalisation d'un longeron mettant en œuvre le procédé de l'invention ;

Fig.5

[0055] [Fig.5] montre selon une vue en perspective et en éclaté un exemple d'outillage pour la réalisation du longeron de la [Fig.4] ;

Fig.6

[0056] [Fig.6] montre selon deux vues en perspective de dessus et de dessous un exemple de réalisation d'une pédale de palonnier par la mise en œuvre du procédé de l'invention ;

Fig.7

[0057] [Fig.7] montre selon une vue de face en exemple de réalisation d'un couteau de broyeur adapté au broyage de chutes composite avec une vue de détail de la zone coupe montrant des angles caractéristiques ;

Fig.8

[0058] [Fig.8] est une vue schématique en coupe d'une longueur de vis d'un dispositif d'injection.

Description des modes de réalisation

[0059] [Fig.1] selon un exemple de réalisation, une pièce composite à matrice thermo-plastique est obtenue à partir d'un flan (110), c'est-à-dire une ébauche essentiellement plate et détourée selon un contour appropriée, lequel flan est estampé entre un poinçon et une matrice après que ledit flan ait été chauffé à une température de l'ordre de la température de fusion de la matrice polymère.

[0060] Selon un exemple de réalisation le flan (110) est par exemple découpé dans une plaque composite consolidée (100) renforcée par des fibres comprenant des fibres continues (101), c'est-à-dire des fibres s'étendant continûment d'un bord à un autre de la plaque consolidée (100) et qui, après découpe du flan s'étendent d'un bord à un

autre du flan (110).

[0061] A titre d'exemples non limitatifs, la plaque (100) est constituée d'un polymère thermoplastique PEEK (polyétheréthecétone), PEKK (poléthercétonecétone), PAEK (polyaryléthercétone), PEI (polyétherimide), PPS (polysulfure de phénylène) ou de tout autre polymère thermoplastique.

[0062] Les renforts fibreux sont des fibres de carbone, de verre ou encore d'aramide sans que ces exemples ne soient limitatifs.

[0063] La découpe du flan est par exemple réalisée au moyen d'un jet d'eau abrasif à haute pression.

[0064] Plusieurs flans, organisés en panoplie, sont découpés dans une telle plaque (100). Toutefois, même en optimisant l'imbrication des flans découpés dans la plaque, il subsiste une chute sous la forme d'un squelette (120, rempli en pointillés sur la figure) lequel représente une part significative de la plaque initiale, typiquement comprise entre 30 % et 50 % du volume de la plaque consolidée avant détourage de la panoplie,

[0065] [Fig.2] après estampage, la pièce obtenue est détourée sur ses bords pour éliminer une partie non consolidée inhérente au procédé d'estampage et est également détourée en section courante selon diverses trajectoires (211, 212), notamment pour y créer des lumières.

[0066] Ces détourages sont par exemple réalisés en fraisage et produisent également des chutes (220) constituées de la même matière que la pièce structurelle (200).

[0067] Selon l'art antérieur, ces chutes, tant les squelettes de panoplie que celles résultant des détourages de la pièce brute d'estampage, sont mises au rebut et doivent être traitées selon un processus spécifique en déchetterie, lequel entraîne des surcoûts.

[0068] Il n'existe pas, à ce jour, de filière industrielle de recyclage des chutes de ces matériaux composites renforcés par des fibres continues.

[0069] Au mieux, ces chutes sont brûlées dans un processus dit de valorisation énergétique lequel est émetteur de gaz à effet de serre.

[0070] Les difficultés de recyclage tiennent notamment au fait du mélange du polymère constituant la matrice avec des renforts fibreux et d'autre part, à l'échelle d'une installation de production industrielle, à la diversité des matériaux traités tant du point de vue des matrices que des fibres de renfort et que des épaisseurs.

[0071] Compte tenu des opérations de tri qui seraient nécessaires, de la difficulté de différencier visuellement la nature des chutes et de la faible valeur du déchet en tant que tel, des telles opérations de recyclage selon des filières industrielles classiques impactent les coûts de production de manière trop importante, au point qu'à ce jour, il reste plus rentable de payer pour un traitement spécial des déchets que de mettre en place des processus permettant un recyclage externe.

[0072] De plus, les procédés d'obtention des pièces composites à matrice thermoplastique et

renfort fibreux continu ne sont pas limités à l'estampage de flans tirés de plaques consolidées mais peuvent mettre en œuvre d'autres procédés tels que des flans partiellement consolidés obtenus par placement de fibres, de la consolidation en forme de plis non consolidés, etc. sans que ces exemples ne soient ni exhaustifs ni limitatifs.

[0073] Or, quelque soit le procédé, des chutes sont produites, ces chutes étant constituées de matières ayant subi des histoires thermiques différentes à composition équivalente, fonction du procédé mis en œuvre pour la réalisation de la pièce renforcée par des fibres continues, histoires thermiques qui se traduisent par des cohésions et notamment des taux de porosités différents, même si ceux-ci restent dans de strictes limites acceptables.

[0074] L'invention vise un recyclage, qualifié d'interne, dans lequel les chutes sont utilisées, après traitement approprié tel qu'exposé ci-après, comme matériau pour la réalisation de pièces à renfort non continu.

[0075] Le procédé de l'invention présente en outre l'intérêt de pouvoir combiner des chutes d'une même matière mais issues de procédés de mise en œuvre différents en effaçant les histoires thermiques associées à ces procédés et en fournissant une matière homogène.

[0076] Pour autant, de manière surprenante, le procédé de l'invention tire avantage de la mise en œuvre antérieure du matériau en permettant d'atteindre des taux de renfort supérieurs à ce qu'il est possible d'obtenir avec une matière première non issue du procédé de l'invention.

[0077] Dans les domaines industriels où la matière doit être pré-qualifiée, notamment dans le domaine aéronautique, la matière issue du procédé de l'invention bénéficie, au moins partiellement, de la qualification de la matière dont sont issues les chutes, facilitant ainsi ce processus.

[0078] Dans certains modes de réalisation, pour la fabrication de pièces comprenant une pièce structurelle (200) renforcée par des fibres continues sur laquelle sont rapportées d'autres pièces tels que des supports ou des taquets, ces pièces rapportées, obtenues à partir de chutes issues de la fabrication de la pièce structurelle sont particulièrement adaptées à être intégrées à la dite pièce structurelle, ou à un pièce structurelle issue du même lot, de manière intégrale, sans fixation, par des procédés tels que la soudure, la co-consolidation ou le surmoulage, avec une liaison parfaite des polymères en présence.

[0079] Aussi, les pièces obtenues à partir de la matière recyclée issue des chutes, sont généralement des pièces à forte valeur ajoutée, du fait de leur taux de renfort élevé et de la nature de leur matrice polymère, et le fait de diriger les chutes vers une utilisation parfaitement identifiée dans une unité de production accroit très fortement la rentabilité de l'opération.

[0080] [Fig.3], à cette fin, l'invention concerne un procédé comprenant une première étape de collecte des chutes (310).

