

(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
19 septembre 2019 (19.09.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/175501 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C04B 35/01 (2006.01) C04B 35/71 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01) C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

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/FR2019/050538

(22) Date de dépôt international :

13 mars 2019 (13.03.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1852154 13 mars 2018 (13.03.2018) FR

Publiée:

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

(71) Déposants : SAFRAN CERAMICS [FR/FR] ; Rue de Touban, Les Cinq Chemins, 33185 LE HAILLAN (FR). IRT ANTOINE DE SAINT EXUPERY [FR/FR] ; 3 Rue Tarfaya, B 612 - CS 34436, 31400 TOULOUSE (FR).

(72) Inventeurs : DISS, Pascal ; c/o Safran Aircraft Engines PI (AJI), 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).

(74) Mandataire : MENDELSON, Isabelle et al. ; CABINET BEAU DE LOMENIE, 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,

(54) Title: COMPOSITE WITH OXIDE/OXIDE CERAMIC MATRIX

(54) Titre : COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE OXYDE/OXYDE

(57) Abstract: The invention relates to a suspension for producing the matrix of a composite material comprising an oxide/oxide ceramic matrix, said suspension comprising, or advantageously consisting of, in weight % in relation to the total weight of the suspension: between 30% and 70%, advantageously between 40% and 60%, of a solid metal oxide filler, between 20% and 80%, advantageously between 30% and 40%, of an aqueous solvent, between 2% and 10%, advantageously between 2 and 4%, of a poloxamer having an average molar mass of between 1000 and 30000 g. mol⁻¹, and between 0.1% and 1.5%, advantageously between 1% and 1.5%, of a dispersant. The invention also relates to a method for producing a composite material comprising an oxide/oxide ceramic matrix using said suspension, to the composite material produced in this way, and to the use of said suspension.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une suspension destinée à la préparation de la matrice d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde, ladite suspension comprenant, avantageusement étant constituée de, en % en poids par rapport au poids total de la suspension : 30% à 70% avantageusement 40 à 60%, d'une charge d'oxyde métallique solide, 20% à 80%, avantageusement 30 à 40%, d'un solvant aqueux, 2% à 10%, avantageusement 2 à 4%, d'un poloxamère dont la masse molaire moyenne est comprise entre 1000 et 30000 g. mol⁻¹ 0,1% à 1,5%, avantageusement 1 à 1,5%, d'un dispersant. Elle concerne en outre un procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde utilisant cette suspension, le matériau composite ainsi obtenu et l'utilisation de cette suspension.



WO 2019/175501 A1

COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE OXYDE/OXYDE

La présente invention concerne le domaine des matériaux composites à matrice céramique (CMC) oxyde/oxyde élaborés par voie liquide.

5

Les CMC oxyde/oxyde présentent un intérêt croissant pour les applications aéronautiques. En effet ces matériaux font partie des candidats sérieux visant à remplacer certaines pièces métalliques par des CMC. Pour des raisons de légèreté et de durabilité, cette dernière famille de matériaux
10 permet une augmentation significative des rendements ainsi qu'une réduction significative des rejets atmosphériques.

A l'heure actuelle il est possible de proposer des CMC oxyde/oxyde élaborés par voie liquide dont les propriétés mécaniques sont proches des autres CMC élaborés par infiltration chimique en phase gazeuse.

15 Les demandes de brevets EP1281697, EP 1880984, GB2347113, US 4983422, US 5569422 et US 8313598 décrivent ainsi des procédés de préparation des CMC oxyde/oxyde élaborés par voie liquide.

Plusieurs procédés d'élaboration sont décrits (bobinage filamentaire, placement de bandes, voie pré-preg, empilement enduction, injection,
20 infusion...) avec leurs avantages et inconvénients respectifs vis-à-vis de la géométrie des pièces, du nombre d'étapes à respecter, des caractéristiques finales, etc...

