

(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
27 décembre 2018 (27.12.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/234714 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B32B 18/00 (2006.01) C04B 35/185 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01) C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)

(74) Mandataire : LAIK, Eric et al. ; Cabinet BEAU DE LO-
MENIE, 158 rue de l'Université, 75340 PARIS CEDEX 07
(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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2018/051515

(22) Date de dépôt international :

22 juin 2018 (22.06.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1755787 23 juin 2017 (23.06.2017) FR

(71) Déposants : SAFRAN CERAMICS [FR/FR] ; LES CINQ
CHEMINS, RUE DE TOUBAN, 33185 LE HAILLAN
(FR). IRT SAINT EXUPERY [FR/FR] ; 118 ROUTE DE
NARBONNE, CS 44248, 31432 TOULOUSE (FR).

(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), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs : DISS, Pascal ; c/o SAFRAN AIRCRAFT
ENGINES PI (AJJ), Rond-point René Ravaud-Réau, 77550
MOISSY-CRAMAYEL (FR). DELIANE, Florent ; 12 rue
Flèche, 33000 BORDEAUX (FR). DUEE, Natacha ; 458
cours de la Libération, 33400 Talence (FR).

Publiée:

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

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING A FIBROUS PREFORM FILLED WITH PARTICLES

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PRÉFORME FIBREUSE CHARGÉE DE PARTICULES

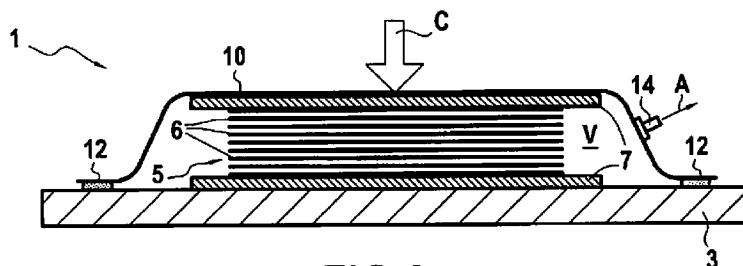


FIG.3

(57) Abstract: The invention relates to a process for manufacturing a fibrous preform filled with particles, the process comprising at least the following step: - forming the filled preform by compacting a stack (5) of a plurality of fibrous strata (6) impregnated by a suspension of ceramic oxide particles in a liquid medium, the process being characterized in that the liquid medium comprises at least one compound having a saturated vapor pressure of less than 2.3 kPa at 20°C, this compound being present in a weight content of greater than or equal to 30% relative to the total weight of the suspension.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'une préforme fibreuse chargée de particules, le procédé comprenant au moins l'étape suivante : - formation de la préforme chargée par compactage d'un empilement (5) d'une pluralité de strates fibreuses (6) imprégnées par une suspension de particules en oxyde céramique dans un milieu liquide, le procédé étant caractérisé en ce que le milieu liquide comporte au moins un composé ayant une pression de vapeur saturante inférieure à 2,3 kPa à 20°C, ce composé étant présent en une teneur massique supérieure ou égale à 30% par rapport au poids total de la suspension.



WO 2018/234714 A1

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PRÉFORME FIBREUSE CHARGÉE DE PARTICULES

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une préforme fibreuse chargée de particules en oxyde céramique, ainsi que la fabrication d'une pièce en matériau composite à partir d'une telle préforme.

Arrière-plan de l'invention

10 Il est connu de former la préforme d'une pièce en matériau composite à matrice oxyde par empilement d'une pluralité de strates fibreuses imprégnées par une suspension de particules oxyde dans un milieu liquide.

15 Une fois formé, l'empilement est compacté afin de fixer son épaisseur finale. On réalise ensuite une étape de séchage afin d'éliminer le milieu liquide de la suspension. La matrice oxyde est ensuite formée dans la porosité de la préforme fibreuse obtenue, par frittage des particules.