[0081] Selon un mode de réalisation particulier, non-limitatif, les chutes sont affectées au même processus de production que celui de la pièce structurelle de sorte qu'elles restent par exemple référencées dans l'ERP dans la même gamme générale.

[0082] Broyage

[0083] Selon une étape de broyage (320) les chutes sont broyées, de sorte à constituer des tronçons de longueur appropriée.

[0084] Selon un mode de réalisation le broyage comprend une première étape de concassage, visant à briser les chutes en tronçons dont une plus grande longueur est comprise en 10 mm et 100 mm, préférentiellement entre 10 mm et 50 mm.

[0085] Alternativement, les chutes peuvent être découpées en de tels tronçons sur le moyen de détourage des flans.

[0086] Suit à l'opération de concassage, un tamisage est réalisé pour éliminer les tronçons d'une longueur inférieure à 10 mm.

[0087] Le broyage est préférentiellement réalisé par un broyeur à couteaux à vitesse lente, produisant des coupes nettes des tronçons sans écrasement et sans délamination à distance des bords des tronçons.

[0088] A cette fin [Fig.7], le broyeur met préférentiellement en œuvre des couteaux (700) adaptés au composite évitant les efforts de coupe trop élevés et des bourrages.

[0089] Selon un exemple de réalisation, un couteau comprend 2 dents (701, 702) offrant ainsi un dégagement (703) élevé comparativement à des couteaux traditionnels utilisés notamment dans le broyage de carottes d'injection de matière plastique non chargée.

[0090] Selon cet exemple de réalisation, chacune des deux dents présente un angle de coupe γ (711) compris entre 30° et 40°, préférentiellement entre 35° et 40°, de sorte à réduire les efforts de coupe, un angle de dépouille α (712) compris entre 20° et 30° pour limiter les coincements et un angle de taillant β (713) d'au moins 30° de sorte à offrir une section résistante suffisante à la dent, avec $\alpha+\beta+\gamma = 90°$.

[0091] En outre, l'angle de coupe très positif favorise une découpe nette des chutes conservant la cohésion entre le polymère constituant la matrice et les fibres.

[0092] Suite à l'opération de broyage, le broyat est tamisé de sorte à éliminer les tronçons d'une longueur inférieure à 2 mm, selon un mode de réalisation préféré, le broyat est tamisé pour éliminer les tronçons d'une longueur inférieure à 6 mm.

[0093] Le broyat est lavé, notamment pour éliminer toute présence d'abrasif lorsque les chutes proviennent une découpe au jet d'eau, de lubrifiant ou tout autre pollution à laquelle la matière a été exposée lors de ces étapes de découpe ou de mise en œuvre, les éventuelles particules métalliques présente dans le broyat sont retirées par un filtre magnétique, puis le broyat est séché en étuve, par exemple à 150°C pendant 6 heures.

[0094] Ainsi, le broyat est constitué de tronçons dont une plus grande longueur moyenne est statistiquement comprise entre 2 mm et 15 mm, préférentiellement 4 mm et 10 mm et plus préférentiellement entre 6 mm et 10 mm à +/- 3 écarts types depuis la moyenne. Le broyat comprend à la fois du polymère et des tronçons de fibres issus des fibres continues de la pièce structurelle le polymère étant au moins partiellement lié aux fibres.

[0095] La création des chutes résulte de découpes ou de détourages de plaques consolidées pour les panoplies de flans ou de pièces semi-finies ayant fait l'objet d'une consolidation par exemple lors d'un estampage, d'une consolidation en forme ou au moins d'une consolidation partielle lors d'un drapage par placement de fibres à grande vitesse, ou encore de plis préimprégnés. De fait, le matériau compris dans les chutes a, dans la plupart des cas, déjà subi un cycle thermomécanique de fusion du polymère constituant la matrice, comprenant notamment une compression un dégazage pour une imprégnation et une liaison intime des renforts et de la matrice et des taux de porosité inférieurs à 5 % voir communément inférieur à 2 %.

[0096] Compoundage

[0097] Selon une étape de compoundage (330) le broyat est placé dans une extrudeuse, afin de réaliser un compoundage.

[0098] Le compoundage est un procédé connu de l'art antérieur consistant à passer le broyat dans un dispositif d'extrusion, comme une extrudeuse à vis, afin d'extruder un fil sensiblement cylindrique à travers une filière.

[0099] Ledit fil est un fil composite comprenant un polymère thermoplastique et des fibres discontinues correspondant aux portions de fibres de renfort initialement continues et comprises dans la pièce structurelle puis présentes dans les tronçons du broyat.

[0100] Les fibres discontinues peuvent être des fibres courtes avec un rapport d'aspect l/d inférieur à 500 où l est la longueur de la fibre et d le diamètre de la fibre ou des fibres longues avec un rapport l/d supérieur à 500. La longueur des fibres dépend des dimensions des tronçons dans le broyat ainsi que des conditions de mise en œuvre de l'opération de compoundage.

[0101] Cependant le compoundage mis en œuvre pour la revalorisation des chutes diffère d'un compoundage classique par au moins deux caractéristiques :

[0102] - les renforts sont déjà présents dans le broyat alors que pour un compoundage classique les renforts sont ajoutés en tant que charge au polymère fondu au niveau de la vis lors de l'extrusion ;

[0103] - le taux de renforts dans le broyat et dans le fil extrudé sont très supérieurs à ce qui est classiquement utilisé en compoundage ou le taux de fibres atteint très rarement 40 % alors que le procédé de valorisation des chutes permet d'atteindre des taux de renforts supérieurs à 40 % voire supérieur à 50 % en volume.

[0104] Ces différences ont des conséquences sur les conditions de mise en œuvre de l'étape de compoundage.

[0105] Ainsi, à la différence d'un compoundage classique où la charge de renfort est introduite soit sous forme de charge seule soit sous la forme de pellets pré-compoundés comprenant la charge et calibrés en forme, le renfort est ici introduit sous forme de broyat, de forme non calibrée, comprenant un fort taux de fibres liées au polymère.

[0106] L'extrudeuse est un extrudeuse mono-vis ou bi-vis mais dont le ratio L/D de la la longueur totale de la vis par rapport au diamètre de la partie taillée est préférentiellement supérieur à 30 voir supérieur à 40. Cette configuration permet en effet une meilleure homogénéisation de la matière.

[0107] [Fig.8] selon un exemple de réalisation schématique, le dispositif d'extrusion comprend un fourreau (810) dans lequel tourne une ou deux vis (820) selon qu'il s'agisse d'une extrudeuse mono-vis ou bi-vis.

[0108] L'ensemble du dispositif d'extrusion est constitué par l'assemblage de plusieurs longueurs (800) successives telles que représentées [Fig.8].

[0109] Schématiquement sur une telle longueur (800), la vis (820) comprend une zone d'alimentation (821) une zone de chauffe (822) où le matériau est soumis à une sollicitation mécanique intense qui entraîne sa fusion et une zone de malaxage (823) pour homogénéiser le matériau. La longueur des différentes zones varie selon les extrudeuses. Le pas de la vis sans fin ainsi que la profondeur des filets se réduisent en passant de la zone d'alimentation (821) jusqu'à la fin de la zone de chauffe (823) dans le sens de progression de la matière (850).