Les 4 étapes ci-dessous sont communes à l'ensemble des procédés décrits dans la littérature :

- 25
- préparation d'une suspension;
 - introduction de la suspension dans un réseau de fibres,
 - moulage du système;
 - frittage final.

La suspension employée pour imprégner le réseau fibreux est généralement composée :

- de charges oxyde qui vont constituer la matrice après frittage,
- éventuellement de précurseurs d'oxyde de type sol-gel ou résine pré-céramique ;
- d'un solvant ;
- d'un dispersant ;
- d'un agent organique destiné à obtenir un niveau de « collant » (pégosité) suffisant pour assurer la tenue des strates lors de l'empilement, mais aussi à garantir la conservation de la géométrie imposée à l'ébauche lors du moulage (ce rôle peut également être rempli par les précurseurs d'oxyde).

En vue d'obtenir, après frittage final, des propriétés mécaniques adaptées aux applications visées, il est nécessaire de réduire, autant que possible, la porosité finale du matériau, et ce pour une seule étape d'imprégnation.

Pour cette raison, le taux de charge des suspensions formulées est élevé, généralement voisin de 40% volumique. Cet ordre de grandeur est proche du taux de charge critique au-delà duquel l'écoulement de la suspension n'est plus possible. En effet, au-delà de ce taux critique, le système imprégné ne possède plus la rhéologie indispensable à un déroulement correct de l'étape de compactage, réalisée avant, ou en cours de moulage et destinée à fixer l'épaisseur finale de la pièce.

Cette situation se traduit d'une part, par l'obligation de limiter la quantité en éléments fugitifs pouvant générer de la porosité et des espèces « polluantes » et d'autre part, par une lutte permanente contre la vitesse d'évaporation du solvant de manière à être en présence d'un temps de pégosité suffisamment long pour pouvoir draper, puis mouler des pièces de grandes taille.

En effet l'assèchement rapide du système conduit à une évolution rapide de la rhéologie du système avec perte de :

- déformabilité et de niveau de pégoité nécessaires pour le drapage dans le cas des géométries complexes ;

- 5 - rhéologie nécessaire au bon déroulement du compactage et du moulage. Cette limite impose en général un temps d'attente entre l'empilement des strates et le moulage d'au plus 30 à 40 minutes et est à l'origine d'un taux de rebut élevé ce qui n'est pas économiquement intéressant.

- 10 Or les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante, que l'utilisation dans la suspension destinée à imprégner les fibres d'un poloxamère dont la masse molaire moyenne en masse, en particulier mesurée par chromatographie par perméation de gel (GPC) est comprise entre 1000 et 30000 g.mol⁻¹, en particulier tel que décrit dans la demande FR2 862 652, 15 permettait, grâce à sa propriété de thermogel, d'améliorer les propriétés rhéologiques de la suspension, même avec un taux de charge élevé.

En effet, les propriétés physiques de cette suspension évoluent de manière réversible avec la température (la viscosité augmente lorsque la température augmente et diminue lorsque la température baisse), de

- 20 manière à obtenir une rhéologie adaptable à chacune des étapes :
- de mise en œuvre de la suspension sur un réseau de fibres (tel qu'un tissé) ;
 - de conservation du réseau de fibres imprégné (appelé aussi pré-imprégné)
 - 25 - de drapage ou empilement
 - de compactage et/ou moulage.

Ainsi, grâce à la présence de ce thermogel, les strates imprégnées peuvent retrouver le niveau de pégoité nécessaire à la réalisation du drapage ou de l'empilement, puis du compactage par une simple action de

la température. Il est ainsi possible d'attendre plusieurs jours, avantageusement au moins 16 jours entre la fabrication du pré-imprégné et les étapes de drapage ou empilement et de compactage et/ou moulage, sans perte de pégo-sité et en obtenant un matériau final (compacté et/ou
5 moulé) ayant des caractéristiques intéressantes en terme de porosité et de taux volumique de fibres.