20 Il est toutefois souhaitable d'améliorer les propriétés mécaniques présentées par les pièces obtenues par de telles techniques.

Objet et résumé de l'invention

25 L'invention vise, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'une préforme fibreuse chargée de particules, le procédé comprenant au moins l'étape suivante :

- formation de la préforme chargée par compactage d'un empilement d'une pluralité de strates fibreuses imprégnées par une suspension de particules en oxyde céramique dans un milieu liquide, le milieu liquide comportant au moins un composé ayant une pression de vapeur saturante inférieure à 2,3 kPa (2300 Pa) à 20°C, ce composé étant présent en une teneur massique supérieure ou égale à 30% par rapport au poids total de la suspension.

35 Les inventeurs ont constaté que les limitations des techniques de l'art antérieur provenaient de l'évaporation rapide du milieu liquide de la suspension. Cette évaporation conduit à un assèchement précoce des strates fibreuses lequel affecte leur déformabilité et leur pouvoir adhésif,

et résulte en une délamination prématurée de l'empilement formé si le procédé n'est pas réalisé suffisamment rapidement. En outre, cet assèchement conduit à une augmentation de la viscosité de la suspension rendant plus difficile son écoulement dans le réseau fibreux durant le compactage.

5

L'invention est remarquable en ce qu'elle met en œuvre une suspension comprenant, à raison d'au moins 30% en masse, un composé à l'état liquide ayant une pression de vapeur saturante plus faible que celle de l'eau ou des alcools typiquement utilisés dans les suspensions de l'art antérieur. La présence de ce composé permet de retarder l'évaporation du milieu liquide par rapport aux suspensions de l'art antérieur. Ainsi, les strates conservent plus longtemps une bonne déformabilité et un bon pouvoir adhésif, réduisant le risque de délamination de l'empilement. En outre, cette suspension s'écoule aisément lors du compactage, conduisant à la répartition souhaitée pour les charges au sein de la préforme fibreuse, et donc aux propriétés mécaniques visées pour la pièce à obtenir.

10

15

20

Dans la suite par souci de concision, le « composé ayant une pression de vapeur saturante inférieure à 2,3 kPa à 20°C » sera désigné par le terme « composé ».

Dans un exemple de réalisation, le composé a une pression de vapeur saturante inférieure ou égale à 0,6 kPa (600 Pa) à 20°C.

Une telle caractéristique permet avantageusement de réduire davantage encore la vitesse d'évaporation du milieu liquide.

25

Dans un exemple de réalisation, le composé est choisi parmi : le glycérol, les esters lactiques, le diméthyl-2-méthylglutarate, et leurs mélanges.

30

La mise en œuvre de ces composés spécifiques permet avantageusement de conférer à la suspension une vitesse d'évaporation particulièrement réduite.

En particulier, le composé peut être le glycérol.

Dans un exemple de réalisation, le compactage est effectué par tirage de vide.

35

La bonne capacité d'écoulement de la suspension peut être mise à profit afin de réaliser le compactage par une technique de tirage de vide qui met en œuvre une pression relativement faible. Cet exemple de

réalisation s'affranchit de l'emploi d'un autoclave ou d'une presse utilisant des pressions supérieures pour réaliser le compactage. Le risque d'endommager l'empilement fibreux lors du compactage est ainsi réduit.

5 Dans un exemple de réalisation, la teneur volumique des particules dans la suspension est supérieure ou égale à 25% par rapport au volume total de la suspension. En particulier, la suspension peut comprendre les particules en une teneur volumique, par rapport au volume total de la suspension, comprise entre 25% et 50%.

10 L'utilisation d'une suspension ayant un taux volumique de particules élevé conduit à une matrice présentant un taux de porosité particulièrement réduit, sans nécessiter d'étape d'imprégnation supplémentaire.

