

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 067 969

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 17 55703

51 Int Cl⁸ : B 29 C 70/16 (2006.01), B 29 B 15/12, B 29 C 70/38,
70/54, B 29 K 77/00, 307/04, B 32 B 27/04

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.06.17.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.12.18 Bulletin 18/52.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

72 Inventeur(s) : HOCHSTETTER GILLES, CAPELOT
MATHIEU, SAVART THIBAUT, BABEAU ARTHUR,
PIERRE, HUZE DENIS, TANGUY FRANCOIS et GAIL-
LARD PATRICE.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

54 MATERIAU FIBREUX IMPREGNE DE PREPOLYMERE THERMOPLASTIQUE REACTIF.

57 La présente invention concerne un matériau fibreux imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins un prépolymère thermoplastique réactif, et optionnellement un allongeur de chaîne, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif est partiellement polymérisé, optionnellement avec le dit allongeur de chaîne, et présente une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 500 à 10000, de préférence de 4000 à 8000, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné étant compris de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 54 à 60%.

FR 3 067 969 - A1



MATERIAU FIBREUX IMPREGNE DE PREPOLYMERE THERMOPLASTIQUE REACTIF

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne un matériau fibreux imprégné de prépolymère thermoplastique réactif de faible masse moléculaire moyenne en nombre Mn.

Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un matériau fibreux imprégné d'au moins un prépolymère thermoplastique réactif et optionnellement un allongeur de chaîne, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif est partiellement polymérisé, optionnellement avec le dit allongeur de chaîne, et présente une masse moléculaire moyenne en nombre Mn allant de 500 à 10000, de préférence de 4000 à 8000, et un taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné compris de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 54 à 60%.

Dans la présente description, on entend par « matériau fibreux » un assemblage de fibres de renfort. Avant sa mise en forme, il se présente sous forme de mèches. Après sa mise en forme, il se présente sous forme de bandes (ou tape), ou de nappes. Lorsque les fibres de renfort sont continues, leur assemblage constitue un renfort unidirectionnel ou un tissu ou un non tissé (NCF). Lorsque les fibres sont courtes, leur assemblage constitue un feutre ou un mat de fibres.

De tels matériaux fibreux imprégnés sont notamment destinés à la réalisation de matériaux composites légers pour la fabrication de pièces mécaniques ayant une structure à trois dimensions et possédant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Lorsque les fibres sont en carbone ou que la résine est chargée d'additifs adaptés, ces matériaux fibreux sont capables d'évacuer des charges électrostatiques. L'utilisation de résines ignifuges ou d'additifs ignifuges dans des résines qui ne le sont pas, permettent aux matériaux fibreux imprégnés d'être résistants au feu. Ils possèdent donc des propriétés compatibles avec la fabrication de pièces notamment dans les domaines de la mécanique, de l'aéronautique, du nautique, de l'automobile, du pétrole et du gaz, en particulier l'offshore, du stockage de gaz, de l'énergie, de la santé et du médical, des sports et loisirs, et de l'électronique.

De tels matériaux fibreux imprégnés sont également appelés matériaux composites. Ils comprennent le matériau fibreux, constitué des fibres de renfort, et d'une matrice constituée par le polymère imprégnant les fibres. Le premier rôle de cette matrice est de maintenir les fibres de renfort dans une forme compacte et de donner la forme voulue au produit final. Cette matrice assure également le transfert de charge entre les fibres et donc, conditionne la résistance mécanique du composite. Une telle matrice sert également à protéger les fibres de renfort contre l'abrasion et un environnement agressif, à contrôler l'aspect de surface et à disperser d'éventuelles charges entre les fibres. Le rôle de cette matrice est important pour

la tenue à long terme du matériau composite, notamment en ce qui concerne la fatigue et le fluage.

[Art antérieur]

- 5 Une bonne qualité des pièces composites tridimensionnelles fabriquées à partir de matériaux fibreux imprégnés passe notamment par une maîtrise du procédé d'imprégnation des fibres de renfort par le polymère thermoplastique et donc du matériau fibreux imprégné obtenu. Dans la présente description, on utilise le terme « bande » pour désigner des bandes de matériau fibreux dont la largeur est supérieure ou égale à 400mm. On utilise le terme
- 10 « ruban » pour désigner des rubans de largeur calibrée et inférieure ou égale à 400mm. Le terme « mèche » est également employé pour désigner le matériau fibreux. Jusqu'à présent, la fabrication de bandes de matériaux fibreux renforcées par imprégnation de polymère thermoplastique ou de polymère thermodurcissable s'effectuait suivant plusieurs procédés qui dépendent notamment de la nature du polymère, du type de matériau
- 15 composite final souhaité et de son domaine d'applications, certains de ces procédés étant constitués d'une étape d'imprégnation suivie d'une étape de calandrage à chaud du matériau fibreux imprégné ou d'une étape de séchage éventuellement suivie d'une étape de fusion du polymère thermoplastique. Ainsi les technologies d'imprégnation en voie humide ou au moyen d'un précurseur liquide
- 20 ou de très faible viscosité, polymérisant in situ, sont souvent utilisées pour imprégner les fibres de renfort par des polymères thermodurcissables, comme les résines époxy par exemple, tel que décrit dans le brevet WO2012/066241A2. Ces technologies ne sont généralement pas applicables directement à l'imprégnation par des polymères thermoplastiques, car ceux-ci disposent rarement de précurseurs liquides,
- 25 Les procédés d'imprégnation par extrusion en tête d'équerre d'un polymère fondu sont adaptés à l'utilisation des polymères thermoplastiques de faible viscosité uniquement. Les polymères thermoplastiques, en particulier ceux à haute température de transition vitreuse ont une viscosité à l'état fondu trop importante pour permettre une imprégnation satisfaisante des fibres et des produits semi-finis ou finis de bonne qualité.
- 30 La demande internationale WO 2014/064375 décrit un procédé de fabrication d'un matériau composite thermoplastique, en particulier d'une pièce mécanique ou d'une pièce de structure à base dudit matériau, comprenant une étape de mise en œuvre ou moulage d'une composition de polyamide non réactive après imprégnation d'un matériau fibreux pour former la pièce composite finale dans un moule ou avec un autre système de mise en œuvre ou
- 35 bien une étape d'imprégnation à l'état fondu d'un matériau fibreux par une composition de prépolymère réactive et mise en œuvre par moulage ou par un autre système de mise en œuvre avec simultanément une étape de polymérisation de la composition réactive.

Ladite mise en œuvre peut être réalisée selon un procédé RTM, S-RIM, injection-compression, pultrusion ou par infusion.

Cependant, ces procédés nécessitent un temps de cycle important et couteux en énergie.

Par ailleurs, lorsque le prépolymère réactif possède une température T_g ou T_f proche de la T_f ou T_g du polymère final, le prépolymère commence à polymériser avant que l'injection ne soit terminée, générant des défauts dans la pièce (manque matière, inhomogénéité de propriétés thermomécaniques du polymère constitutif...)

[Problème technique]

L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur et a notamment pour but l'obtention de matériau fibreux imprégné de prépolymère thermoplastique réactif permettant ultérieurement la préparation d'un matériau composite imprégné d'un polymère thermoplastique non réactif, en particulier d'une pièce mécanique ou d'une pièce de structure à base dudit matériau, avec un temps de cycle court, notamment de l'ordre de la minute pour le thermo estampage, un coût énergétique inférieur à l'art antérieur et l'utilisation de matériel plus simple et donc un investissement matériel réduit.

L'invention vise notamment à proposer un matériau fibreux imprégné par un prépolymère thermoplastique réactif, présentant un taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné étant compris de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 54 à 60% et susceptible de réagir ultérieurement lors de sa mise en œuvre pour obtenir par la suite un matériaux fibreux imprégné d'un polymère thermoplastique non réactif et présentant des performances mécaniques nécessaires à la pièce composite finale.

[Brève description de l'invention]

A cet effet, l'invention a pour objet un matériau fibreux imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins un prépolymère thermoplastique réactif, et optionnellement un allongeur de chaîne, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif est partiellement polymérisé, optionnellement avec le dit allongeur de chaîne, et présente une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) allant de 500 à 10000, de préférence de 4000 à 8000, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné étant compris de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 54 à 60%.

Le prépolymère thermoplastique réactif est précurseur de polymère thermoplastique non réactif.

L'expression « prépolymère thermoplastique réactif » signifie que le poids moléculaire de dudit prépolymère réactif va évoluer durant sa mise en œuvre ultérieure par réaction de prépolymères réactifs entre eux par condensation avec dégagement d'eau ou par substitution ou par réaction de prépolymères réactifs avec un allongeur de chaîne par

polyaddition et sans élimination de sous-produits volatils pour conduire ultérieurement après mise en œuvre au polymère thermoplastique final non réactif de la matrice thermoplastique. L'expression « polymère thermoplastique final non réactif » signifie, que le polymère thermoplastique final présente un poids moléculaire qui n'est plus susceptible d'évoluer significativement, c'est-à-dire que sa masse moléculaire en nombre (M_n) évolue de moins de 50% lors de sa mise en œuvre et correspondant donc au polymère final de la matrice thermoplastique.

L'expression « partiellement polymérisé » signifie que les prépolymères présentent une masse moléculaire initiale en nombre M_{n1} et une viscosité à l'état fondu initiale η_1 correspondant à la masse moléculaire et la viscosité obtenue lors de leur préparation.

Lors de l'imprégnation du matériau fibreux, cette masse évolue par réaction partielle des prépolymères thermoplastiques, entre eux ou avec l'allongeur de chaîne, ce qui signifie que la masse moléculaire en nombre M_{n2} et la viscosité à l'état fondu η_2 du prépolymère après imprégnation sont supérieures ou égales à la masse moléculaire initiale M_{n1} et une viscosité à l'état fondu initiale η_1 .

Lesdits prépolymères réactifs partiellement polymérisés, optionnellement avec l'allongeur de chaîne, ont une masse moléculaire moyenne en nombre (M_{n2}) allant de 500 à 10000, de préférence de 4000 à 8000.

Ledit polymère thermoplastique final non réactif est issu d'un prépolymère thermoplastique réactif comprenant ou non un allongeur de chaîne ou d'une polymérisation d'un mélange de prépolymères réactifs, optionnellement d'un prépolymère avec l'allongeur de chaîne. La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polymère thermoplastique final non réactif est supérieure à 10000, préférentiellement dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000, déterminée en particulier par le calcul à partir du taux des fonctions terminales déterminé par titration potentiométrique en solution et la fonctionnalité desdits prépolymères ou par dosage par RMN (Postma et al. (Polymer, 47, 1899-1911 (2006))).