Il est certes vrai que l'utilisation d'amidon est déjà décrite pour ses propriétés de thermoréversibilité pour améliorer la rhéologie d'une suspension qui contient de la céramique comme l'alumine ou la mullite
10 (articles de Talou et al, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011), pages 1563-1571 et Ceramics International 36 (2010) pages 1017-1026). Toutefois l'amidon et le poloxamère sont deux composés totalement différents.

- 15 La présente invention concerne donc une suspension destinée à la préparation de la matrice d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde, ladite suspension comprenant, avantageusement étant constituée de, en % en poids par rapport au poids total de la suspension :
- 30% à 70% avantageusement 40 à 60%, d'une charge d'oxyde
20 métallique solide,
 - 20% à 80%, avantageusement 30 à 40%, d'un solvant aqueux,
 - 2% à 10%, avantageusement 2 à 4%, d'un poloxamère dont la masse molaire moyenne en masse, en particulier mesurée par chromatographie par perméation de gel (GPC) est comprise entre 1000 et
25 30000 g. mol⁻¹
 - 0,1% à 1,5%, avantageusement 1 à 1,5%, d'un dispersant.

Les matériaux composites à matrice céramique oxyde/oxyde (CMC oxyde/oxyde) ou matériaux composites à matrice céramique à base

d'oxyde, sont des CMC dont la matrice et le renfort sont à base d'oxyde métallique.

La suspension selon la présente invention comprend donc 30 à 70%, plus
5 avantageusement 40 à 60%, en particulier 50 à 60%, en poids par rapport au poids total de la suspension, d'une charge d'oxyde métallique solide.

Dans un mode de réalisation avantageux, la charge d'oxyde métallique solide est choisie parmi l'alumine, la silice, les aluminosilicates tels que la
10 mullite, les aluminophosphates, la zircone et leurs mélanges (en particulier les mélanges alumine-silice, mullite-silice et mullite-alumine), avantageusement il s'agit d'alumine.

En particulier, la charge d'oxyde métallique solide se trouve sous forme de particules (en particulier poudre), avantageusement ayant un diamètre
15 moyen en nombre mesurée par granulométrie laser(d_{50} qui correspond à la taille pour laquelle 50% de la population – en nombre de particules - présente une taille inférieure à la valeur d_{50}) comprise entre 0,1 μm et 1 μm . Il peut s'agir ainsi de la poudre d'alumine SM8 commercialisée par Baikowski (caractéristiques : $d_{20} = 0,1 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0,2 \mu\text{m}$, $d_{90} = 0,3 \mu\text{m}$,
20 surface spécifique BET=10 m^2/g , densité en vrac de 0,8 g/cm^3).

La suspension selon la présente invention comprend en outre 20% à 80%,
avantageusement 25 à 60%, plus avantageusement 30 à 50%, en particulier 30 à 40%, en poids par rapport au poids total de la suspension,
25 d'un solvant aqueux.

Dans un mode de réalisation particulier, le solvant aqueux est de l'eau, en particulier déminéralisée.

La suspension selon la présente invention comprend de plus 2% à 10%,
avantageusement 2 à 6%, plus avantageusement 2 à 4%, en poids par
rapport au poids total de la suspension, d'un poloxamère dont la masse
molaire moyenne en masse, en particulier mesurée par chromatographie
5 par perméation de gel (GPC), est comprise entre 1000 et 30000 g. mol⁻¹.

Les poloxamères sont des terpolymères à blocs polyéthylèneglycol-
polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol.

Dans un mode de réalisation avantageux, le poloxamère selon l'invention
est le produit de la réaction entre un poloxamère ayant une fonction alcool
10 et un diisocyanate, en particulier un diisocyanate aromatique tel que le
diisocyanate de toluène. Avantageusement le poloxamère selon l'invention
est obtenu selon le procédé décrit dans la demande FR2 862 652.