Dans un exemple de réalisation, le milieu liquide comprend :

15 - le composé en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 30% et 50%, et

- un solvant, différent du composé, en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 5% et 30%, par exemple entre 10% et 30%, et

20 - optionnellement un liant organique en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 1% et 15%, par exemple entre 3% et 10%, et optionnellement

- un dispersant en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 0,1% et 1,5%, par exemple entre 0,5% et 1%.

25 Dans un exemple de réalisation, les strates fibreuses sont formées de fibres en oxyde céramique.

30 Dans un exemple de réalisation, le procédé comprend, avant l'étape de compactage, une étape de formation de l'empilement en déposant les strates à l'état sec, la strate déposée étant imprégnée par la suspension avant le dépôt de la strate suivante.

En variante, le procédé comprend, avant l'étape de compactage, une étape de formation de l'empilement par superposition de strates pré-imprégnées par la suspension.

35 L'invention vise, selon un deuxième aspect, un procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite, le procédé comprenant au moins l'étape suivante :

- formation d'une préforme chargée par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut, et
- formation d'une matrice dans la porosité de la préforme chargée par frittage des particules.

5

Breve description des dessins

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante, donnée à titre non limitatif, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- 10 - la figure 1 est un ordinogramme montrant différentes étapes d'un premier exemple de procédé selon l'invention,
- la figure 2 est un ordinogramme montrant différentes étapes d'un deuxième exemple de procédé selon l'invention, et
- 15 - la figure 3 illustre, de manière schématique, une réalisation possible pour l'étape de compactage dans le cadre de la présente invention.

Description détaillée de modes de réalisation

20 L'empilement formé par une pluralité de strates fibreuses imprégnées par la suspension est tout d'abord réalisé. Les fibres formant les strates peuvent comporter de l'alumine, voire un mélange d'alumine et de silice. On peut utiliser les fibres commercialisées sous la référence « Nextel » par la société 3M.

25 Dans l'exemple de procédé illustré à la figure 1, une première strate fibreuse à l'état sec est tout d'abord déposée sur un support (étape E1). La première strate déposée est ensuite imprégnée par la suspension comprenant les particules en oxyde céramique et le composé à raison d'au moins 30% en masse par rapport au poids total de la suspension.

30 L'imprégnation par la suspension peut être effectuée par tout moyen connu en soi, comme une spatule ou un racloir.

35 Une deuxième strate fibreuse à l'état sec est ensuite déposée sur la première strate fibreuse imprégnée (étape E2). La deuxième strate fibreuse déposée est superposée à la première strate fibreuse. La deuxième strate fibreuse déposée est ensuite imprégnée par la suspension. Dans l'exemple de la figure 1, les strates continuent d'être

déposées à l'état sec puis à être imprégnées par la suspension jusqu'à obtenir un empilement ayant le nombre souhaité de strates imprégnées.

Comme évoqué plus haut, le milieu liquide de la suspension présente une vitesse d'évaporation réduite. Cela permet, en particulier, de disposer de plus de temps pour réaliser l'empilement sans nécessiter l'emploi de précautions particulières, simplifiant ainsi la mise en œuvre du procédé.

La suspension comporte au moins les particules et le composé à l'état liquide. Le composé peut être choisi parmi : le glycérol, les esters lactiques, le diméthyl-2-méthylglutarate, et leurs mélanges.

A titre d'exemple d'esters lactiques utilisables, on peut citer les produits disponibles sous les références « galaster IPL 98 » (pression de vapeur saturante de 170 Pa à 20°C) ou « galaster NPL 98.5 » (pression de vapeur saturante de 110 Pa à 20°C) commercialisés par la société Galactic. Le diméthyl-2-méthylglutarate a une pression de vapeur saturante de 6,3 Pa à 20°C. Le glycérol a, quant à lui, une pression de vapeur saturante inférieure à 0,3 Pa à 20°C.