Avantageusement, ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé, optionnellement avec le dit allongeur de chaîne présente une viscosité à l'état fondu comprise de 0,1 à 100 Pa.s,

La viscosité à l'état fondu est mesurée par rhéologie oscillatoire à une température $T_f \leq T \leq T_f + 50^\circ\text{C}$, à 10 rad/sec sous balayage d'azote avec 5% de déformation sur un appareil Physica MCR301 entre deux plans parallèles de 25 mm de diamètre.

Le prépolymère partiellement polymérisé, optionnellement avec ledit allongeur de chaîne, présente une faible masse moléculaire moyenne en nombre M_n ou encore une viscosité à l'état fondu comprise de 0,1 à 100 Pa.s, ce qui signifie que ce prépolymère et optionnellement l'allongeur de chaîne possèdent une faible viscosité et donc une fluidité élevée permettant

ainsi une bonne imprégnation dudit matériau fibreux sur les deux faces et au cœur du matériau fibreux.

Néanmoins, l'imprégnation sur les deux faces ne signifie pas nécessairement que l'imprégnation est similaire sur les deux faces dudit matériau fibreux. En effet, l'imprégnation peut conduire à un matériau imprégné présentant une zone riche en prépolymère thermoplastique et optionnellement un allongeur de chaîne sur une face dudit matériau et une zone riche en fibres sur la face opposée dudit matériau, ce qui signifie donc que le matériau imprégné de prépolymère est asymétrique.

Avantageusement, le taux de fibres en volume est constant dans au moins 70% du volume de la bande ou ruban, notamment dans au moins 80% du volume de la bande ou ruban, en particulier dans au moins 90% du volume de la bande ou ruban, plus particulièrement dans au moins 95% du volume de la bande ou ruban.

Avantageusement, la répartition des fibres est homogène dans au moins 95% du volume de la bande ou ruban.

Le terme « homogène » signifie que l'imprégnation est uniforme et qu'il n'y a pas de fibres sèches, c'est-à-dire, non imprégnée, dans au moins 95% du volume de la bande ou ruban de matériau fibreux imprégné.

La mesure du taux de fibres en volume est effectuée localement sur un volume élémentaire représentatif (VER).

Le terme « constant » signifie que le taux de fibres en volume est constant à l'incertitude de mesure près qui est de plus ou moins 1%.

Avantageusement, l'imprégnation par le prépolymère est homogène et à cœur.

Prépolymère thermoplastique

On entend par thermoplastique, ou prépolymère thermoplastique, un matériau généralement solide à température ambiante, pouvant être semi-cristallin ou amorphe, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (T_g) et s'écoule à plus haute température lorsqu'il est amorphe, ou pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (T_f) lorsqu'il est semi-cristallin, et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation (pour un semi-cristallin) et en dessous de sa température de transition vitreuse (pour un amorphe).

La T_g et la T_f sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.

Dans toute la description les expressions « prépolymère », « prépolymère thermoplastique » « prépolymère thermoplastique réactif » ou « prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisée » sont employées et désignent le même composé.

Concernant le prépolymère de constitution de la matrice d'imprégnation du matériau fibreux, c'est avantageusement un prépolymère thermoplastique ou un mélange de prépolymères thermoplastiques. Ce prépolymère ou mélange de prépolymères thermoplastiques peut être broyé sous forme de poudre, afin de pouvoir l'utiliser dans un dispositif tel qu'une cuve, notamment en lit fluidisé ou en dispersion aqueuse.

Le dispositif sous forme de cuve, notamment en lit fluidisé peut être ouvert ou fermé.

Les gammes de masse moléculaire ci-dessus indiquées sont donc aussi bien valables pour Mn_1 ou Mn_2 , ce qui signifie que Mn_2 n'est jamais supérieure à 10000.

Les Mn sont déterminées en particulier par le calcul à partir du taux des fonctions terminales déterminé par titration potentiométrique en solution et la fonctionnalité desdits prépolymères.

Les masses Mn peuvent également être déterminées par chromatographie d'exclusion stérique ou par RMN.

Selon une première possibilité, ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé comprend au moins un prépolymère (polyamide) réactif porteur sur la même chaîne (c'est-à-dire sur le même prépolymère), de deux fonctions terminales X' et Y' fonctions respectivement coréactives entre elles par condensation, avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement.

Avantageusement, ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé est constitué d'au moins un prépolymère (polyamide) réactif porteur sur la même chaîne (c'est-à-dire sur le même prépolymère), de deux fonctions terminales X' et Y' fonctions respectivement coréactives entre elles par condensation, avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement.

Il n'y a donc pas de présence d'allongeur de chaîne dans ce premier mode de réalisation.

Selon une deuxième possibilité, ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé comprend au moins deux prépolymères polyamides réactifs entre eux et porteurs chacun respectivement de deux fonctions terminales X' ou Y' , identiques (identiques pour même prépolymère et différentes entre les deux prépolymères), ladite fonction X' d'un prépolymère pouvant réagir seulement avec ladite fonction Y' de l'autre prépolymère, en particulier par condensation, plus particulièrement avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement.

Avantageusement, ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé est constitué d'au moins deux prépolymères polyamides réactifs entre eux et porteurs chacun respectivement de deux fonctions terminales X' ou Y' , identiques (identiques pour même prépolymère et différentes entre les deux prépolymères), ladite fonction X' d'un prépolymère pouvant réagir seulement avec ladite fonction Y' de l'autre prépolymère, en particulier par condensation, plus particulièrement avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement.

Les au moins deux prépolymères peuvent être mélangés ensemble ou non au préalable. Cette réaction de condensation (ou de polycondensation) peut provoquer l'élimination de sous-produits. Ceux-ci peuvent être éliminés en travaillant de préférence selon un procédé utilisant une technologie de moule ouvert. Dans le cas d'un procédé en moule fermé, une

5 étape de dégazage, de préférence sous vide, des sous-produits éliminés par la réaction est présente, ceci afin d'éviter la formation de microbulles des sous-produits dans le matériau composite final, qui (microbulles) peuvent affecter les performances mécaniques dudit matériau si elles ne sont pas éliminées ainsi.

Il n'y a donc pas de présence d'allongeur de chaîne dans ce deuxième mode de réalisation.

10 La réaction des deux prépolymères peut être totale ou partielle.

Selon une troisième possibilité, ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé avec l'allongeur de chaîne comprend :

a1) au moins un prépolymère thermoplastique réactif comme déjà défini ci-haut avec ce

15 prépolymère porteur de n fonctions réactives terminales X , identiques choisies parmi : $-NH_2$ (amine), $-CO_2H$ (carboxy) et $-OH$ (hydroxyle), de préférence $-NH_2$ (amine) et $-CO_2H$ (carboxy), avec n étant 1 à 3, de préférence de 1 à 2, plus préférentiellement 1 ou 2, plus particulièrement 2

a2) au moins un allongeur de chaîne $Y-A'-Y$, avec A' étant un biradical hydrocarboné,

20 porteur de 2 fonctions réactives terminales Y identiques, réactives par polyaddition (sans élimination de sous-produit de réaction), avec au moins une fonction X dudit prépolymère a1), de préférence de masse moléculaire inférieure à 500 et plus préférentiellement inférieure à 400.

Avantageusement, ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement

25 polymérisé avec l'allongeur de chaîne est constitué de a1) et a2) ci-dessus définis.

Avantageusement, Y est choisi parmi: oxazine, oxazoline, oxazolinone, oxazinone, imidazoline, époxy, isocyanate, maléimide, anhydride cyclique, notamment oxazine, oxazoline, oxazolinone, oxazinone, imidazoline, maléimide, anhydride cyclique et préférentiellement X_1 est CO_2H et Y_1 est choisi parmi un epoxy et une oxazoline.

30 NH_2 (amine) signifie amine primaire et secondaire.

Comme exemples convenables d'allongeurs a2) en fonction des fonctions X portées par ledit prépolymère polyamide semi-cristallin a1), on peut citer les suivants :

- lorsque X est NH_2 ou OH de préférence NH_2 :

soit l'allongeur de chaîne $Y-A'-Y$ correspond à

35 Y choisi parmi les groupements : maléimide, isocyanate éventuellement bloqué, oxazinone et oxazolinone, anhydride cyclique, de préférence oxazinone et oxazolinone, en particulier

maléimide, oxazinone et oxazolinone, anhydride cyclique, de préférence oxazinone et oxazolinone

et

A' est un espaceur ou un radical carboné portant les fonctions ou groupements réactifs Y, choisi parmi :

une liaison covalente entre deux fonctions (groupements) Y dans le cas où Y = oxazinone et oxazolinone ou

une chaîne hydrocarbonée aliphatique ou une chaîne hydrocarbonée aromatique et/ou cycloaliphatique, ces deux dernières comprenant au moins un cycle de 5 ou 6 atomes de carbone éventuellement substitué, avec éventuellement ladite chaîne hydrocarbonée aliphatique ayant éventuellement un poids moléculaire de 14 à 200 g.mol⁻¹

soit l'allongeur de chaîne Y-A'-Y correspond à Y étant un groupement caprolactame et à A' pouvant être un radical carbonyle tel que le carbonyl biscaprolactame ou à A' pouvant être un téréphtaloyle ou un isophtaloyle,

soit ledit allongeur de chaîne Y-A'-Y porte un groupement Y d'anhydride cyclique et de préférence cet allongeur est choisi parmi un dianhydride carboxylique cycloaliphatique et/ou aromatique et plus préférentiellement il est choisi parmi : le dianhydride éthylènetétracarboxylique, le dianhydride pyromellitique, le dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, le dianhydride 1,4,5,8-naphtalènetétracarboxylique, le dianhydride perylènetétracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique, le dianhydride 1,2,3,4-cyclobutanetétracarboxylique, le dianhydride hexafluoroisopropylidène bisphthalique, le dianhydride 9,9-bis(trifluorométhyl)xanthènetétracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-diphénylsulfonetétracarboxylique, le dianhydride bicyclo[2.2.2]oct-7-ène-2,3,5,6-tétracarboxylique, le dianhydride 1,2,3,4-cyclopentanetétracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-diphényl éther tétracarboxylique ou leurs mélanges

et

- lorsque X est COOH :

ledit allongeur de chaîne Y-A'-Y correspond à :

Y choisi parmi les groupements : oxazoline, oxazine, imidazoline ou aziridine, comme le 1,1'-iso- ou téré- phtaloyl-bis (2-méthyl aziridine) ou epoxy,

A' étant un espaceur ou un radical carboné tel que défini ci-dessus.