[0110] Avantageusement, le fourreau de la vis ou des vis d'extrusion est préchauffé à une température de l'ordre de 0,8 à 0,9 Tf où Tf est la température de fusion du polymère constituant la matrice du broyat exprimée en Celsius. Ce préchauffage du fourreau permet une élévation de la température de la matière plus rapide que sous le seul effet de la compression et du cisaillement qui lui sont imposés par la vis (8200).

[0111] Au cours de l'extrusion, sous l'effet de la sollicitation mécanique, la température dans le fourreau atteint au moins Tf.

[0112] Le broyat est introduit dans une zone d'alimentation (821) et le dispositif d'extrusion comprend au moins 2 longueurs (800) successives entre le point d'alimentation, où est introduit broyat, et une troisième longueur conduisant à une filière de laquelle sort le fil extrudé.

[0113] Ainsi, dans le cas du compoundage direct du broyat sans apport de matière, par exemple dans le cas de chute d'un composite carbone PPS, le dispositif d'extrusion comprend au moins 3 longueurs (800) : deux longueurs suite à l'alimentation en broyat et une longueur menant à la filière.

[0114] Dans le cas d'un apport en matière, soit pour modifier la température de fusion et/ou

pour modifier le taux de fibres, la matière d'apport est introduite en premier dans le dispositif d'extrusion dans le sens de progression de la matière et le point d'introduction du broyat est réalisé au moins une longueur et préférentiellement deux longueurs (800) en aval du point d'introduction de la matière d'apport dans le sens de progression de la matière. Puis, dans le sens de progression de la matière, deux longueurs (800) sont nécessaires avant une dernière longueur conduisant à la filière. Aussi, dans cette configuration le dispositif d'extrusion comprend au moins 4 longueurs et préférentiellement 5 longueurs (800).

[0115] Le préchauffage, réalisé sur la longueur du dispositif d'extrusion, ainsi que le minimum de deux longueurs à la suite de l'introduction du broyat jusqu'à la longueur finale conduisant à l'extrusion, sont nécessaires pour obtenir une bonne homogénéité de la matière. Il est possible de considérer plus de 2 longueurs entre l'introduction du broyat et la dernière longueur menant à l'extrusion, toutefois dans ce cas la longueur des fibres dans le fil extrudé est réduite.

[0116] En sortie de filière, le fil extrudé est refroidi à l'eau. Selon un mode de réalisation, pour éviter un refroidissement trop brutal conduisant à la création de contraintes dans le fil qui se déforme alors sous l'effet de celles-ci, le bain de refroidissement peut être préchauffé à une température comprise entre 70°C et 95°C.

[0117] Finition

[0118] Selon des modes de réalisation, le fil composite ainsi extrudé est bobiné pour être ultérieurement utilisé, par exemple dans un procédé de fabrication additive par fusion de fil.

[0119] Dans ce cas le procédé est réglé, notamment au stade du compoundage, pour obtenir un taux et une longueur de fibres discontinues dans le compound compatibles avec le procédé de fabrication additive.

[0120] Selon un autre mode de réalisation, le fil extrudé est coupé en tronçons, par exemple d'une longueur de l'ordre de 2 mm, afin de constituer des granulés ou pellets adaptés à l'injection plastique, lesdits granulés comprenant des fibres courtes.

[0121] L'injection plastique peut alors être utilisée pour la réalisation de pièces moulées, comme représenté [Fig.6] selon un exemple de réalisation, ou pour l'extrusion de profilés, de tubes ou de plaques.

[0122] Ajustement

[0123] Le taux de fibres atteignable dépend de la viscosité du polymère à la température de compoundage et de la capacité dudit polymère à imprégner les fibres de sorte que le fil extrudé soit cohésif.

[0124] Sans être lié par une quelconque théorie, il semble que l'imprégnation des fibres par le polymère et la cohésion du composite dans celles-ci soit, au moins en partie, héritées dans le fil extrudé des opérations de mise en œuvre de la matière constituant la chute

lors de la réalisation de la pièce structurelle.

[0125] Ainsi le procédé permet au fil de conserver sa cohésion jusqu'à des taux volumiques de fibres dans le fil ou le granulé pouvant atteindre 60 %.

[0126] De tels taux volumiques de fibres discontinues sont très au-delà de ceux obtenus dans les granulés disponibles commercialement et qui ne sont pas issus du procédé de l'invention.

[0127] Le taux de fibres dans le fil extrudé peut être contrôlé en ajoutant des granulés ou copeaux de polymère durant le compoundage, de sorte à atteindre un taux de fibres inférieur à celui compris dans les chutes.

[0128] Le polymère ajouté lors du compoundage peut être le même que celui constituant la matrice des chutes, ou être de nature différente, à condition qu'il soit alliable avec le polymère original, voire une combinaison des deux.

[0129] L'ajout d'un polymère différent, alliable dans le premier, permet également d'ajuster le point de fusion du fil ou du granulé.

[0130] Ainsi si (325), après broyage, le taux de fibre x du broyat est égal au taux de fibres X visé dans le granulé et si la température de fusion Tf du broyat est égale à la température de fusion tf visée pour le granulé, alors, le compoundage est réalisé directement à partir du broyat. Sinon au cours d'une étape d'ajustement (335), un polymère est ajouté lors du compoundage.

[0131] Le polymère ajouté au cours de l'étape d'ajustement doit être alliable avec le premier polymère constituant la matrice des chutes. Il peut s'agir du même polymère, dans ce cas seul le taux de fibres du fil extrudé est modifié, ou il peut s'agir d'un autre polymère, dans ce cas, à la fois le taux de fibres et la température de fusion du fil sont modifiés par rapport à celui de la matrice du composite constituant la pièce structurelle.

[0132] Comme exposé plus haut, ce polymère d'apport est préférentiellement introduit dans le dispositif d'extrusion en amont de l'introduction du broyat dans le sens de progression de la matière.

[0133] Selon des exemples de mise en œuvre, le polymère constituant la matrice des chutes est de la famille des poly(aryléthercétone) PAEK et le polymère ajouté lors de l'étape d'ajustement est également de la famille des PAEK ou un PEI.

[0134] Les PAEK constituent une famille de polymères thermoplastiques ayant une stabilité élevée à haute température ainsi que des caractéristiques mécaniques élevées, ils sont, par suite, particulièrement adaptés aux applications structurelles aéronautiques.

[0135] La famille des PAEK comprend notamment PEK, PEEK, PEKK, PEEKK, PEKEKK , PEEEK, PDEK et LMPAEK® à bas point de fusion.

[0136] Ainsi. la deuxième température de fusion du polymère compris dans la constitution

de la deuxième pièce est fonction d'une troisième température de fusion du polymère d'apport.