Ainsi, le poloxamère ayant une fonction alcool, avantageusement plusieurs
fonctions alcool, est mis à réagir avec un excès de diisocyanate (en
15 particulier dans un rapport stœchiométrique des fonctions NCO du
diisocyanate / fonctions OH du poloxamère compris entre 2 et 5), en
milieu solvant miscible avec l'eau, avantageusement en présence
d'acétone, en particulier à température ambiante et sous agitation.

Le produit intermédiaire obtenu (qui a la forme d'un polymère linéaire) qui
20 comprend des terminaisons isocyanates NCO est ensuite mélangé avec de
l'eau. Le solvant de départ (l'acétone par exemple) est ensuite évaporé
par exemple à 40°C à pression atmosphérique.

Le poloxamère selon l'invention présente donc un extrait sec inférieur à
10% en particulier compris entre 5 et 6% en poids et a la forme d'un gel.

25 Le poloxamère selon l'invention est un thermogel, c'est-à-dire qu'il peut
former, en milieu aqueux, un gel dit « thermoréversible », c'est-à-dire
dont la viscosité augmente sensiblement lorsque la température croît et
diminue lorsque la température diminue.

Il n'était pas évident d'utiliser le poloxamère décrit dans la demande FR2 862 652 dans une suspension destinée à imprégner les fibres d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde et donc destinée à la préparation de la matrice d'un tel matériau composite car un tel procédé d'imprégnation n'est pas décrit ni suggéré dans ce document. Il appartient donc à un domaine différent de celui selon la présente invention et l'homme du métier ne pouvait pas envisager les bénéfices obtenus par cette utilisation dans le cadre du procédé selon la présente invention.

10 En effet le procédé qui y est décrit n'a rien à voir avec la voie pré-preg. Il s'agit un dispositif d'infiltration d'une suspension chargée, qui est filtrée in-situ. La problématique de séchage des strates n'existe pas dans ce document. Par contre le procédé décrit dans ce document n'est pas adapté à la réalisation de pièces fines de très grande taille : l'infiltration, 15 par une suspension chargée, d'ébauches de grande surface et très fines présente des difficultés : il y a d'énormes pertes de charges à contrer.

La suspension selon la présente invention comprend enfin 0,1% à 1,5%, avantageusement 0,5 à 1,5%, plus avantageusement 1 à 1,5%, en poids 20 par rapport au poids total de la suspension, d'un dispersant.

Le dispersant est un dispersant classique dans le domaine, tel que par exemple un dispersant acrylique, avantageusement commercialisée sous la dénomination Duramax D3005.

25 Dans un mode de réalisation avantageux, la suspension selon l'invention ne comprend pas de liant fugitif ou non. En effet le poloxamère selon l'invention a également la fonction de liant.

La suspension selon la présente invention peut être préparée par des méthodes bien connues de l'homme du métier tel que par un mélange des différents ingrédients sous agitation à température ambiante, en général par ajout d'abord du solvant, puis du poloxamère, suivi par le dispersant
5 et enfin par les charges.

La suspension selon la présente invention présente donc une viscosité variable et ajustable en fonction de la température. Sa viscosité est ainsi plus forte à haute température qu'à basse température.

10

La présente invention concerne en outre un procédé de préparation d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde comprenant les étapes successives suivantes :

- a- préparation de la suspension selon la présente invention ;
- 15 b- introduction de la suspension dans un réseau de fibres, avantageusement par imprégnation ;
- c- empilement des strates obtenues ;
- d- moulage du système ;
- e- frittage final,
- 20 f- récupération du matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde.

Les fibres de l'étape b) sont des fibres d'oxyde métallique telles que par exemple des fibres choisies parmi l'alumine, la silice, les aluminosilicates tels que la mullite, les aluminophosphates, la zircone et leurs mélanges
25 (en particulier les mélanges alumine-silice, mullite-silice et mullite-alumine), avantageusement il s'agit d'alumine telle que celle commercialisée sous la dénomination commerciale Nextel 610. Cette fibre est composée à plus de 99% d'alumine. De façon avantageuse, les fibres sont désenminées avant leur utilisation.