Plus particulièrement, quand dans ledit allongeur Y-A'-Y, ladite fonction Y est choisie parmi oxazinone, oxazolinone, oxazine, oxazoline ou imidazoline, en particulier oxazoline, dans ce cas, dans l'allongeur de chaîne représenté par Y-A'-Y, A' peut représenter un alkylène tel que -(CH₂)_m- avec m allant de 1 à 14 et de préférence de 2 à 10 ou A' peut représenter un cycloalkylène et/ou un arylène substitué (alkyle) ou non substitué, comme les arylènes

benzéniques, tels que les phénylènes o-, m-, -p ou les arylènes naphthaléniques et de préférence A' est un arylène et/ou un cycloalkylène.

Dans le cas du carbonyl- ou téréphtaloyl- ou isophtaloyl- biscalprolactame comme allongeur de chaîne Y-A'-Y, les conditions préférées évitent l'élimination de sous-produit, comme le caprolactame lors de ladite polymérisation et mise en œuvre à l'état fondu.

Dans le cas où Y est un époxy, l'allongeur de chaîne peut être choisi parmi les bisphenol A diglycidyl éther (DGEBA), et son dérivé hydrogéné (cycloaliphatique) bisphenol F diglycidyl éther, le tétrabromo bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther, propylène glycol diglycidyl éther, butylène glycol diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, 1,4-butanediol diglycidyl éther, 1,6-hexanediol diglycidyl éther, cyclohexanediméthanol diglycidyl éther, polyéthylène glycol diglycidyl éther de Mn <500, polypropylène glycol diglycidyl éther de Mn <500, polytétraméthylène glycol diglycidyl éther de Mn <500, résorcinol diglycidyl éther, néopentylglycol diglycidyl éther, bisphenol A polyéthylène glycol diglycidyl éther de Mn <500, bisphénol A polypropylèneglycol diglycidyl éther de Mn <500, diglycidyl esters de diacide carboxylique tel que le glycidyl ester d'acide téréphtalique ou les dioléfinés (diènes) époxydés ou acides gras à double insaturation éthylénique époxydée, le diglycidyl 1,2-Cyclohexanedicarboxylate, et leurs mélanges.

Dans le cas du carbonyl- ou téréphtaloyl- ou isophtaloyl- biscalprolactame comme allongeur de chaîne Y-A'-Y, les conditions préférées évitent l'élimination de sous-produit, comme le caprolactame lors de ladite polymérisation et mise en œuvre à l'état fondu.

Dans le cas éventuel cité ci-haut où Y représente une fonction isocyanate bloqué, ce blocage peut être obtenu par des agents bloquants de la fonction isocyanate, comme la epsilon-caprolactame, la méthyl éthyl kétoxime, la diméthyl pyrazole, le di éthyl malonate.

De même, dans le cas où l'allongeur est un dianhydride réagissant avec un prépolymère P(X)_n où X = NH₂, les conditions préférées évitent toute formation de cycle imide lors de la polymérisation et lors la mise en œuvre à l'état fondu.

Pour X = OH ou NH₂, le groupement Y est choisi de préférence parmi : isocyanate (non bloqué), oxazinone et oxazolinone, plus préférentiellement oxazinone et oxazolinone, avec comme espaceur ou radical hydrocarboné A' étant comme défini ci-haut.

Comme exemples d'allongeurs de chaîne portant des fonctions réactives Y oxazoline ou oxazine convenables à la mise en œuvre de l'invention, on pourra se référer à ceux décrits sous références « A », « B », « C » et « D » à la page 7 de la demande EP 0 581 642, ainsi qu'à leurs procédés de préparation et leurs modes de réaction qui y sont exposés. « A » dans ce document est la bisoxazoline, « B » la bisoxazine, « C » la 1,3 phénylène bisoxazoline et « D » la 1,4-phénylène bisoxazoline.

A titre d'exemple, dans le cas où $X = \text{CO}_2\text{H}$ et l'allongeur de chaîne Y-A'-Y est la 1,4-phénylène bisoxazoline, le produit de réaction obtenu possède au moins un motif récurrent de structure suivante :



5 dans laquelle :

P est un polyamide à terminaisons acides $\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{P}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ obtenu à partir des motifs amides (A), (B) ou (C),

R1 $(\text{CH}_2)_2$, et

A' est un phényle.

10 Comme exemples d'allongeurs de chaîne à fonction réactive Y imidazoline convenables à la mise en œuvre de l'invention, on pourra se référer à ceux décrits (« A » à « F ») à la page 7 à 8 et tableau 1 de la page 10 dans la demande EP 0 739 924 ainsi qu'à leurs procédés de préparation et leurs modes de réaction qui y sont exposés.

15 Comme exemples d'allongeurs de chaîne à fonction réactive Y = oxazinone ou oxazolinone qui conviennent à la mise en œuvre de l'invention, on peut se référer à ceux décrits sous références « A » à « D » à la page 7 à 8 de la demande EP 0 581 641, ainsi qu'à leurs procédés de préparation et leurs modes de réaction qui y sont exposés.

20 Comme exemples de groupements Y oxazinones (cycle à 6 atomes) et oxazolinones (cycle à 5 atomes) convenables, on peut citer les groupements Y dérivés de : benzoxazinone d'oxazinone ou d'oxazolinone, avec comme espaceur A' pouvant être une simple liaison covalente avec pour allongeurs correspondants respectifs étant : bis- (benzoxazinone), bisoxazinone et bisoxazolinone.

25 A' peut être également un alkylène en C1 à C14, de préférence en C2 à C10 mais de préférence A' est un arylène et plus particulièrement il peut être un phénylène (substitué par Y en positions 1,2 ou 1,3 ou 1,4) ou un radical naphthalène (disubstitué par Y) ou un phtaloyle (iso- ou téréphtaloyle) ou A' peut être un cycloalkylène.

30 Pour les fonctions Y comme oxazine (cycle à 6), oxazoline (cycle à 5) et imidazoline (cycle à 5), le radical A' peut être comme décrit ci-haut avec A' pouvant être une simple liaison covalente et avec les allongeurs correspondants respectifs étant : bisoxazine, bisoxazoline et bisimidazoline. A' peut être également un alkylène en C1 à C14, de préférence en C2 à C10. Le radical A' est de préférence un arylène et, plus particulièrement, il peut être un phénylène (substitué par Y en positions 1,2 ou 1,3 ou 1,4) ou un radical naphthalène (disubstitué par Y) ou un phtaloyle (iso- ou téréphtaloyle) ou A' peut être un cycloalkylène.

35 Dans le cas où Y = aziridine (hétérocycle azoté à 3 atomes équivalent à l'oxyde d'éthylène en remplaçant l'éther -O- par -NH-), le radical A' peut être un phtaloyle (1,1'iso-

ou téré- phtaloyle) avec comme exemple d'allongeur de ce type, la 1, 1' isophtaloyl-bis(2-méthyl aziridine).

La présence d'un catalyseur de la réaction entre ledit prépolymère P(X)_n et ledit allongeur Y-A'-Y à un taux allant de 0,001 à 2%, de préférence de 0,01 à 0,5% par rapport au poids total de deux co-réactants cités peut accélérer la réaction de (poly)addition et ainsi raccourcir le cycle de production. Un tel catalyseur peut être choisi parmi : 4,4' diméthyl aminopyridine, l'acide p-toluène sulfonique, acide phosphorique, NaOH et éventuellement ceux décrits pour une polycondensation ou transestérification comme décrits dans EP 0 425 341, page 9, lignes 1 à 7.

10 Selon un cas plus particulier du choix dudit allongeur, A' peut représenter un alkylène, tel que -(CH₂)_m- avec m allant de 1 à 14 et de préférence de 2 à 10 ou représente un arylène substitué alkyle ou non substitué, comme les arylènes benzéniques (comme les phénylènes o-, m-, -p) ou naphthaléniques (avec arylènes : naphthalénylènes). De préférence, A' représente un arylène qui peut être benzénique ou naphthalénique substitué ou non.

15 Comme déjà précisé, ledit allongeur de chaîne (a₂) a de préférence une masse moléculaire inférieure à 500, plus préférentiellement inférieure à 400.

Le taux de dit allongeur utilisé varie de 1 à 20%, en particulier de 5 à 20%, notamment de 10 à 20% en poids.

Dans le cas des compositions réactives de l'invention selon définition a), lesdits prépolymères réactifs sont préparés par réaction classique de polycondensation entre les composants diamines et diacides correspondants et éventuellement aminoacides ou lactames. Les prépolymères portant des fonctions X' et Y' amine et carboxy sur la même chaîne peuvent être obtenus par exemple en ajoutant une combinaison de monomères (aminoacide, diamine, diacide) présentant au total une quantité égale de motifs amine et carboxy. Une autre voie d'obtention de ces prépolymères porteurs d'une fonction X' et une Y' est, par exemple, en associant un prépolymère portant 2 fonctions identiques X' = amine, avec un prépolymère diacide porteur de Y' : carboxy, avec un taux molaire global en fonctions acides égal à celui des fonctions amines X' de départ.

20 Pour l'obtention de prépolymères fonctionnalisés avec des fonctions identiques (amines ou carboxy) sur la même chaîne, il suffit d'avoir un excès de diamine (ou de fonctions amines globalement) pour avoir des fonctions terminales amines ou excès de diacide (ou de fonctions carboxy globalement) pour avoir des fonctions terminales carboxy.

25 Dans le cas d'un prépolymère P(X₁)_n avec n fonctions X₁ identiques, la fonctionnalité 1 peut être obtenue en présence d'un composant monofonctionnel bloquant (monoacide ou monoamine en fonction de la nature de X₁ = amine ou carboxy).

35 Une fonctionnalité n = 2 peut être obtenue à partir de composants difonctionnels : diamines et diacides avec excès de l'un pour fixer X₁ en fonction de cet excès.

Pour $n = 3$ par exemple, pour un prépolymère $P(X1)_n$, il faut la présence d'un composant trifonctionnel, par exemple présence d'une triamine (une mole par chaîne de prépolymère) avec une diamine dans la réaction avec un diacide. La fonctionnalité préférée pour $P(X1)_n$ est $n = 2$.