[0137] Par exemple si la matrice des chutes est constituée d'un PAEK à basse température de fusion (LMPAEK®) l'ajout de PEEK ou de PEKK au broyat au cours du compoundage permet d'augmenter la température de fusion du granulé.

[0138] A l'inverse si le polymère constituant la matrice des chutes est par exemple un PEEK l'ajout de LMPAEK ou de PEI au broyat lors de l'opération de compoundage permet d'abaisser la température de fusion du granulé en comparaison de la température de fusion du polymère constituant la matrice des chutes.

[0139] Le fil extrudé ou le granulé sont utilisés pour réaliser une pièce renforcée par des fibres discontinues au cours d'une étape de fabrication (340), par fabrication additive ou par un procédé de moulage par injection plastique.

[0140] Selon un exemple de réalisation la pièce réalisée lors de cette étape de fabrication (340) est assemblée à une pièce structurelle lors d'une étape d'intégration (350), préférentiellement par un procédé sans fixation.

[0141] A titre d'exemples non limitatifs de tels procédés sont :

[0142] - le surmoulage, au cours duquel la pièce rapportée est injectée directement sur la pièce structurelle, dans ce cas l'étape d'ajustement (335) vise préférentiellement à obtenir un granulé ayant une température de fusion supérieur à celle du polymère constituant la matrice de la pièce structurelle ;

[0143] – la co-consolisation dans ce cas l'étape d'ajustement (335) vise préférentiellement à obtenir un granulé ayant une température de fusion supérieure à celle du polymère constituant la matrice de la pièce structurelle ;

[0144] – La soudure, dans ce cas l'étape d'ajustement (335) vise éventuellement à abaisser le tau de fibres discontinues dans le granulé sans en modifier la température de fusion.

[0145] Selon un exemple de réalisation la pièce structurelle est un cadre d'aéronef et la pièce rapportée est un support d'accessoire (« *bracket* ») ou un taquet (« *cleat* ») liés à ce cadre.

[0146] Le compoundage soumet la matière broyée à une sollicitation thermo-mécanique sévère portant la matière en fusion. Cette sollicitation efface les défauts de cohésion, même faibles, présents dans les chutes du fait des procédés de mise en œuvre y inclus le détourage, supprimant par exemples, porosités et délaminages, quoique de manière surprenante le procédé de l'invention tire avantage de l'imprégnation des fibres et de l'homogénéité du matériau obtenu au cours des mises en œuvre antérieures de la pièce structurelle tels que consolidation, estampage …

[0147] [Fig.4] selon un autre exemple, la pièce structurelle est un longeron (400) constitué d'un composite a matrice thermoplastique PAEK à température de fusion réduite (LMPAEK®) et comprenant un renfort fibreux continu de fibres de carbone cor-

respondant à 60 % en volume de fibres (66 % en masse).

[0148] Ledit longeron comprend une pluralité de nervures (410_1...410_5). Selon un exemple de réalisation lesdites nervures sont réalisées par moulage en injection plastique avec un granulé obtenu à partir de chutes de détourage dudit longeron (400), en pratique, d'un ou plusieurs longerons similaires réalisés et détourés précédemment.

[0149] Lesdites chutes sont broyées et additionnées d'un polymère de type PEEK ou PEKK, alliable dans le LMPAEK®, de sorte à accroître la température de fusion de la matrice polymère et à réduire le taux de fibres dans le granulé à un taux compris entre 40 % et 55 % en masse. Le fort taux de fibres atteignable par le procédé de l'invention permet d'atteindre les caractéristiques mécaniques visées pour les nervures.

[0150] [Fig.5] selon un exemple de réalisation, les nervures (410_1...410_5) sont placées dans un outillage mandrin (590), assemblé, de telle sorte que les semelles desdites nervures devant être assemblées avec des ailes du longeron sont affleurantes à la surface de l'outillage mandrin.

[0151] Une préforme (500) du longeron est drapée sur l'outillage mandrin (590), par exemple par placement automatique de fibres ou par drapage manuel de plis non tissés. Les plis réalisés, viennent en contact des semelles des nervures placées dans l'outillage mandrin (590).

[0152] L'ensemble est alors ensaché de manière étanche, tiré au vide et chauffé à une température égale ou supérieure à la température de fusion de la matrice de la préforme (500).

[0153] Cette température est inférieure à la température de fusion du polymère (modifié lors du compoundage) constituant la matrice des nervures, mais reste suffisante pour activer des phénomènes d'autohésion et de soudure aux interfaces entre ladite préforme (500) est les nervures (410_1...410_5) sans que ces dernières ne perdent leur cohésion et ne se déforment outre mesure.

[0154] La préforme (500) subit ainsi un cycle de pression – température apte à consolider le longeron et à intégrer les nervures.

[0155] Après démoulage le longeron est détouré pour lui conférer son profil définitif, les chutes issues de ce détourage sont utilisées pour fabriquer un granulé adapté au moulage par injection plastique des nervures.

[0156] Il est à noter que [Fig.4] et [Fig.5] représentent un démonstrateur de longeron composite l'homme du métier comprend que la longueur de voilure est près de 2 ordres de grandeur supérieure à la largeur des nervures, et que par conséquent le volume de chutes collecté lors du détourage final est suffisant pour réaliser une plusieurs de ces nervures.

[0157] [Fig.6] selon un autre exemple de réalisation des chutes d'un composite à matrice PPS renforcé par des fibres de carbone continues avec un taux volumique de 50 %

(57 % massique) sont broyées puis formées en granulés sans apport de polymère vierge lors du compoundage.

[0158] Ces granulés sont utilisés, par exemple, pour obtenir par moulage par injection une pédale de commande de palonnier pour un aéronef. Cette pièce est traditionnellement réalisée en alliage d'aluminium, la forme de cette pièce rend sa réalisation en composite à renfort continu difficile voire impossible, et sa réalisation en injection plastique à partir d'un granulé disponible commercialement d'une part ne permet pas d'atteindre des taux de renfort suffisant et nécessiterait une qualification de la matière. L'utilisation d'un granulé obtenu à partir de chutes de pièces aéronautiques permet de résoudre ces deux problèmes, avec une pièce injectée (600) comprenant 57 % de fibres en masse (50 % en volume) et constitué d'une matière déjà qualifiée.

[0159] Les exemples ci-avant montrent que l'invention atteint le but visé et permet valoriser selon un procédé à forte valeur ajoutée des chutes de fabrication composite précédemment traitées comme des déchets ultimes.