Le réseau de fibres ou renfort fibreux de l'étape b) selon l'invention peut avoir la forme d'un tissé, tel qu'un tissu.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'étape b) peut être mise en œuvre par les méthodes usuelles bien connues de l'homme du métier telles que par exemple par injection, infusion, enduction, imprégnation. En particulier il s'agit d'une imprégnation, par exemple à l'aide d'un pinceau, d'une imprégnatrice, d'un doctor-blade, ou de tout autre moyen manuel ou automatique.

10 En particulier l'étape b) est une imprégnation et peut être mise en œuvre à température ambiante (20°C) grâce à la présence du poloxamère selon l'invention dans la suspension selon l'invention qui permet de rendre la composition assez fluide pour cette étape.

15 Cette étape b) permet d'obtenir différentes strates de réseau de fibres imprégnées ou de bandes de tissus imprégnées. Le produit obtenu peut être un pré-imprégné.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre entre les étapes b) et c) une étape intermédiaire b1) de stockage du réseau de fibres contenant la suspension obtenue à l'étape b), en particulier du réseau de fibres imprégné. En effet, il est possible de le stocker à une température comprise entre 10°C et 20°C, avantageusement 10°C, durant plusieurs jours, avantageusement au moins une semaine, voire plusieurs semaines (par exemple 16 jours) et même plusieurs mois, avant la mise en œuvre de l'étape c), sans qu'il y ait de perte de pégo-sité, grâce à la présence du poloxamère selon l'invention dans la suspension selon l'invention. En effet, la rhéologie du système n'est plus tributaire de l'évaporation du solvant au cours du temps mais dépend uniquement de la température. Ainsi le réseau de fibres contenant la suspension obtenue à l'étape b), en

particulier le réseau de fibres imprégné, reste empilable, drapable, compactable et moulable pendant toute cette durée de stockage.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre entre les étapes
5 b) et c), avant ou après l'étape b1), une étape intermédiaire b2) de découpe du réseau de fibres contenant la suspension obtenue à l'étape b), en particulier du réseau de fibres imprégné, aux dimensions désirées.

L'étape c) du procédé selon la présente invention nécessite une pégosité
10 plus importante de la suspension selon l'invention, afin que chaque strate ou bande du réseau de fibres, en particulier du tissu, colle à la suivante et soient donc maintenues entre elles. L'empilement peut se faire par toute méthode bien connue de l'homme du métier telle que par drapage, en particulier dans le cas de réalisation de pièces de géométries complexes.
15 Avantageusement l'étape c) est mise en œuvre à une température comprise entre 25°C et 40°C.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape c1) de compactage avant ou simultanément à l'étape d) de moulage. L'étape de
20 compactage est destinée à fixer l'épaisseur finale de la pièce. Elle peut être mise en œuvre par toute méthode bien connue de l'homme du métier. En particulier elle est mise en œuvre à une température comprise entre 10°C et 20°C, en particulier entre 10°C et 17°C, afin que la rhéologie de la suspension soit adaptée à cette étape. Ceci permet ainsi
25 d'augmenter le taux volumique de fibres. Cette étape peut être réalisée sous vide.

L'étape d) de moulage peut être mise en œuvre par toute méthode bien connue de l'homme du métier. En particulier elle est mise en œuvre à une

température comprise entre 10°C et 20°C, en particulier entre 10°C et 17°C. Grâce à la présence du poloxamère selon l'invention dans la suspension selon l'invention, il est donc possible de mouler des pièces de grande taille, sans que cela pose des problèmes de rhéologie nécessaire à cette étape. Cette étape peut être réalisée sous vide. L'étape de moulage impose la géométrie désirée au composite selon l'invention.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre entre les étapes d) et e), une étape intermédiaire d1) de déliantage. Cette étape est en général précédée du démoulage de la pièce obtenue à l'étape d).

Cette étape peut être mise en œuvre par toute méthode bien connue de l'homme du métier. Elle peut être mise en œuvre à une température de 1100°C.