- 5 De manière facultative, le prépolymère thermoplastique ou mélange de prépolymères thermoplastiques comprend en outre des charges carbonées, en particulier du noir de carbone ou des nanocharges carbonées, de préférence choisies parmi des nanocharges carbonées, en particulier des graphènes et/ou des nanotubes de carbone et/ou des nanofibrilles de carbone ou leurs mélanges. Ces charges permettent de conduire l'électricité et la chaleur, et permettent par conséquent de faciliter la fusion de la matrice prépolymère lorsqu'elle est chauffée.

Optionnellement, ledit prépolymère thermoplastique comprend au moins un additif, notamment choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge, un plastifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un colorant, un agent conducteur électrique, un agent conducteur thermique ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, ledit additif est choisi parmi un agent ignifugeant, un agent conducteur électrique et un agent conducteur thermique.

Lesdits ignifugeants peuvent être des agents ignifugeants sans halogène, tels que décrits dans US 2008/0274355 et notamment un sel métallique choisi parmi un sel métallique de l'acide phosphinique, un sel métallique de l'acide diphosphinique, un polymère contenant au moins un sel métallique de l'acide phosphinique, un polymère contenant au moins un sel métallique de l'acide diphosphinique ou du phosphore rouge, un oxyde d'antimoine, un oxyde de zinc, un oxyde de fer, un oxyde de magnésium ou des borates métalliques tels que un borate de zinc ou encore des pyrophosphates de mélamine et des cyanurates de mélamine. Ils peuvent également être des agents ignifugeants halogénés tels que un polystyrène bromé ou polybromé, un polycarbonate bromé ou un phénol bromé.

Selon une autre variante, le prépolymère thermoplastique ou mélange de prépolymères thermoplastiques peut en outre comprendre des polymères à cristaux liquides ou du poly(butylène téréphtalate) cyclisé, ou des mélanges contenant lesdits polymères à cristaux liquides ou ledit poly(butylène téréphtalate) cyclisé en tant qu'additifs, comme la résine CBT100 commercialisée par la société CYCLICS CORPORATION. Ces composés permettent notamment de fluidifier la matrice prépolymère à l'état fondu, pour une meilleure pénétration au cœur des mèches de fibres. Selon la nature du prépolymère, ou mélange de prépolymères thermoplastiques, utilisé pour réaliser la matrice d'imprégnation, notamment sa température de fusion, on choisira l'un ou l'autre de ces composés.

Les prépolymères thermoplastiques entrant dans la constitution de la matrice d'imprégnation du matériau fibreux sont des précurseurs de polymères et peuvent être choisis parmi :

- la famille des polyamides (PA) aliphatiques, cycloaliphatiques ou des PA semi-aromatiques (encore dénommés polyphthalamides (PPA)),
- 5 - les polyurées, en particulier aromatiques,
- famille des acryliques comme les polyacrylates, et plus particulièrement le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou ses dérivés
- la famille des polyaryléther cétones (PAEK) comme le poly(éther éther cétone) (PEEK), ou les polyaryléther cétones cétones (PAEKK) comme le poly(éther cétone
- 10 cétone) (PEKK) ou leurs dérivés,
- les polyéther-imides (PEI) aromatiques,
- les polyarylsulfures, en particulier les polyphénylène sulfures (PPS),
- les polyarylsulfones, en particulier les polyphénylène sulfones (PPSU),
- les polyoléfines, en particulier le polypropylène (PP);
- 15 - l'acide polylactique (PLA),
- l'alcool polyvinylique (PVA),
- les prépolymères fluorés, en particulier le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE),

et leurs mélanges.

20 Le prépolymère peut être sous forme d'homopolyamide ou de copolyamide.

Avantageusement, lorsque ledit prépolymère est un mélange de deux prépolymères P1 et P2, la proportion en poids de prépolymère P1 et P2 est comprise de 1-99% à 99-1%.

Avantageusement, lorsque ledit prépolymère thermoplastique est en mélange et utilisé dans une cuve, il est additionné dans la cuve sous forme de poudre obtenue au préalable par « dry blend » ou « compound » ou directement dans la cuve sous forme de « dry blend ».

25 Avantageusement, il est additionné sous forme de poudre obtenue au préalable par « dry blend » ou directement dans la cuve sous forme de « dry blend » et le mélange de deux prépolymères P1 et P2 est un mélange de PEKK et de PEI.

Avantageusement, le mélange PEKK/PEI est compris de 90-10% à 60-40% en poids, en

30 particulier de 90-10% à 70-30% en poids.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polymère thermoplastique final non réactif est supérieure à 10000, préférentiellement dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000.

Ces valeurs M_n peuvent correspondre à des viscosités inhérentes supérieures ou égales à

35 0,8 telle que déterminées dans le m-crésol selon la norme ISO 307:2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C).

Les Mn sont déterminées en particulier par le calcul à partir du taux des fonctions terminales déterminé par titration potentiométrique en solution.

Les masses Mn peuvent également être déterminées par chromatographie d'exclusion stérique ou par RMN.

- 5 La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1 : Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.

Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.

- 10 Avantageusement, les prépolymères de constitution de la matrice sont choisis parmi les Polyamides (PA), en particulier choisis parmi les polyamides aliphatiques, les polyamides cycloaliphatiques, et les polyamides semi-aromatiques (polyphthalamides) éventuellement modifiés par des motifs urées, et leur copolymères, le Polyméthacrylate de méthyle (PPMA) et ses copolymères, les Polyether imides (PEI), le Poly(sulfure de phénylène) (PPS), le
15 Poly(sulfone de phénylène) (PPSU), le Poly(éthercétonecétone) (PEKK), le Poly(étheréthercétone) (PEEK), les polymères fluorés comme le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).

- Pour les polymères fluorés, on peut utiliser un homopolymère du fluorure de vinylidène (VDF de formule $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) ou un copolymère du VDF comprenant en poids au moins 50% en
20 masse de VDF et au moins un autre monomère copolymérisable avec le VDF. La teneur en VDF doit être supérieure à 80% en masse, voire mieux 90% en masse, pour assurer une bonne résistance mécanique à la pièce de structure, surtout lorsqu'elle est soumise à des contraintes thermiques et chimiques. Le comonomère peut être un monomère fluoré tel que par exemple le fluorure de vinyle.

- 25 Pour des pièces de structure devant résister à des températures élevées, outre les polymères fluorés, on utilise avantageusement selon l'invention les PAEK (PolyArylEtherKetone) tels que les polyéther cétones PEK, le poly(étheréthercétone) PEEK, le poly(éthercétonecétone) PEKK, le Poly(éthercétoneéthercétonecétone) PEKEKK ou les PA de haute température de transition vitreuse Tg).

- 30 Avantageusement, ledit au moins un prépolymère thermoplastique est sélectionné parmi les polyamides, le PEKK, le PEI et un mélange PEKK et de PEI.

Avantageusement, ledit polyamide est choisi parmi les polyamides aliphatiques, les polyamides cycloaliphatiques et les polyamides semi-aromatiques (polyphthalamides).

Avantageusement, ledit prépolymère polyamide aliphatique est choisi parmi :

- 35 - le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le

polyamide 12/1010, ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères blocs, notamment polyamide/polyéther (PEBA), et ledit polyamide semi-aromatique est un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule X/YAr, tel que décrits dans EP1505099, notamment un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, 5 10 15 20

avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques.;

X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T.

T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au bis(aminométhyl)cyclohexane.

Avantageusement, le prépolymère réactif partiellement polymérisé, optionnellement avec un allongeur de chaîne, présente une température de transition vitreuse Tg supérieure ou égale à 80°C, préférentiellement supérieure ou égale à 100°C, en particulier supérieure ou égale à 120°C, notamment supérieure ou égale à 140°C, ou est un prépolymère semi-cristallin dont la température de fusion Tf est supérieure ou égale à 150°C.

30 **Matériau fibreux :**

Concernant les fibres de constitution dudit matériau fibreux, ce sont notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale sous forme de mèches.

Parmi les fibres d'origine minérale, on peut citer les fibres de carbone, les fibres de verre, les fibres de basalte, les fibres de silice, ou les fibres de carbure de silicium par exemple.

35 Avantageusement, ce sont des fibres de carbone dont le nombre de fibres par mèche est supérieur ou égal à 30K, en particulier est supérieur ou égal à 50K ou des fibres de verre

dont le grammage est supérieur ou égal à 1200 Tex, en particulier supérieur ou égal à 2400 Tex, notamment supérieur ou égal à 2400 Tex.

Parmi les fibres d'origine organique, on peut citer les fibres à base de polymère thermoplastique ou thermodurcissable, telles que des fibres de polyamides semi-aromatiques, des fibres d'aramide ou des fibres en polyoléfines par exemple. De préférence, elles sont à base de polymère thermoplastique amorphe et présentent une température de transition vitreuse T_g supérieure à la T_g du prépolymère ou mélange de prépolymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du prépolymère ou mélange de prépolymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Avantageusement, elles sont à base de polymère thermoplastique semi-cristallin et présentent une température de fusion T_f supérieure à la T_g du prépolymère ou mélange de prépolymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du prépolymère ou mélange de prépolymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Ainsi, il n'y a aucun risque de fusion pour les fibres organiques de constitution du matériau fibreux lors de l'imprégnation par la matrice thermoplastique du composite final. Parmi les fibres d'origine végétale, on peut citer les fibres naturelles à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment d'araignée, de sisal, et d'autres fibres cellulosiques, en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter l'adhérence et l'imprégnation de la matrice de prépolymère thermoplastique.

Le matériau fibreux peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres.

Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.

Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être imprégnée de prépolymère thermoplastique, optionnellement avec un allongeur de chaîne, et former le matériau fibreux imprégné.

Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs grammages. Elles peuvent en outre présenter plusieurs géométries. Les fibres peuvent se présenter sous forme de fibres courtes, qui composent alors les feutres ou les non tissés pouvant se présenter sous la forme de bandes, nappes, ou morceaux, ou sous forme de fibres continues, qui composent les tissus 2D, les tresses ou mèches de fibres unidirectionnelles (UD) ou non tissées. Les fibres de constitution du matériau fibreux peuvent en outre se présenter sous forme d'un mélange de ces fibres de renfort de différentes géométries. De préférence, les fibres sont continues.

De préférence le matériau fibreux est constitué par des fibres continues de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier des fibres de carbone. Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.