Revendications

[Revendication 1] Procédé pour la fabrication de deux pièces composites comprenant une pièce structurelle (200, 400) constituée d'un composite renforcé par des fibres continues, selon un taux volumique de fibres continues, dans une matrice constituée d'un premier polymère thermoplastique avec une première température de fusion, et une pièce composite (410, 600) comprenant un renfort fibreux comprenant des fibres discontinues, tronçons de fibres continues, selon un taux de fibres volumique de fibres discontinues et une matrice thermoplastique avec une deuxième température de fusion et comprenant le premier polymère thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend des étapes consistant à :
i) obtenir une préforme composite (110, 500) à renfort continu adaptée à l'obtention de la pièce structurelle ;
ii) obtenir la pièce structurelle (200, 400) à partir de la préforme composite à renfort continu ;
iii) détourer la pièce structurelle (200, 400);
dans lequel les étapes i) et iii) produisent des chutes (120, 220) et qui comprend en outre les étapes consistant à :
iv) récupérer (310) les chutes (120, 220) produites aux étapes i) et iii) ;
v) broyer (320) les chutes récupérées à l'étape iv) pour obtenir un broyat constitué de tronçons de composites ;
vi) réaliser un compoundage (330) du broyat obtenu à l'étape v) pour obtenir un compound ;
vii) obtenir la deuxième pièce composite (410, 600) par mise en forme du compound obtenu à l'étape vi).

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le premier polymère est un PPS, le taux volumique de fibres continues est supérieur à 40 % et le taux volumique de fibres discontinues est supérieur à 40 %.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la deuxième pièce composite est obtenue par injection plastique.

[Revendication 4] Procédé selon a revendication 1, dans lequel une plus grande longueur des tronçons de composites obtenus à l'étape v) est comprise entre 2 mm et 15 mm préférentiellement entre 4 mm et 10 mm et plus préférentiellement entre 6 mm et 10 mm.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape vi) comprend une étape d'ajustement (335) comprenant l'ajout, durant le compoundage, d'un deuxième polymère ayant une troisième température de fusion et

alliable avec le premier polymère, aux chutes broyées.

[Revendication 6] Procédé selon a revendication 1, dans lequel l'étape v) comprend le broyage par un broyeur à couteaux dans lequel un angle de coupe γ (711) des couteaux est compris entre 30° et 40°, un angle de dépouille α (712) est compris entre 20° et 30° et un angle de taillant β (713) est d'au moins 30° avec $\alpha+\beta+\gamma = 90°$.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape vi) est réalisée dans un dispositif d'extrusion comprenant un assemblage d'une pluralité de longueurs de vis (800), une longueur de vis (800) comprenant un fourreau chauffant (810) et une vis (820) comprenant une zone d'alimentation (821), une zone de chauffe (822) et une zone de malaxage (823), selon un sens de progression de la matière (850), le dispositif d'extrusion comprenant au moins deux longueurs (800) en aval d'un point d'alimentation en broyat dans le sens de progression de la matière (850).

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, dans lequel, lors de l'étape vi), le fourreau (810) est préchauffé à une température comprise entre 0,8 et 0,9 Tf où Tf est la première température de fusion exprimée en Celsius.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 5, dans lequel le premier polymère et le deuxième polymère sont des poly(aryléthercétone), le taux volumique de fibres continues est supérieur à 50 % et le taux volumique de fibres discontinues est supérieur à 40 %.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel le premier polymère et le deuxième polymère sont des poly(aryléthercétone), le taux volumique de fibres continues est supérieur à 50 % et le taux volumique de fibres discontinues est supérieur à 40 %, et dans lequel au cours de l'étape vi) le point d'alimentation du broyat dans le dispositif d'extrusion se situe au moins deux longueurs (800) en aval du point d'alimentation du deuxième polymère dans le sens de progression de la matière (850).

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 9, dans lequel le premier et le deuxième polymère sont choisis parmi LMPAEK, PEEK et PEK.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 5, dans lequel la deuxième température de fusion est supérieure à la première température de fusion.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 5, dans lequel la deuxième température de fusion est inférieure à la première température de fusion.

[Revendication 14] Procédé selon a revendication 13, dans lequel le premier polymère est un ploy(aryléthercétone) et le deuxième polymère est un PEI.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication 1, comprenant après l'étape vii) un étape

viii) comprenant : lier la deuxième pièce composite à la pièce structurelle.

[Revendication 16] Procédé selon la revendication 15, dans lequel le compound obtenu à l'étape vi) est un fil bobiné et l'étape vii) est réalisée par un procédé de fabrication additive mettant en œuvre la fusion du fil.

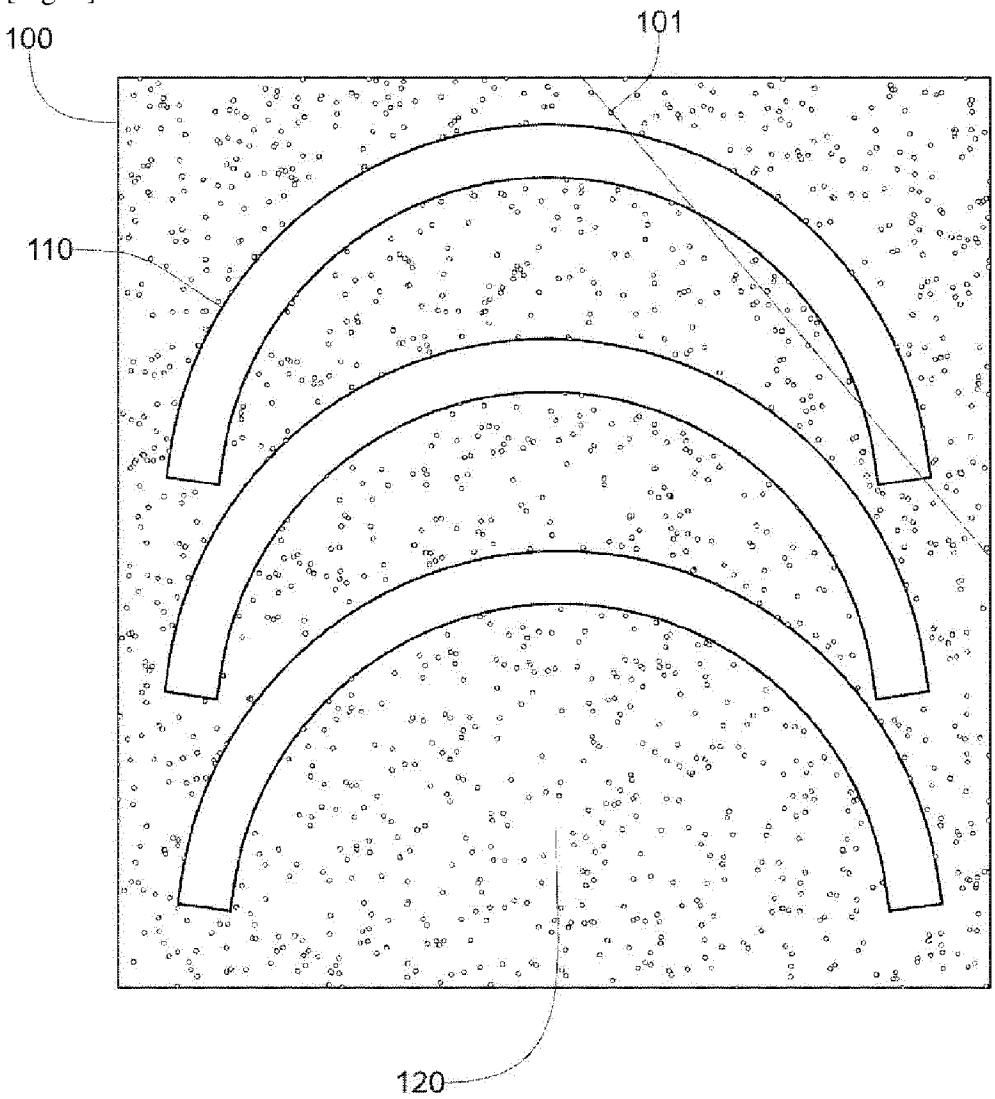
[Revendication 17] Procédé selon la revendication 15, dans lequel le compound obtenu à l'étape vi) est un granulé et l'étape vii) est réalisée par injection plastique.