Le milieu liquide de la suspension comprend au moins le composé et éventuellement un solvant, différent dudit composé. Le solvant peut par exemple être de l'eau, ou un alcool tel que l'éthanol. Lorsqu'il y a un solvant, le composé peut être soluble ou miscible dans le solvant, ou encore apte à former une émulsion avec le solvant. Dans ce dernier cas, l'ajout d'un dispersant peut être avantageux.

Le fait d'adjoindre ou d'omettre le solvant permet d'adapter la viscosité de la suspension à la nature de la strate fibreuse employée, et d'obtenir ainsi l'imprégnation souhaitée de cette strate.

Les particules peuvent généralement avoir une dimension particulaire moyenne (D50) comprise entre 0,1 µm et 10 µm.

Les particules en oxyde céramique peuvent être choisies parmi les particules d'alumine, de silice, de mullite, ou un mélange de telles particules.

La teneur volumique en particules dans la suspension, par rapport au volume total de celle-ci, peut être supérieure ou égale à 25%, voire être comprise entre 25% et 50%. Cette teneur volumique peut être supérieure ou égale à 35%, voire être comprise entre 35% et 45%, par rapport au volume total de la suspension. En particulier, les particules

peuvent être présentes en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 40% et 70%, par exemple entre 40% et 60%.

5 La teneur massique en composé, par rapport au poids total de la suspension, est par exemple comprise entre 30% et 50%.

Lorsque le milieu liquide comprend un solvant, la teneur massique du solvant, par rapport au poids total de la suspension, peut être supérieure ou égale à 5%. Cette teneur massique peut être comprise entre 5% et 30%, par exemple entre 10% et 30%, par rapport au poids
10 total de la suspension.

La suspension peut, en outre, comporter un liant organique, comme de l'alcool polyvinylique (PVA) ou encore un liant de type acrylique. Lorsque le liant organique est présent, sa teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, peut être supérieure ou égale à
15 1%, et par exemple être comprise entre 1% et 10%.

La suspension peut, en outre, comporter un dispersant. Lorsqu'un dispersant est présent, sa teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, peut être supérieure ou égale à 0,1%, par exemple être comprise entre 0,1% et 1,5%, par exemple entre 0,5% et
20 1%.

Les teneurs indiquées pour les différents constituants de la suspension sont, sauf mention contraire, prises au moment de l'imprégnation des strates fibreuses, et donc en particulier avant séchage du solvant, lorsqu'un tel séchage est réalisé.

25 On a représenté à la figure 3 un dispositif 1 de compactage par tirage de vide qui peut être mis en œuvre dans le cadre de l'invention.

L'empilement 5 de strates 6 imprégnées par la suspension est présent sur un support 3. L'empilement 5 est présent dans un volume intérieur V délimité par le support 3 et par une membrane flexible 10. Des joints d'étanchéité 12 sont présents entre la membrane 10 et le support 3
30 afin d'assurer l'étanchéité du volume intérieur V.

L'empilement 5 est positionné entre deux couches 7 d'un tissu d'arrachage afin de faciliter son retrait du dispositif 1, une fois le
35 compactage réalisé.

Le compactage (étape E3) est réalisé par tirage de vide à l'intérieur du volume V par aspiration (flèche A) au travers d'un orifice 14 ménagé dans la membrane 10 flexible. Lors de cette mise sous vide, la membrane 10 applique une pression de compactage (flèche C) sur l'empilement 5 afin de réduire son épaisseur. La pression de compactage appliquée est ici inférieure ou égale à 1 bar.

Comme évoqué plus haut, la suspension s'écoule aisément au sein de l'empilement 5 lors de l'étape de compactage, ce qui permet d'obtenir la répartition souhaitée pour les charges au sein de la porosité de la préforme fibreuse, sans avoir à appliquer une pression élevée lors du compactage. On ne sort toutefois pas du cadre de l'invention lorsque le compactage est effectué par d'autres moyens permettant d'appliquer une pression de compactage plus élevée, comme une presse ou un autoclave. La réalisation du compactage par tirage de vide demeure toutefois préférentielle.