5 Le prépolymère thermoplastique d'imprégnation doit être réparti de manière la plus homogène possible au sein des fibres afin d'obtenir un minimum de porosités, c'est à dire un minimum de vides entre les fibres. En effet, la présence de porosités dans ce type de matériaux peut agir comme des points de concentrations de contraintes, lors d'une mise sous contrainte mécanique de traction par exemple, et qui forment alors des points d'initiation de rupture du matériau fibreux imprégné et le fragilisent mécaniquement. Une répartition
10 homogène du prépolymère ou mélange de prépolymères améliore donc la tenue mécanique et l'homogénéité du matériau composite formé à partir de ces matériaux fibreux imprégnés. Ainsi, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné est compris de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 54 à 60% en volume.

15 La mesure du taux d'imprégnation peut être réalisée par analyse d'image (utilisation de microscope ou d'appareil photo ou de caméra numérique, notamment), d'une coupe transversale du ruban, en divisant la surface du ruban imprégnée par le polymère par la surface totale du produit (surface imprégnée plus surface des porosités). Afin d'obtenir une image de bonne qualité il est préférable d'enrober le ruban découpé dans son sens transversal dans une résine de polissage standard et de polir avec un protocole standard
20 permettant l'observation de l'échantillon au microscope grossissement fois 6 au minimum. Avantageusement, le taux de porosité dudit matériau fibreux imprégné est inférieur à 10%, notamment inférieur à 5%, en particulier inférieur à 2%.

Il faut noter qu'un taux de porosité nul est difficilement accessible et que par conséquent, avantageusement le taux de porosité est supérieur à 0% mais inférieur aux taux cités ci-
25 dessus.

Le taux de porosité correspond au taux de porosité fermée et peut être déterminée soit par microscopie électronique, soit comme étant l'écart relatif entre la densité théorique et la densité expérimentale dudit matériau fibreux imprégné tel que décrit dans la partie exemples de la présente invention.
30

Procédé de préparation du matériau fibreux

Le matériau fibreux imprégné par un prépolymère thermoplastique partiellement polymérisé, optionnellement avec un allongeur de chaîne, peut être préparé en deux étapes :

35 Une première étape de pré-imprégnation par un prépolymère thermoplastique et optionnellement un allongeur de chaîne et une seconde étape de chauffage au moyen d'au moins une pièce d'embarrage (E) et d'au moins un système de chauffage, ladite pièce d'embarrage étant située au niveau du système de chauffage

Première étape : pré-imprégnation

La première étape de pré-imprégnation pour obtenir un matériau peut être effectuée selon les techniques bien connues de l'homme du métier et notamment choisies parmi celles
5 décrites ci-dessus.

Ainsi elle peut être effectuée par une technologie de pré-imprégnation par dépôt de poudre, par voie fondue, notamment par pultrusion, par extrusion en tête d'équerre de prépolymère fondu, par passage en continu des fibres dans une dispersion aqueuse de poudre
10 prépolymère ou dispersion aqueuse de particules de prépolymère ou émulsion ou suspension aqueuse de prépolymère, par lit fluidisé, équipé ou non d'au moins un embarrage (E'), par projection par buse ou pistolet par voie sèche dans une cuve, équipée ou non d'au moins un embarrage (E').

Cependant, l'étape de pré-imprégnation dépend de la nature du prépolymère réactif utilisé.

Ainsi, dans le cas d'un prépolymère réactif porteur sur la même chaîne de deux fonctions
15 terminales X' et Y', fonctions respectivement coréactives entre elles par condensation, l'utilisation de la voie fondue impose l'utilisation d'une extrudeuse et cela provoquerait la polymérisation du prépolymère dans cette extrudeuse, pour conduire au polymère thermoplastique final non réactif dès la sortie de l'extrudeuse, ce qui nuirait considérablement à la qualité d'imprégnation des fibres ; cela pourrait même dans certains cas, bloquer la vis
20 de l'extrudeuse.

Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une dispersion aqueuse de particules de prépolymère ou une émulsion ou une suspension aqueuse de prépolymère, un lit fluidisé ou une projection par buse ou pistolet par voie sèche dans une cuve.

L'embarrage peut être un rouleau de compression concave, convexe ou cylindrique, en
25 particulier il est cylindrique.

La figure 1 présente un exemple de cuve muni d'un embarrage et la figure 2 présente un exemple de cuve comprenant un lit fluidisé dans laquelle l'embarrage est un rouleau de compression cylindrique.

La même cuve peut être utilisée sans présence de lit fluidisé et équipée de pistolet de
30 projection.

Dans le cas d'au moins deux prépolymères polyamides réactifs entre eux et porteurs chacun respectivement de deux fonctions terminales identiques X' ou Y', ou d'au moins un prépolymère polyamide thermoplastique, porteur de n fonctions réactives terminales X avec un allongeur de chaîne, l'imprégnation par voie fondue ne peut s'effectuer que par
35 l'introduction séparée des différentes espèces réactives entre elles, dans un mélangeur, juste avant l'imprégnation des fibres ou directement dans la chambre d'imprégnation. Préférentiellement, l'étape de pré-imprégnation est effectuée au moyen d'une dispersion

aqueuse de particules de prépolymère ou d'une émulsion ou suspension aqueuse de prépolymère, d'un lit fluidisé ou d'une projection par buse ou pistolet par voie sèche dans une cuve, notamment au moyen d'un lit fluidisé.

Avantageusement, la pré-imprégnation est effectuée avec un système tel que défini ci-dessus et un ou plusieurs embarrage(s) (E'') est(sont) présent(s) en amont dudit système. Il faut noter que les pièces d'embarrage (E) et (E'') peuvent être identiques ou différentes que ce soit au niveau du matériau ou de la forme et ses caractéristiques (diamètre, longueur, largeur, hauteur ... en fonction de la forme).

10 Voie fondue :

L'étape de pré-imprégnation peut être effectuée par voie fondue, notamment par pultrusion. Les techniques de pré-imprégnation par voie fondue sont bien connues de l'homme du métier et sont décrites dans les références ci-dessus.

L'étape de pré-imprégnation est effectuée notamment par passage de ladite mèche ou desdites mèches dans un bain comprenant la matrice prépolymère puis passage dans une filière chauffée, le bain étant muni d'embarrages fixes ou rotatifs sur lesquels la mèche défile provoquant ainsi un épanouissement de ladite mèche permettant une pré-imprégnation de ladite mèche.

La pré-imprégnation peut notamment être effectuée telle que décrite dans US 2014/0005331A1 avec une alimentation telle que décrite dans cette demande ou une alimentation en résine est effectuée des deux côtés de ladite mèche et il n'existe pas de surface de contact éliminant une partie de la résine sur l'une des deux surfaces.

Avantageusement, l'étape de pré-imprégnation est effectuée par voie fondue à grande vitesse, c'est-à-dire avec une vitesse de défilement de ladite mèche ou desdites mèches supérieure ou égale à 5m/min, en particulier supérieure à 9 m/min.

Lit fluidisé :

L'étape de pré-imprégnation peut être effectuée en lit fluidisé.

Un exemple d'unité de mise en œuvre d'un procédé de fabrication sans l'étape de chauffage au moyen d'au moins une pièce d'embarrage est décrit dans la demande internationale WO 2015/121583.

Ce système décrit l'utilisation d'une cuve comprenant un lit fluidisé pour effectuer l'étape de pré-imprégnation et peut être utilisé dans le cadre de l'invention.

Avantageusement, la cuve comprenant le lit fluidisé est muni d'au moins une pièce d'embarrage (E') (figure 1) qui peut être un rouleau de compression (figure 2)).

Par pièce d'embarrage (E'), il faut entendre tout système sur lequel la mèche a la possibilité de défiler dans la cuve. La pièce d'embarrage (E') peut avoir n'importe quelle forme à partir du moment où la mèche peut défiler à son contact.

Un exemple de pièce d'embarrage (E'), sans restreindre l'invention à celui-ci, est détaillé dans la figure 1.

Il faut noter que les pièces d'embarrage (E) et (E') peuvent être identiques ou différentes que ce soit au niveau du matériau ou de la forme et ses caractéristiques (diamètre, longueur, 5 largeur, hauteur ... en fonction de la forme).

Cependant, la pièce d'embarrage (E') n'est ni chauffante ni chauffée.

L'étape de pré-imprégnation du matériau fibreux est réalisée par passage d'une ou plusieurs 10 mèches dans un dispositif de pré-imprégnation en continu, comprenant une cuve (10) muni d'au moins une pièce d'embarrage (E') et comprenant un lit fluidisé (12) de poudre dudit au moins un prépolymère et optionnellement un allongeur de chaîne.

La poudre dudit au moins un prépolymère et optionnellement un allongeur de chaîne est mise en suspension dans un gaz G (de l'air par exemple) introduit dans la cuve et circulant dans la cuve (10) à travers une trémie (11). La ou les mèches sont mises en circulation dans ce lit fluidisé (12).

15 La cuve peut avoir toute forme, notamment cylindrique ou parallélépipédique, en particulier un parallélépipède rectangle ou un cube, avantageusement un parallélépipède rectangle.

La cuve (10) peut être une cuve ouverte ou fermée.

Dans le cas où la cuve est fermée, elle est alors équipée d'un système d'étanchéité pour que 20 la poudre dudit au moins un prépolymère et optionnellement un allongeur de chaîne ne puisse pas sortir de ladite cuve.

Cette étape de pré-imprégnation est donc effectuée par voie sèche, c'est à dire que ledit au moins un prépolymère et optionnellement un allongeur de chaîne est sous forme de poudre, notamment en suspension dans un gaz, en particulier de l'air, mais ne peut pas être en dispersion dans un solvant ou dans l'eau.

25 Chaque mèche à pré-imprégner est déroulée d'un dispositif à dévidoirs sous la traction engendrée par des cylindres (non représentés).

Chaque dévidoir est pourvu d'un frein (non représenté) de manière à appliquer une tension sur chaque mèche de fibres. Dans ce cas, un module d'alignement permet de disposer les mèches de fibres parallèlement les unes par rapport aux autres. De cette manière les mèches 30 de fibres ne peuvent pas être en contact les unes avec les autres, ce qui permet d'éviter une dégradation mécanique des fibres par frottement entre elles.

La mèche de fibres ou les mèches de fibres parallèles passent alors dans une cuve (10), comprenant en particulier un lit fluidisé (12), munie d'une pièce d'embarrage (E') qui est un rouleau de compression (24) dans le cas de la figure 2. La mèche de fibres ou les mèches 35 de fibres parallèles ressort(ent) ensuite de la cuve après pré-imprégnation après contrôle éventuel du temps de séjour dans la poudre.