[Revendication 18] Procédé selon la revendication 15, dans lequel les étapes vii) et viii) sont réalisées par surmoulage de la deuxième pièce composite sur la pièce structurelle (200).

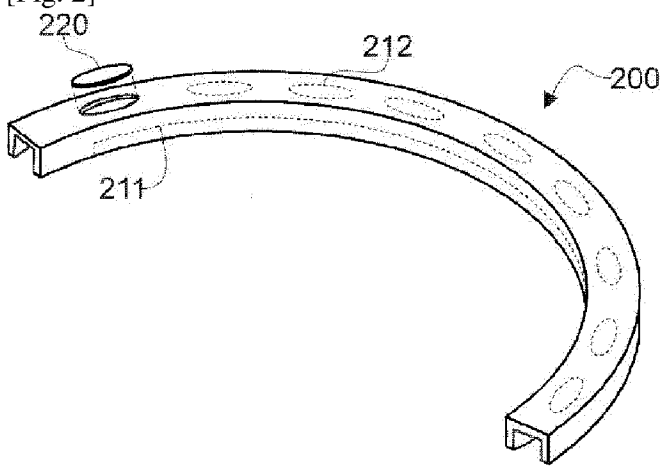
[Revendication 19] Procédé selon la revendication 145, dans lequel l'étape viii) est réalisée par soudure de la deuxième pièce composite sur la pièce structurelle (200).

[Revendication 20] Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'étape viii) est réalisée par co-consolidation de la deuxième pièce composite et de la pièce structurelle (400).

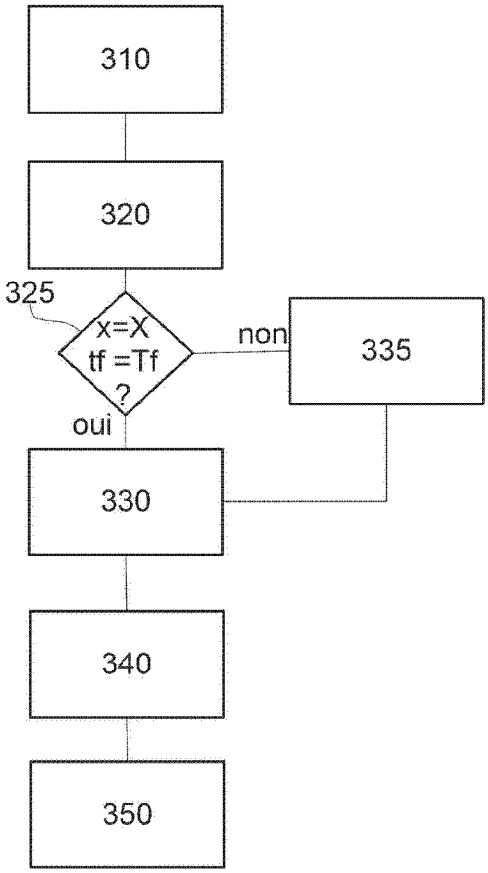
[Fig. 1]



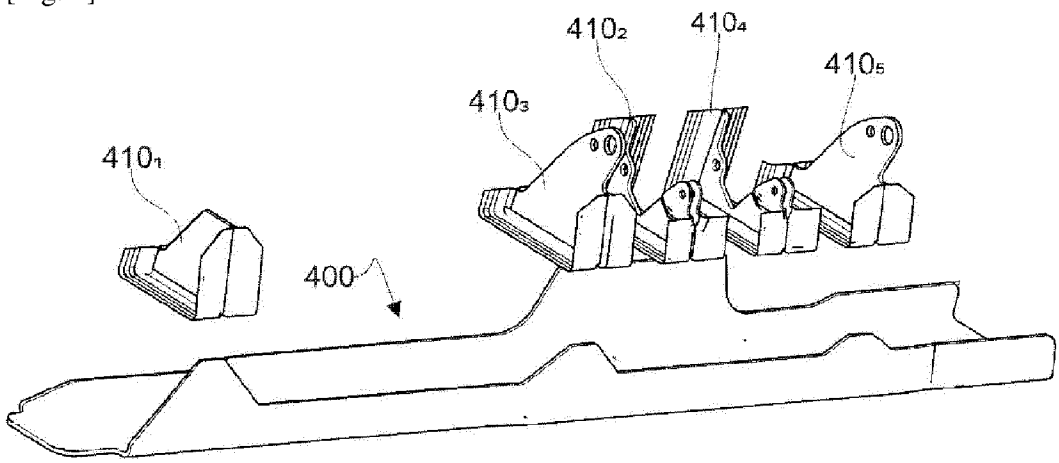
[Fig. 2]



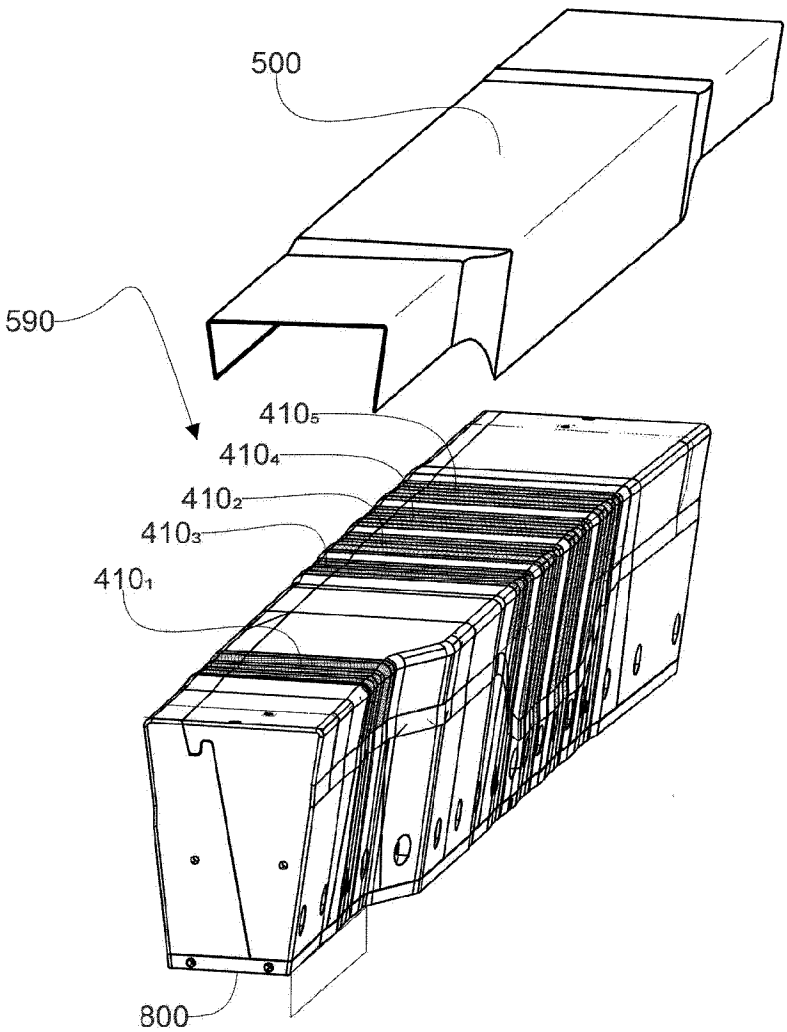
[Fig. 3]