Le procédé selon la présente invention comprend en outre une étape e) de frittage, qui peut être mise en œuvre par toute méthode bien connue de l'homme du métier, sur la pièce moulée obtenue à l'étape d) (en générale après le démoulage) ou sur la pièce déliantée obtenue à l'étape d1). Elle peut être mise en œuvre à une température de 1100°C.

Enfin, le procédé selon la présente invention comprend une étape f) de récupération du matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde. Il peut s'agir d'une pièce de grande taille ou de géométrie complexe.

Ainsi, dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, l'étape b) est une imprégnation mise en œuvre à la température ambiante, l'étape c) est mise en œuvre à une température comprise entre 25°C et 40°C et l'étape d) est mise en œuvre à une température comprise entre 10°C et 20°C.

La présente invention concerne en outre le réseau de fibres d'oxyde métallique imprégné par la suspension selon la présente invention. Il s'agit ainsi avantageusement du produit intermédiaire obtenu à l'étape b) du procédé selon la présente invention. Le réseau de fibres selon l'invention
5 peut avoir la forme d'un tissé, tel qu'un tissu. Il peut ainsi s'agir d'un pré-imprégné.

Ce réseau de fibres ou pré-imprégné peut être stocké à une température comprise entre 10°C et 20°C, avantageusement 10°C, durant plusieurs
10 jours, avantageusement au moins une semaine, voire plusieurs semaines (par exemple 16 jours) et même plusieurs mois, sans qu'il y ait de perte de pégoité, grâce à la présence du poloxamère selon l'invention dans la suspension selon l'invention. En effet, la rhéologie du système n'est plus tributaire de l'évaporation du solvant au cours du temps mais dépend
15 uniquement de la température. Ainsi le réseau de fibres imprégné selon l'invention reste empilable, drapable, compactable et/ou moulable pendant toute cette durée de stockage. Il possède donc une durée de vie nettement améliorée en comparaison de l'état de l'art.

20 La présente invention concerne en outre un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde susceptible d'être obtenu par le procédé selon la présente invention.

Avantageusement, le taux volumique (rapport entre le volume occupé par les fibres et le volume total occupé par le matériau composite : il est
25 obtenu en divisant la masse de la texture par la densité des fibres puis en divisant le résultat obtenu par le volume du matériau composite) de fibres du matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde selon l'invention est compris entre 35% et 51%, en particulier il est de 48%.

En particulier sa porosité, mesurée par poussée d'Archimède, est comprise entre 25% et 34%, plus particulièrement elle est de 28%.

Le composite selon l'invention peut avoir la forme d'une pièce de grande dimension et/ou de géométrie complexe.

- 5 Il peut être utilisé dans le domaine de l'aéronautique.

Enfin, la présente invention concerne l'utilisation de la suspension selon la présente invention pour la préparation de la matrice d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde ou pour la préparation d'un
10 réseau de fibres d'oxyde métallique imprégné tel qu'un pré-imprégné.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple qui suit qui est donné à titre indicatif.

- 15 Exemple 1 : préparation du composite selon l'invention par voie pré-preg:

Préparation d'une suspension constituée de :

- 58,8% en poids de poudre d'alumine SM8 commercialisée par Baikowski (caractéristiques : $d_{20} = 0,1 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0,2 \mu\text{m}$, $d_{90} =$
20 $0,3 \mu\text{m}$, surface spécifique BET=10 m^2/g , densité en vrac de 0,8 g/cm^3)
- 37% en poids d'eau déminéralisée,
- 3% en poids de poloxamère préparé conformément au procédé décrit dans la demande FR 2 862 652,
- 25 - 1,2% en poids de dispersant acrylique Duramax D3005.

Cette suspension est appliquée en excès sur du tissu Nextel 610, soit à l'aide d'un pinceau sur des strates individuelles, préalablement désensimées, soit à l'aide d'une imprégnatrice sur une bande de tissu desensimée.