L'expression « temps de séjour dans la poudre » signifie le temps durant lequel la mèche est en contact avec ladite poudre dans le lit fluidisé.

Si le matériau fibreux, tel que la fibre de verre, présente un ensimage, une étape optionnelle de dé-ensimage peut être effectuée avant le passage du matériau fibreux dans la cuve.

- 5 Le terme « ensimage » désigne les traitements de surface appliqués aux fibres de renfort en sortie de filière (ensimage textile) et sur les tissus (ensimage plastique).

Avantageusement, la cuve utilisée dans le procédé de l'invention comprend un lit fluidisé et ladite étape de pré-imprégnation est effectuée avec un épanouissement simultané de ladite mèche ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie de la cuve comprenant ledit lit fluidisé.

- 10 L'expression « entrée de la cuve dudit lit fluidisé » correspond à la tangente verticale du bord de la cuve qui comprend le lit fluidisé.

L'expression « sortie de la cuve dudit lit fluidisé » correspond à la tangente verticale de l'autre bord de la cuve qui comprend le lit fluidisé.

- 15 En fonction de la géométrie de la cuve, la distance entre l'entrée et la sortie de celle-ci correspond donc au diamètre dans le cas d'une cuve cylindrique, au côté dans le cas d'une cuve cubique ou à la largeur ou la longueur dans le cas d'une cuve parallélépipédique rectangle. L'épanouissement consiste à singulariser au maximum chaque fibre constituant ladite mèche des autres fibres qui l'entourent dans son plus proche espace. Il correspond à l'étalement transverse de la mèche.

- 20 En d'autres termes, l'étalement transverse ou la largeur de la mèche augmente entre l'entrée du lit fluidisé (ou de la cuve comprenant le lit fluidisé) et la sortie du lit fluidisé (ou de la cuve comprenant le lit fluidisé) et permet ainsi une pré-imprégnation améliorée du matériau fibreux.

- 25 L'utilisation d'au moins un embarrage (E'), en particulier un rouleau de compression cylindrique, dans l'étape de pré-imprégnation permet donc une pré-imprégnation améliorée par rapport aux procédés de l'art antérieur.

L'expression « rouleau de compression » signifie que la mèche qui défile s'appuie partiellement ou totalement sur la surface dudit rouleau de compression, ce qui induit l'épanouissement de la dite mèche.

- 30 Avantageusement, ledit au moins un rouleau de compression est de forme cylindrique et le pourcentage d'épanouissement de ladite mèche ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie de la cuve dudit lit fluidisé est compris de 1% à 1000%, préférentiellement de 100% à 800% préférentiellement de 200% à 800%, préférentiellement de 400% à 800%.

- 35 Le pourcentage d'épanouissement est égal au rapport de la largeur finale de la mèche sur la largeur initiale de la mèche multiplié par 100.

Le diamètre dudit au moins un rouleau de compression est compris de 3 mm à 500 mm, préférentiellement de 10 mm à 100 mm, en particulier de 20 mm à 60 mm.

Au-dessous de 3 mm, la déformation de la fibre induite par le rouleau de compression est trop importante.

Avantageusement, le rouleau de compression est cylindrique et non cannelé et en particulier est métallique.

5 Lorsque la pièce d'embarriage (E') est au moins un rouleau de compression, selon une première variante, un seul rouleau de compression est présent dans le lit fluidisé et ladite pré-imprégnation est effectuée au niveau de l'angle α_1 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression et la tangente verticale audit rouleau de compression.

10 L'angle α_1 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression et la tangente verticale audit rouleau de compression permet la formation d'une zone dans laquelle la poudre va se concentrer conduisant ainsi à un « effet de coin » qui avec l'épanouissement simultané de la mèche par ledit rouleau de compression permet une pré-imprégnation sur une largeur plus importante de mèche et donc une pré-imprégnation
15 améliorée comparée aux techniques de l'art antérieur améliorée.

Avantageusement, l'angle α_1 est compris de 0 à 89°, préférentiellement 5° à 85°, préférentiellement de 5° à 45°, préférentiellement de 5° à 30°.

Néanmoins, un angle α_1 compris de 0 à 5° est susceptible d'engendrer des risques de sollicitation mécanique, ce qui conduira à la casse des fibres et un angle α_1 compris de 85°

20 à 89° ne crée pas suffisamment d'effort mécanique pour créer « l'effet de coin ».

Une valeur de l'angle α_1 égale à 0° correspond donc à une fibre verticale. Il est bien évident que la hauteur du rouleau de compression cylindrique est réglable permettant ainsi de pouvoir positionner la fibre verticalement.

Avantageusement, le bord d'entrée de la cuve (23a) est équipé d'un rouleau, notamment
25 cylindrique et rotatif sur lequel défile ladite mèche ou les dites mèches conduisant ainsi à un épanouissement préalable.

Il est bien évident que « l'effet de coin » provoqué par l'angle α_1 favorise la pré-imprégnation sur une face mais l'épanouissement de ladite mèche obtenu grâce au rouleau de compression permet aussi d'avoir une pré-imprégnation sur l'autre face de ladite mèche.

30 Autrement dit, ladite pré-imprégnation est favorisée sur une face de ladite mèche ou desdites mèches au niveau de l'angle α_1 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit au moins un rouleau de compression R_1 et la tangente verticale au rouleau de compression R_1 mais l'épanouissement permet aussi de pré-imprégner l'autre face.

L'angle α_1 est tel que défini ci-dessus.

35 Avantageusement, le bord d'entrée de la cuve (23a) est équipé d'un rouleau, notamment cylindrique et rotatif sur lequel défile ladite mèche ou les dites mèches conduisant ainsi à un épanouissement préalable à la pré-imprégnation.

Dans un mode de réalisation, l'épanouissement est initié au niveau du bord d'entrée de la cuve (23a) et se poursuit au niveau du ou desdits embarrages (E') ci-dessus définis.

Dans un autre mode de réalisation, un ou plusieurs embarrages (E'') sont présents en amont de la cuve comprenant le lit fluidisé au niveau duquel ou desquels l'épanouissement est initié.

5 Les embarrages (E'') sont tels que définis pour (E').

Avantageusement, l'épanouissement est initié au niveau du ou desdits embarrages (E'') ci-dessus définis et se poursuit éventuellement au niveau du bord d'entrée de la cuve de la cuve puis au niveau du ou desdits embarrages (E') ci-dessus définis.

10 L'épanouissement est alors maximum après passage au niveau du ou des rouleaux de compression (E').

Avantageusement, le pourcentage d'épanouissement de ladite mèche ou desdites mèches entre l'entrée des embarrages (E'') et la sortie de la cuve dudit lit fluidisé est compris de 1% à 1000%, préférentiellement de 100% à 800% préférentiellement de 200% à 800%, préférentiellement de 400% à 800%.

15 Selon d'autres variantes, deux, trois rouleaux ou plus peuvent être présents dans le lit fluidisé.

Avantageusement, le diamètre en volume D90 des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris 30 à 500 µm, avantageusement de 80 à 300 µm.

20 Avantageusement, le diamètre en volume D10 des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris de 5 à 200 µm, avantageusement de 15 à 100 µm.

Avantageusement, le diamètre en volume des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris dans le ratio D90/D10, soit compris de 1,5 à 50, avantageusement de 2 à 10.

25 Avantageusement, le diamètre moyen D50 en volume des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris de 10 à 300 µm, notamment de 30 à 200 µm, plus particulièrement de 45 à 200µm.

Pulvérisation par pistolet :

30 L'étape de pré-imprégnation du matériau fibreux peut également être effectuée par passage d'une ou plusieurs mèches dans un dispositif de pré-imprégnation en continu par projection, comprenant une cuve, comprenant une ou des buses(s) ou un ou des pistolet(s) projetant la poudre de prépolymère réactif, optionnellement avec un allongeur de chaîne, sur le matériau fibreux en entrée de rouleau.

35 La poudre de prépolymère réactif, optionnellement avec un allongeur de chaîne, est projetée dans la cuve au moyen de buse(s) ou de pistolet(s) au niveau de la pièce d'embarrage notamment du rouleau de compression (en entrée) sur ledit matériau fibreux. La ou les mèches sont mises en circulation dans cette cuve.

Un exemple sans être limité à celui-ci avec un pistolet est présenté figure 3.

Toutes les caractéristiques des embarrages, et notamment des rouleaux de compression, et de l'angle α_1 provoquant l'effet de coin et détaillées pour le lit fluidisé sont également valables pour la pulvérisation par pistolet.

- 5 Selon d'autres variantes, deux, trois rouleaux ou plus peuvent être présents munis chacun d'un pistolet.

Deuxième étape : chauffage

L'étape de pré-imprégnation peut donc être effectuée par tout moyen muni ou non d'au moins un embarrage (E').

- 10 La présence de l'embarrage permet l'épanouissement de la mèche et favorise la pré-imprégnation. Cependant, la présence de cet embarrage n'est pas indispensable à partir du moment où un système de chauffage muni d'au moins une pièce d'embarrage (E) est présent après l'étape de pré-imprégnation.

- 15 L'expression « pièce d'embarrage (E) » signifie tout système sur lequel la mèche a la possibilité de défiler. La pièce d'embarrage (E) peut avoir n'importe quelle forme à partir du moment où la mèche peut défiler dessus. Elle peut être fixe ou en rotation.

Le système de chauffage est tout système dégageant de la chaleur ou émettant un rayonnement susceptible de chauffer la pièce d'embarrage (E) et la mèche pré-imprégnée de résine.

- 20 Il peut être un chauffage infra-rouge, une lampe UV, un chauffage par convection.

La pièce d'embarrage (E) est par conséquent conductrice ou absorbe le rayonnement émis par la chaleur.

L'expression « pièce d'embarrage (E) conductrice de la chaleur » signifie que la pièce d'embarrage (E) est constituée d'un matériau capable d'absorber et de conduire la chaleur.

- 25 Il peut être également un système de chauffage par micro-onde ou laser.

Dans ce cas, la pièce d'embarrage est non conductrice de la chaleur ou n'absorbe pas le rayonnement émis par la chaleur.

L'expression « pièce d'embarrage (E) non conductrice de la chaleur » signifie que la pièce d'embarrage (E) est constituée d'un matériau incapable d'absorber et de conduire la chaleur.