310
320
325
x=X
tf =Tf
?
non
335
oui
330
340
350

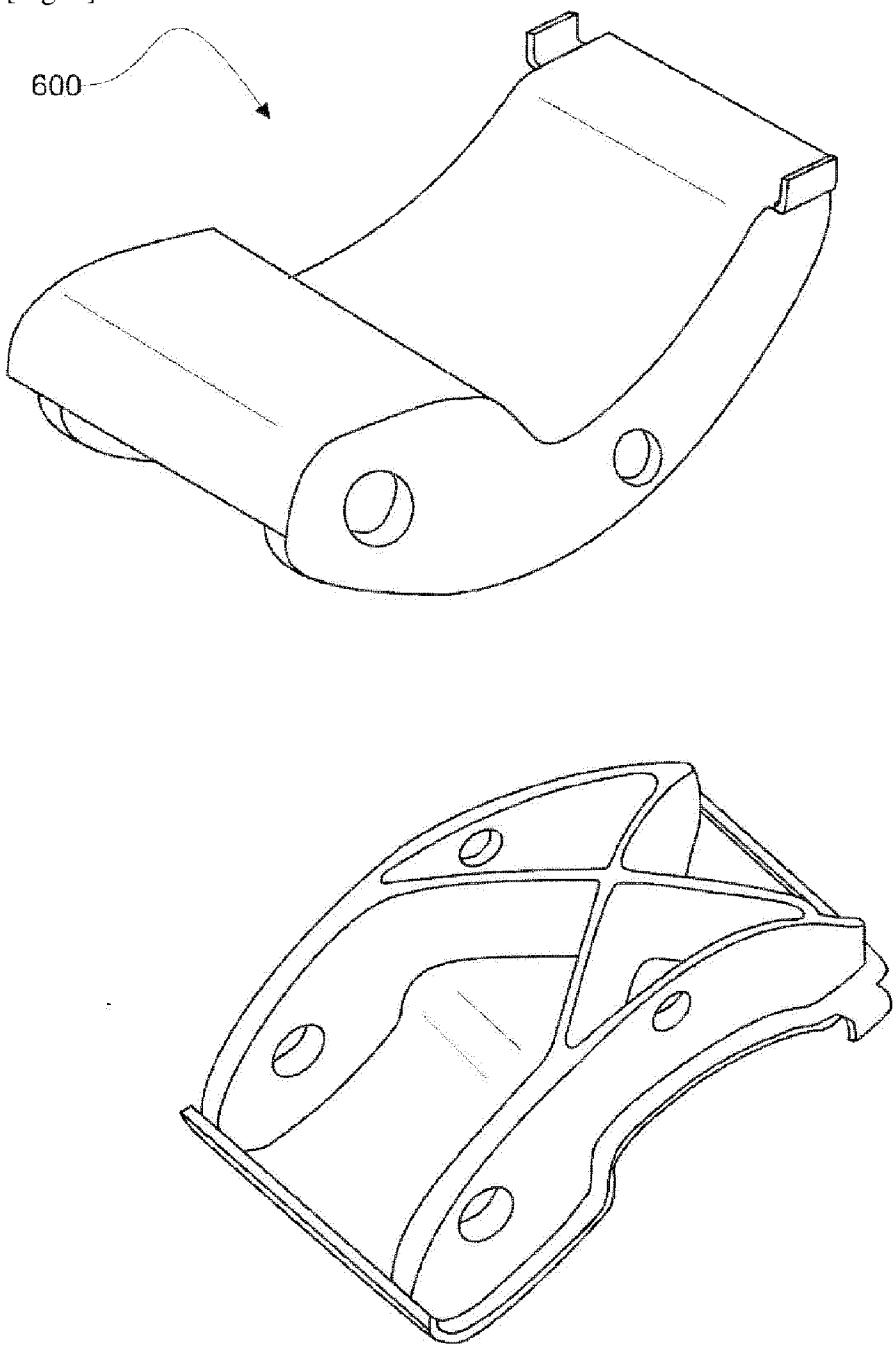
[Fig. 4]


410₂
410₄
410₅
410₃
410₁
400

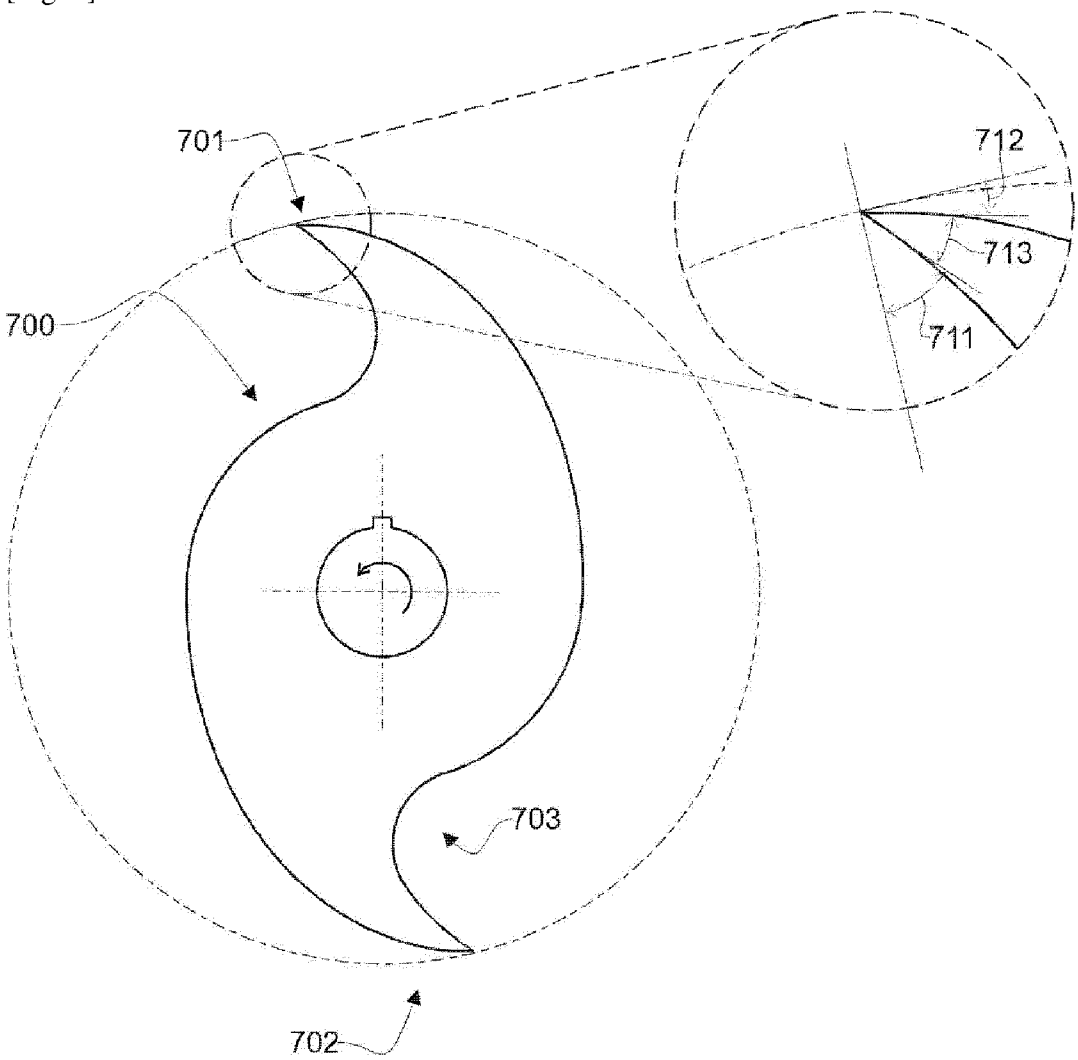
[Fig. 5]