On obtient, à l'issue de l'étape de compactage, une préforme imprégnée par le milieu liquide dans lequel les particules en céramique oxyde sont dispersées. On peut obtenir une réduction d'épaisseur de l'empilement d'au moins 10% lors du compactage.

Le solvant, éventuellement présent dans le milieu liquide, peut être éliminé par séchage de la préforme chargée (étape E4). Une température comprise entre 50°C et 180°C peut être imposée durant ce séchage. La durée du séchage peut être supérieure ou égale à 1 heure, voire être comprise entre 1 heure et 24 heures. Le séchage peut être effectué alors que la pression de compactage est appliqué sur l'empilement, c'est-à-dire ici alors que le vide est tiré dans le volume intérieur V et que la membrane 10 est en appui sur l'empilement 5, ou être réalisé après le compactage.

Après compactage et séchage éventuel, une matrice est formée dans la porosité de la préforme afin d'obtenir la pièce en matériau composite. La préforme est destinée à former le renfort fibreux de la pièce. La matrice est formée à partir des particules par frittage (étape E5). La matrice est une matrice oxyde, telle qu'une matrice d'alumine. Le frittage peut être effectué sous air. Le frittage peut être effectué à une

température supérieure ou égale à 1000°C, par exemple comprise entre 1000°C et 1200°C.

5 La figure 2 concerne une variante de procédé dans lequel l'empilement est obtenu par dépôt de strates pré-imprégnées par la suspension (étape 20). Dans ce cas, les strates ont été imprégnées avant leur dépôt. Une fois l'empilement réalisé, le procédé est poursuivi d'une manière similaire à celle décrite en lien avec la figure 1 : compactage pour obtenir la préforme (étape E30), séchage éventuel de la préforme chargée
10 (étape E40) et frittage des particules afin d'obtenir la pièce en matériau composite (étape 50).

D'une manière générale, les strates fibreuses 6 peuvent être des nappes unidirectionnelles ou des textures bidimensionnelles. Les
15 strates peuvent encore être des textures d'un tissu tridimensionnel.

Les strates 6 fibreuses peuvent être déposées une par une ou, en variante, par groupes de plusieurs strates lors de la formation de l'empilement 5.

20 L'expression « compris(e) entre ... et ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une préforme fibreuse chargée de particules, le procédé comprenant au moins l'étape suivante :

5 - formation de la préforme chargée par compactage d'un empilement (5) d'une pluralité de strates fibreuses (6) imprégnées par une suspension de particules en oxyde céramique dans un milieu liquide,

10 le procédé étant caractérisé en ce que le milieu liquide comporte au moins un composé ayant une pression de vapeur saturante inférieure à 2,3 kPa à 20°C, ce composé étant présent en une teneur massique supérieure ou égale à 30% par rapport au poids total de la suspension.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé a une pression de vapeur saturante inférieure ou égale à 0,6 kPa à 20°C.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé est choisi parmi : le glycérol, les esters lactiques, le diméthyl-2-méthylglutarate, et leurs mélanges.

20 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le composé est le glycérol.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le compactage est effectué par tirage de vide.

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les particules sont présentes en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 40% et 70%.

30 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les particules sont présentes en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 40% et 60%.

35 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le milieu liquide comprend :

- le composé en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 30% et 50%, et
- optionnellement un solvant, différent du composé, en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 5% et 30%, et
- optionnellement un liant organique en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 1% et 15%, et optionnellement
- un dispersant en une teneur massique, par rapport au poids total de la suspension, comprise entre 0,1% et 1,5%, par exemple entre 0,5% et 1%.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les strates fibreuses (6) sont formées de fibres en oxyde céramique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le procédé comprend, avant l'étape de compactage, une étape de formation de l'empilement (5) en déposant les strates (6) à l'état sec, la strate déposée étant imprégnée par la suspension avant le dépôt de la strate suivante.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le procédé comprend, avant l'étape de compactage, une étape de formation de l'empilement (5) par superposition de strates (6) pré-imprégnées par la suspension.

12. Procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite, le procédé comprenant au moins l'étape suivante :

- formation d'une préforme chargée par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, et
- formation d'une matrice dans la porosité de la préforme chargée par frittage des particules.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B32B18/00 C04B35/117 C04B35/14 C04B35/18 C04B35/185
 C04B35/626 C04B35/80
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B32B C04B

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, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2016/016388 A1 (UNIVERSITÄT BAYREUTH [DE]) 4 February 2016 (2016-02-04) claims 1,10,14	1-5,8-12 6,7
Y	FR 2 645 852 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 19 October 1990 (1990-10-19) page 8, line 24 - line 30; claim 1	1-5,8-12
A,P	WO 2017/220727 A1 (UNIVERSITÄT BAYREUTH [DE]) 28 December 2017 (2017-12-28) page 26, last paragraph - page 27, paragraph 2; claims 1,11,12	1-12
Y	US 4 983 422 A (DAVIS H O [US] ET AL) 8 January 1991 (1991-01-08) column 3, line 29 - line 60; claims 1,4; example 1	1-5,8-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 October 2018	Date of mailing of the international search report 09/10/2018
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051515

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Product Guide: "Ethylene Glycol", 1 January 2008 (2008-01-01), XP055450445, Retrieved from the Internet: URL:http://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_MEG.pdf [retrieved on 2018-02-12] table 2 -----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/051515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016016388	A1	04-02-2016	EP 3166908 A1
			WO 2016016388 A1

FR 2645852	A1	19-10-1990	CA 2009595 A1
			DE 4012230 A1
			FR 2645852 A1
			GB 2230258 A
			IT 1241113 B
			JP 2950902 B2
			JP H0365571 A
			US 5306554 A

WO 2017220727	A1	28-12-2017	NONE

US 4983422	A	08-01-1991	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051515

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B32B18/00 C04B35/117 C04B35/14 C04B35/18 C04B35/185 C04B35/626 C04B35/80 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B32B C04B 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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2016/016388 A1 (UNIVERSITÄT BAYREUTH [DE]) 4 février 2016 (2016-02-04) revendications 1,10,14	1-5,8-12
A	----- FR 2 645 852 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 19 octobre 1990 (1990-10-19) page 8, ligne 24 - ligne 30; revendication 1	6,7
Y	----- FR 2 645 852 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 19 octobre 1990 (1990-10-19) page 8, ligne 24 - ligne 30; revendication 1	1-5,8-12
A,P	----- WO 2017/220727 A1 (UNIVERSITÄT BAYREUTH [DE]) 28 décembre 2017 (2017-12-28) page 26, dernier alinéa - page 27, alinéa 2; revendications 1,11,12	1-12
Y	----- US 4 983 422 A (DAVIS H O [US] ET AL) 8 janvier 1991 (1991-01-08) colonne 3, ligne 29 - ligne 60; revendications 1,4; exemple 1	1-5,8-12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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
2 octobre 2018		09/10/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Raming, Tomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>Product Guide: "Ethylene Glycol", 1 janvier 2008 (2008-01-01), XP055450445, Extrait de l'Internet: URL:http://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_MEG.pdf [extrait le 2018-02-12] tableau 2 -----</p>	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051515

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016016388	A1	04-02-2016	EP 3166908 A1
			WO 2016016388 A1

FR 2645852	A1	19-10-1990	CA 2009595 A1
			DE 4012230 A1
			FR 2645852 A1
			GB 2230258 A
			IT 1241113 B
			JP 2950902 B2
			JP H0365571 A
			US 5306554 A

WO 2017220727	A1	28-12-2017	AUCUN

US 4983422	A	08-01-1991	AUCUN