- 30 Ladite au moins une pièce d'embarrage (E) est situé ou comprise dans l'environnement du système de chauffage, c'est-à-dire qu'elle n'est pas à l'extérieur du système de chauffage.

Avantageusement ledit système de chauffage surmonte ladite au moins une pièce d'embarrage (E). Le système de chauffage est à une hauteur suffisante pour que le dedit au moins un prépolymère et optionnellement l'allongeur de chaîne présent sur la mèche puisse

- 35 fondre mais sans dégrader ledit prépolymère et optionnellement l'allongeur de chaîne.

Néanmoins, ledit système de chauffage comprend soit uniquement ladite au moins une pièce d'embarrage (E) mais peut comprendre également une portion de la mèche, hors dudit

système d'embarriage (E), ladite portion de mèche étant située avant et/ou après ledit système d'embarriage (E).

Une représentation d'un système de chauffage et de trois embarrages (E), correspondant à R'₁, R'₂ et R'₃, est présentée figure 4, sans être limitée en quoi que ce soit à celle-ci.

5 Il est bien évident qu'un second système de chauffage peut être présent sous les embarrages permettant ainsi une fusion uniforme dudit prépolymère sur les deux surfaces de la mèche. La hauteur entre le système de chauffage et les embarrages est comprise de 1 à 100 cm, préférentiellement de 2 à 30 cm, en particulier de 2 à 10 cm.

10 Le système de chauffage représenté figure 4 est un système horizontal. Cependant, le ou les système(s) de chauffage peuvent être disposés verticalement avec défilement également vertical de la mèche au travers des embarrages.

Il faut noter que la vitesse de défilement de la mèche au niveau du système de chauffage est suffisante pour que ledit prépolymère et optionnellement l'allongeur de chaîne puisse fondre et éventuellement polymériser partiellement mais sans provoquer la polymérisation complète
15 des prépolymères ou du prépolymère avec allongeur de chaîne.

Par conséquent, cette étape de chauffage permet de parfaire l'imprégnation de la mèche effectuée au préalable lors de l'étape de pré-imprégnation et notamment d'obtenir une imprégnation homogène et à cœur sans provoquer la polymérisation complète qui conduirait au polymère thermoplastique final. .

20 En effet, quel que soit le système utilisé pour l'étape de pré-imprégnation, un premier épanouissement se produit lors de cette étape, notamment si l'étape de pré-imprégnation est effectuée avec utilisation de pièces d'embarriage (E'), telle que dans un lit fluidisé avec au moins un embarriage comme décrit ci-dessus.

25 Un premier épanouissement de la mèche se produit au niveau desdits rouleaux de compression correspondants aux pièces d'embarriage (E') avec « effet de coin » en raison du défilement partiel ou total de ladite mèche sur la ou lesdites pièce(s) d'embarriage (E') et un deuxième épanouissement se produit lors de l'étape de chauffage, au niveau desdits rouleaux de compression correspondants aux pièces d'embarriage (E) en raison du défilement partiel ou total de ladite mèche sur la ou lesdites pièce(s) d'embarriage (E).

30 Ce deuxième épanouissement est précédé lors du passage de la mèche dans le système de chauffage, avant son défilement partiel ou total sur la ou lesdites pièce(s) d'embarriage (E), d'une rétractation de la mèche en raison de la fusion du polymère sur ladite mèche.

35 Ce deuxième épanouissement combiné à la fusion de ladite matrice polymère par le système de chauffage et à la rétractation de la mèche permettent d'homogénéiser la pré-imprégnation et finaliser ainsi l'imprégnation et d'avoir ainsi une imprégnation à cœur et d'avoir un taux élevé de fibres en volume, notamment constant dans au moins 70% du volume de la bande ou ruban, notamment dans au moins 80% du volume de la bande ou ruban, en particulier

dans au moins 90% du volume de la bande ou ruban, plus particulièrement dans au moins 95% du volume de la bande ou ruban, ainsi que de diminuer la porosité.

L'épanouissement est fonction du matériau fibreux utilisé. Par exemple, l'épanouissement d'un matériau en fibre de carbone est beaucoup plus important que celui d'une fibre de lin.

- 5 L'épanouissement est aussi fonction du nombre de fibres dans la mèche, de leur diamètre moyen et de leur cohésion de par l'ensimage.

Avantageusement, le pourcentage d'épanouissement lors de l'étape de chauffage entre l'entrée du premier rouleau de compression R'_1 et la sortie du troisième rouleau de compression R'_3 est d'environ 20 à 150%, en particulier de 50 à 75%.

- 10 Après le passage de la bande à travers le premier système de chauffage, la bande se rétracte.

Les différents épanouissements lors de l'étape de chauffage combinés à la fusion du polymère thermoplastique et la rétractation de la mèche pendant ladite étape de chauffage permettent l'obtention d'un taux de fibres imprégné après l'étape de chauffage compris de

- 15 45% à 64% en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, en particulier de 54 à 60% en volume (taux de fibres qui ne peut être atteint par les techniques classiques de voie fondue), le taux de fibres en volume et la répartition des fibres étant substantiellement identique en moyenne de part et d'autre du plan médian du matériau fibreux sur toute la longueur dudit matériau fibreux conduisant ainsi notamment à l'obtention d'un matériau
- 20 fibreux notamment monocouche.

En dessous de 45% de fibres, le renfort n'a pas d'intérêt pour ce qui concerne les propriétés mécaniques.

Au-dessus de 65%, les limites du procédé sont atteintes et les propriétés mécaniques sont reperdues.

- 25 Avantageusement, le taux de porosité dans ledit matériau fibreux imprégné est inférieur à 10%, notamment inférieur à 5%, en particulier inférieur à 2%.

Cela permet donc de travailler avec des grandes vitesses de défilement et de diminuer ainsi les coûts de production.

Étape de mise en forme

- 30 Optionnellement, une étape de mise en forme de la mèche ou desdites mèches parallèles dudit matériau fibreux imprégné est effectuée.

Un système de calandrage tel que décrit dans WO 2015/121583 peut être utilisé.

De la même manière que ci-dessus, la vitesse de défilement de la mèche au niveau de la calandre est suffisante pour que ledit prépolymère et optionnellement l'allongeur de chaîne

- 35 puisse être mis en forme et éventuellement polymériser partiellement mais sans provoquer la polymérisation complète des prépolymères ou du prépolymère avec allongeur de chaîne.

- Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un matériau fibreux imprégné, tel que défini ci-dessus, pour la préparation d'un matériau fibreux imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins polymère thermoplastique non réactif dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n est supérieure à 10000, 5 préférentiellement dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000. Avantageusement, et la viscosité à l'état fondu est supérieure à 100 Pa.s, notamment supérieure à 200 Pa.s, préférentiellement >400 Pa.s et plus préférentiellement > 600 Pa.s. Avantageusement, la préparation dudit matériau fibreux imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins polymère thermoplastique non réactif est effectuée 10 par chauffage permettant la polymérisation dudit prépolymère thermoplastique réactif.
- Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un matériau fibreux imprégné, tel que défini ci-dessus, pour la préparation de rubans calibrés adaptés à la fabrication de pièces composites en trois dimensions, par dépose automatique desdits rubans au moyen d'un robot.
- 15 Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un ruban comprenant au moins un matériau fibreux tel que défini ci-dessus. Avantageusement, ledit ruban est un ruban unique unidirectionnel ou en une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels. Avantageusement ledit ruban a une largeur (l) et une épaisseur (ep) adaptées à une dépose 20 par robot dans la fabrication de pièces en trois dimensions, sans besoin de refente, et de préférence a une largeur (l) d'au moins 5 mm et pouvant aller jusqu'à 400mm, de préférence comprise entre 5 et 50 mm et de manière encore plus préférée comprise entre 5 et 20 mm. Avantageusement, le prépolymère thermoplastique dudit ruban est un polyamide choisi parmi notamment un polyamide aliphatique tel que PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 25 610, PA 612, PA 1010, PA 1012, PA 11/1010 ou PA 12/1010 ou un polyamide semi-aromatique tel que un PA MXD6 et un PA MXD10 ou choisi parmi PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T et PA BACT/10T/6T, un PEEK, PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci. Avantageusement, il est choisi parmi notamment un polyamide aliphatique tel que PA 6, PA 30 11, PA 12, PA 11/1010 ou PA 12/1010 ou un polyamide semi-aromatique tel que PA MXD6 et PA MXD10 ou choisi parmi PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T et PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T.
- Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un ruban tel que défini ci-dessus, dans la fabrication de pièces composites en trois dimensions.
- 35 Ledit matériau fibreux imprégné d'un prépolymère tel que ci-dessus défini peut être utilisé pour du thermo estampage, par exemple, par préformage à plat par dépose robot de ruban imprégné avec un prépolymère puis préchauffage dudit ruban imprégné pour effectuer la

remontée en viscosité à l'état fondu et donc la remontée en masse moléculaire moyenne en nombre et transfert ensuite du ruban imprégné de polymère thermoplastique final non réactif dans un moule permettant un temps de cycle d'environ 1 mn et un coût en énergie beaucoup plus faible.

- 5 Avantageusement, ladite fabrication desdites pièces composites concerne les domaines des transports, en particulier automobile, du pétrole et du gaz, en particulier l'offshore, du stockage de gaz, aéronautique, nautique, ferroviaire ; des énergies renouvelables, en particulier éolienne, hydrolienne, les dispositifs de stockage d'énergie, les panneaux solaires ; des panneaux de protection thermique ; des sports et loisirs, de la santé et du
- 10 médical et de l'électronique.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne une pièce composite en trois dimensions caractérisée en ce qu'elle résulte de l'utilisation d'au moins un ruban unidirectionnel de matériau fibreux imprégné tel que défini ci-dessus.

Modes de réalisation avantageux du procédé de l'invention

- 15 Avantageusement, le matériau fibreux est choisi parmi les mèches de fibre de carbone et de fibre de verre.

Avantageusement, le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA

20 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12,

25 un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de carbone et le

30 prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de

35 ceux-ci.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un

polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T,

un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

5 Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-
10 ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T,
15 un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-
20 ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-
25 ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA
30 BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de carbone et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de carbone est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA
35 BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12 et un PA 11/1010, un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, un PA BACT/10T/6T, un PA MXD6 et un PA MXD10, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux est constitué de mèches de fibre de fibre de verre et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, ou PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci et la Tg dudit prépolymère thermoplastique est $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ou la Tf est $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

Avantageusement, le matériau fibreux comprend des mèches de fibres de verre ou de fibres de carbone telle que définie ci-dessus et le prépolymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre est choisi parmi un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, un PA 11/1010 et un PA 12/1010, un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, ou PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T et la Tg et la Tf dudit prépolymère thermoplastique sont telles que définies ci-dessus.