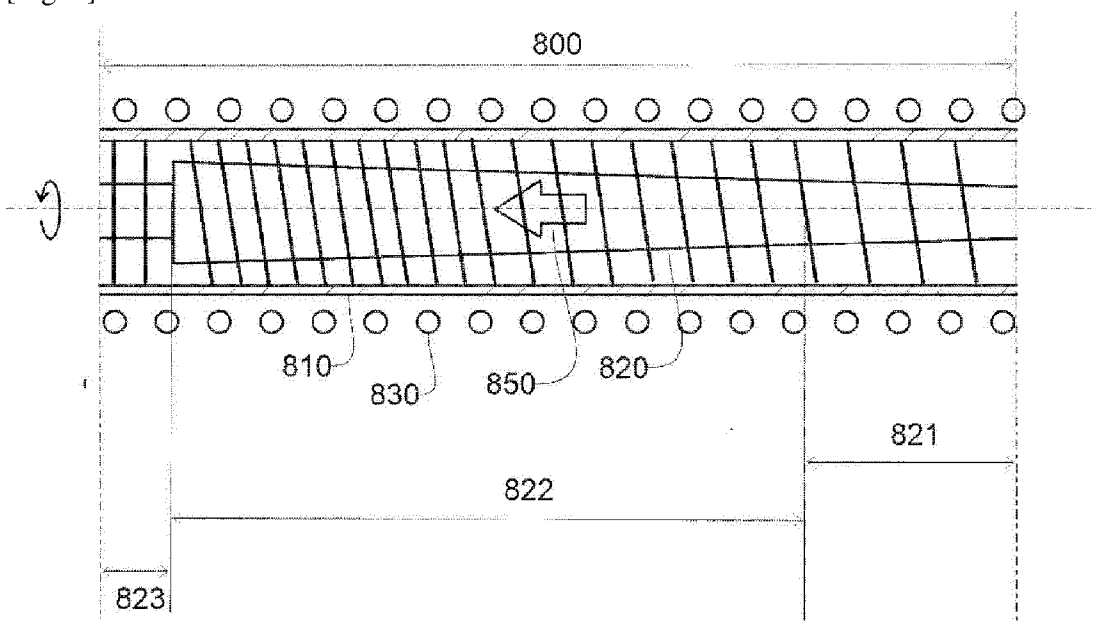
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2024/052662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 17/00(2006.01)i; ***B29B 17/04***(2006.01)i; ***B29C 70/00***(2006.01)i; *B29K 105/08*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B; B29K; B29C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021259757 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 30 December 2021 (2021-12-30)	1-14
A	paragraphs [0002] - [0004], [0047] - [0071]; claims; examples	15-20
X	DAY R J ET AL. "Recycling of APC-2 offcuts" *COMPOSITES MANUFACTURING, BUTTERWORTH SCIENTIFIC, GUILDFORD, SURREY, GB,* Vol. 5, No. 3, 01 September 1994 (1994-09-01), pages 187-193, [retrieved on 1994-09-01] DOI: 10.1016/0956-7143(94)90028-0 ISSN: 0956-7143, XP023627289	1-14
A	the whole document	15-20
X	EP 0643093 A1 (BASF AG [DE]) 15 March 1995 (1995-03-15)	1-14
A	column 1; claims; examples	15-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 April 2024	**07 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands (Kingdom of the)** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Dossin, Maxime** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/052662

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021259757 A1	30 December 2021	CN 115734985 A	03 March 2023
		EP 4168485 A1	26 April 2023
		JP 2023531022 A	20 July 2023
		KR 20230029688 A	03 March 2023
		US 2023250230 A1	10 August 2023
		WO 2021259757 A1	30 December 2021
EP 0643093 A1	15 March 1995	DE 4330861 A1	16 March 1995
		EP 0643093 A1	15 March 1995
		US 5476628 A	19 December 1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/052662

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B29B17/00 B29B17/04 B29C70/00
ADD. B29K105/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B29B B29K B29C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2021/259757 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 30 décembre 2021 (2021-12-30)	1-14
A	alinéas [0002] - [0004], [0047] - [0071]; revendications; exemples	15-20

X	DAY R J ET AL: "Recycling of APC-2 offcuts", COMPOSITES MANUFACTURING, BUTTERWORTH SCIENTIFIC, GUILDFORD, SURREY, GB, vol. 5, no. 3, 1 septembre 1994 (1994-09-01), pages 187-193, XP023627289, ISSN: 0956-7143, DOI: 10.1016/0956-7143(94)90028-0 [extrait le 1994-09-01]	1-14
A	le document en entier	15-20

	-/--	

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 avril 2024	07/05/2024

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

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/052662

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 643 093 A1 (BASF AG [DE]) 15 mars 1995 (1995-03-15)	1-14
A	colonne 1; revendications; exemples -----	15-20

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/052662

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2021259757 A1	30-12-2021	CN 115734985 A	03-03-2023
		EP 4168485 A1	26-04-2023
		JP 2023531022 A	20-07-2023
		KR 20230029688 A	03-03-2023
		US 2023250230 A1	10-08-2023
		WO 2021259757 A1	30-12-2021
EP 0643093 A1	15-03-1995	DE 4330861 A1	16-03-1995
		EP 0643093 A1	15-03-1995
		US 5476628 A	19-12-1995