Le tissu imprégné a ensuite été stocké à une température voisine de 10°C, et mis en œuvre 16 jours plus tard, pour élaborer une plaque, en respectant les étapes suivantes :

- 5 - Empilement des strates imprégnées et découpées à une température comprise entre 25°C et 40°C, qui correspond à la fourchette à laquelle la viscosité de la suspension est maximale, en vue d'être en présence du niveau de collant nécessaire pour maintenir les strates les unes contre les autres,
- 10 - Habillage en bâche à vise pour moulage,
- 10 - Tirage de vide à 0,01MPa, en plaçant l'ébauche à une température comprise entre 10°C et 17°C, cette fourchette de température correspondant au domaine dans lequel la viscosité de la suspension est minimale, c'est-à-dire au domaine où l'écoulement une compaction de l'empilement, en vue d'en augmenter le taux volumique de fibres,
- 15 - Exposition de l'ébauche subissant le tirage de vide à 95°C durant 1 heure, par séjour à l'étuve afin d'éliminer le solvant qui s'évapore progressivement lors du chauffage, et ainsi de bloquer la rhéologie du système et figer l'ébauche à la géométrie finale visée,
- 20 - Démoulage puis déliantage et frittage à 1100°C.

On obtient une plaque de composite à matrice céramique oxyde/oxyde selon l'invention possédant un taux volumique de fibres de 48% et une porosité de 28%.

REVENDICATIONS

- 1.** Suspension destinée à la préparation de la matrice d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde, ladite suspension
5 comprenant, avantageusement étant constituée de, en % en poids par rapport au poids total de la suspension :
- 30% à 70% avantageusement 40 à 60%, d'une charge d'oxyde métallique solide,
 - 20% à 80%, avantageusement 30 à 40%, d'un solvant aqueux,
 - 10 - 2% à 10%, avantageusement 2 à 4%, d'un poloxamère dont la masse molaire moyenne en masse, est comprise entre 1000 et 30000 g. mol⁻¹
 - 0,1% à 1,5%, avantageusement 1 à 1,5%, d'un dispersant.
- 15 **2.** Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge d'oxyde métallique solide est choisie parmi l'alumine, la silice, les aluminosilicates tels que la mullite, les aluminophosphates et leurs mélanges, avantageusement il s'agit d'alumine.
- 20 **3.** Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le solvant aqueux est de l'eau.
- 4.** Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le poloxamère est le produit de la réaction entre un
25 poloxamère ayant une fonction alcool et un diisocyanate.
- 5.** Procédé de préparation d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde comprenant les étapes successives suivantes :

- a- préparation de la suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ;
- b- introduction de la suspension dans un réseau de fibres, avantageusement par imprégnation ;
- 5 c- empilement des strates obtenues
- d- moulage du système ;
- e- frittage final,
- f- récupération du matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde.
- 10 **6.** Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape b) est une imprégnation mise en œuvre à la température ambiante, en ce que l'étape c) est mise en œuvre à une température comprise entre 25°C et 40°C et en ce que l'étape d) est mise en œuvre à une température comprise entre 10°C et 20°C.
- 15 **7.** Réseau de fibres d'oxyde métallique imprégné par la suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
8. Réseau de fibre imprégné selon la revendication 7, caractérisé en ce
- 20 qu'il s'agit d'un pré-imprégné.
- 9.** Matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6.
- 25 **10.** Matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde selon la revendication 9 caractérisé en ce que son taux volumique de fibre est compris entre 35% et 51% et sa porosité, mesurée par poussée d'Archimède, comprise entre 25% et 34%

11. Utilisation de la suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation de la matrice d'un matériau composite à matrice céramique oxyde/oxyde ou pour la préparation d'un réseau de fibres d'oxyde métallique imprégné ou d'un pré-imprégné.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C04B 35/01</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/117</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/622</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/71</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/80</i> (2006.01)i		
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) 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, INSPEC, 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	FR 2862652 A1 (RESCOLL SOC [FR]) 27 May 2005 (2005-05-27) see page 3, from line 26; page 1, line 4 - line 13	1-11
X	FR 2958933 A1 (ONERA (OFF NAT AEROSPATIALE) [FR]) 21 October 2011 (2011-10-21) claim 1; examples 1, 2	1-11
X	TALOU M H ET AL. "Rheology of aqueous mullitestarch suspensions" <i>JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB</i> , Vol. 31, No. 9, 20 March 2011 (2011-03-20), pages 1563-1571, [retrieved on 2011-03-26] DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.03.031 ISSN: 0955-2219, XP028207109 abstract	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 23 May 2019		Date of mailing of the international search report 03 June 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Fortunati, Taddiano Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050538

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TALOU M H ET AL. "Thermogelling behaviour of starches to be used in ceramic consolidation processes" <i>CERAMICS INTERNATIONAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 36, No. 3, 01 April 2010 (2010-04-01), pages 1017-1026, [retrieved on 2009-12-05] DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2009.11.014 ISSN: 0272-8842, XP026907336 abstract	1-11
X	FR 3021968 A1 (IMERYS CERAMICS FRANCE [FR]) 11 December 2015 (2015-12-11) claims 1, 9, 20, 28	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/050538

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2862652	A1	27 May 2005	FR	2862652	A1	27 May 2005
				WO	2005051428	A2	09 June 2005
FR	2958933	A1	21 October 2011	CA	2796804	A1	27 October 2011
				EP	2560932	A1	27 February 2013
				FR	2958933	A1	21 October 2011
				US	2013116109	A1	09 May 2013
				WO	2011131857	A1	27 October 2011
				EP	3152021	A1	12 April 2017
FR	3021968	A1	11 December 2015	FR	3021968	A1	11 December 2015
				KR	20170013387	A	06 February 2017
				US	2017113972	A1	27 April 2017
				WO	2015185651	A1	10 December 2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050538

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B35/01 C04B35/117 C04B35/622 C04B35/71 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) 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, INSPEC, 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	FR 2 862 652 A1 (RESCOLL SOC [FR]) 27 mai 2005 (2005-05-27) Voir page 3, à partir de la ligne 26; page 1, ligne 4 - ligne 13 -----	1-11		
X	FR 2 958 933 A1 (ONERA (OFF NAT AEROSPATIALE) [FR]) 21 octobre 2011 (2011-10-21) revendication 1; exemples 1, 2 ----- -/--	1-11		
<table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<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
<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:				
<table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 mai 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/06/2019		
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 Fortunati, Taddiano		

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	<p>TALOU M H ET AL: "Rheology of aqueous mullitestarch suspensions", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 31, no. 9, 20 mars 2011 (2011-03-20), pages 1563-1571, XP028207109, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.03.031 [extrait le 2011-03-26] abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
X	<p>TALOU M H ET AL: "Thermogelling behaviour of starches to be used in ceramic consolidation processes", CERAMICS INTERNATIONAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 36, no. 3, 1 avril 2010 (2010-04-01), pages 1017-1026, XP026907336, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2009.11.014 [extrait le 2009-12-05] abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
X	<p>FR 3 021 968 A1 (IMERYS CERAMICS FRANCE [FR]) 11 décembre 2015 (2015-12-11) revendications 1, 9, 20, 28</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050538

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2862652	A1	27-05-2005	FR 2862652 A1	27-05-2005
			WO 2005051428 A2	09-06-2005

FR 2958933	A1	21-10-2011	CA 2796804 A1	27-10-2011
			EP 2560932 A1	27-02-2013
			FR 2958933 A1	21-10-2011
			US 2013116109 A1	09-05-2013
			WO 2011131857 A1	27-10-2011

FR 3021968	A1	11-12-2015	EP 3152021 A1	12-04-2017
			FR 3021968 A1	11-12-2015
			KR 20170013387 A	06-02-2017
			US 2017113972 A1	27-04-2017
			WO 2015185651 A1	10-12-2015