Description des figures

La figure 1 détaille une cuve (10) comprenant un lit fluidisé (12) avec une pièce d'embarrage, réglable en hauteur (22). Le bord de l'entrée de la cuve est équipé d'un rouleau rotatif 23a sur lequel défile la mèche 21a et le bord de la sortie cuve est équipé d'un rouleau rotatif 23b sur lequel défile la mèche 21b.

La figure 2 présente décrit un mode de réalisation à un seul rouleau de compression, avec une cuve (10) comprenant un lit fluidisé (12) dans lequel un seul rouleau de compression cylindrique (24) est présent et montrant l'angle α_1 .

Les flèches au niveau de la fibre indiquent le sens de défilement de la fibre.

La figure 3 présente décrit un mode de réalisation à un seul rouleau de compression, avec une cuve (30) comprenant un pistolet de projection (31) de poudre (32) dans laquelle un seul rouleau de compression cylindrique (33) est présent et montrant l'angle α_1 .

5 Les flèches au niveau de la fibre indiquent le sens de défilement de la fibre.

La figure 4 présente un schéma d'un système de chauffage à trois rouleaux.

La figure 5 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une mèche de fibre de carbone 1/4" Toray, 12K T700S 31E imprégnée par une poudre de polymère non réactif PA MPMDT/10T de D50= 115 μ m selon l'exemple 1.

10 Le diamètre d'une fibre représente 7 μ m.

La figure 6 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une mèche de fibre de carbone 1/4" Toray, 12K T700S 31E imprégnée par une poudre de prépolymère réactif MPMDT/10T porteur de deux fonctions co-réactives NH₂ et CO₂H de T_g 125°C de Mn 5100 puis polymérisation avec un système de chauffage.

15 Le diamètre d'une fibre représente 7 μ m.

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention.

Exemple 1 : mode opératoire comprenant une étape de pré-imprégnation d'un matériau fibreux (fibre de carbone) par une poudre de polyamide non réactif en lit fluidisé avec un seul rouleau précédé d'embarrages en amont de la cuve et une étape de chauffage par Infra Rouge (Exemple comparatif)

20

Le mode opératoire suivant a été effectué:

Quatre rouleaux cylindriques et fixes de diamètre 8 cm sont présents en amont de la cuve comprenant le lit fluidisé sur lesquels défile la mèche.

25 Les rouleaux sont distants de 54 cm (distance entre le premier et le dernier rouleau)

Etape de pré-imprégnation

- Un rouleau de compression cylindrique R₁ dans la cuve (L= 500 mm, l= 500mm, H= 600mm), diamètre 25 mm.

- Temps de séjour de 0,3 sec dans la poudre

30 - Angle α_1 de 25°

- Epanouissement environ 100 % (soit une largeur multipliée par 2) pour une mèche en fibre de carbone 1/4" Toray, 12K T700S 31E

- D50 =115 μ m, (D10=49 μ m, D90= 207 μ m) pour la poudre de MPMDT/10T.

- bord de la cuve équipé d'un rouleau fixe.

35

Le matériau fibreux (mèche de fibre de carbone 1/4") a été pré-imprégné par un polyamide MPMDT/10T de granulométrie ci-dessus définie selon le mode opératoire suivant :

Etape de chauffage

Le système de chauffage utilisé est celui décrit dans la figure 1 mais avec huit rouleaux cylindriques R'_1 à R'_8 fixes de diamètre 8 mm.

La vitesse d'avancement de la mèche est de 10 m/min

- 5 L'infrarouge utilisé présente une puissance de 25 kW, la hauteur entre l'infrarouge et le rouleau supérieur est de 4 cm et la hauteur entre l'infrarouge et les rouleaux inférieurs est de 9 cm.

Les angles α'_1 à α'_8 sont identiques et de 25° .

La hauteur h est de 20 mm

- 10 La longueur l est de 1000 mm

Les huit rouleaux sont distants chacun de 43 mm.

Calandrage au moyen de deux calandres montées en série équipées d'un IR de 1kW chacune après l'étape de chauffage.

15

La figure 5 présente le matériau fibreux imprégné obtenu avec le MPMDT/10T.

20 **Exemple 2 : mode opératoire comprenant une étape de pré-imprégnation d'un matériau fibreux (fibre de carbone) par une poudre de prépolymère MPMDT/10T réactif en lit fluidisé avec un seul rouleau précédé d'embarages en amont de la cuve et une étape de chauffage par Infra Rouge selon l'invention**

Le même mode opératoire que pour l'exemple 1 a été effectué en utilisant un prépolymère MPMDT/10T porteur de deux fonctions co-réactives NH_2 et CO_2H de T_g $125^\circ C$ et de M_n 5100.

- 25 - $D_{50} = 115 \mu m$, ($D_{10} = 49 \mu m$, $D_{90} = 207 \mu m$) pour la poudre de MPMDT/10T.
- bord de la cuve équipé d'un rouleau fixe.

La M_n du MPMDT/10T après passage sous le système de chauffage est de 16000.

La figure 6 présente le matériau fibreux imprégné de prépolymère MPMDT/10T obtenu.

- 30 Cela démontre l'efficacité du procédé d'imprégnation par une poudre de prépolymère réactif porteur de deux fonctions co-réactives NH_2 et CO_2H puis polymérisation avec un système de chauffage par infra rouge.

35 **Exemple 3 : Détermination du taux de porosité l'écart relatif entre densité théorique et densité expérimentale (méthode générale)**

a) Les données requises sont :

- La densité de la matrice thermoplastique

- La densité des fibres
- Le grammage du renfort :
 - masse linéique (g/m) par exemple pour une tape ¼ de pouce (issu d'un seul rowing)
 - masse surfacique (g/m²) par exemple pour une tape plus large ou un tissu

5 b) Mesures à réaliser :

Le nombre d'échantillons doit être au minimum de 30 pour que le résultat soit représentatif du matériau étudié.

Les mesures à réaliser sont :

- La dimension des échantillons prélevés:
 - 10 ○ Longueur (si masse linéique connue).
 - Longueur et largeur (si masse surfacique connue).
- La densité expérimentale des échantillons prélevés :
 - Mesures de masse dans l'air et dans l'eau.
- La mesure du taux de fibres est déterminée selon ISO 1172 :1999 ou par analyse thermogravimétrique (ATG) telle que déterminé par exemple dans le document B. Benzler, Applikationslabor, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001.
- 15 La mesure du taux de fibres de carbone peut être déterminée selon ISO 14127 :2008.

Détermination du taux de fibres massique théorique :

20 a) Détermination du taux de fibres massique théorique :

$$\%Mf_{th} = \frac{m_l \cdot L}{Me_{air}}$$

Avec

m_l la masse linéique de la tape,

L la longueur de l'échantillon et

25 Me_{air} la masse de l'échantillon mesuré dans l'air.

La variation du taux massique de fibres est supposée être directement liée à une variation du taux de matrice sans prendre en compte la variation de la quantité des fibres dans le renfort.

30 b) Détermination de la densité théorique :

$$d_{th} = \frac{1}{\frac{1 - \%Mf_{th}}{d_m} + \frac{\%Mf_{th}}{d_f}}$$

Avec d_m et d_f les densités respectives de la matrice et des fibres.

La densité théorique ainsi calculée est la densité accessible s'il n'y a aucune porosité dans les échantillons.

c) Evaluation de la porosité :

5 La porosité est alors l'écart relatif entre densité théorique et densité expérimentale.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Matériau fibreux imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins un prépolymère thermoplastique réactif, et optionnellement un allongeur de chaîne, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif est partiellement polymérisé, optionnellement avec le dit allongeur de chaîne, et présente une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) allant de 500 à 10000, de préférence de 4000 à 8000, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné 10 étant compris de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 54 à 60%.

- 15 2. Matériau fibreux imprégné selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé comprend, au moins un prépolymère réactif porteur sur la même chaîne de deux fonctions terminales X' et Y' , fonctions respectivement coréactives entre elles par condensation, avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement.

- 20 3. Matériau fibreux imprégné selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé comprend au moins deux prépolymères polyamides réactifs entre eux et porteurs chacun respectivement de deux fonctions terminales identiques X' ou Y' , ladite fonction X' d'un prépolymère pouvant réagir seulement avec ladite fonction Y' de l'autre 25 prépolymère, en particulier par condensation, plus particulièrement avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement.

- 30 4. Matériau fibreux imprégné selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit au moins prépolymère thermoplastique réactif partiellement polymérisé avec ledit allongeur de chaîne comprend:
 - 35 a1) au moins un prépolymère thermoplastique réactif, porteur de n fonctions réactives terminales X , choisies parmi : $-NH_2$, $-CO_2H$ et $-OH$, de préférence NH_2 et $-CO_2H$ avec n étant 1 à 3, de préférence de 1 à 2, plus préférentiellement 1 ou 2, plus particulièrement 2,
 - a2) au moins un allongeur de chaîne $Y-A'-Y$, avec A' étant un biradical hydrocarboné, porteur de 2 fonctions réactives terminales Y identiques, réactives par

polyaddition avec au moins une fonction X dudit prépolymère a1), de préférence de masse moléculaire inférieure à 500, plus préférentiellement inférieure à 400, en particulier, Y est choisi parmi: oxazine, oxazoline, oxazolinone, oxazinone, imidazoline, époxy, isocyanate, maléimide, anhydride cyclique, notamment oxazine, oxazoline, oxazolinone, oxazinone, imidazoline, époxy, maléimide, anhydride cyclique et préférentiellement X est CO₂H et Y est choisi parmi un epoxy et une oxazoline.

5. Matériau fibreux imprégné selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique est sélectionné parmi : les poly(aryl éthercétones) (PAEK), en particulier le poly(étheréthercétone) (PEEK) ; les poly(aryl éthercétonecétone) (PAEKK), en particulier le poly(éthercétonecétone) (PEKK) ; les polyéther-imides (PEI) aromatiques ; les polyaryl sulfones, en particulier les polyphénylène sulfones (PPSU) ; les polyarylsulfures, en particulier les polyphénylène sulfures (PPS) ; les polyamides (PA), en particulier polyamides semi-aromatiques (polyphthalamides) éventuellement modifiées par unités urées ; les PEBA, les polyacrylates en particulier le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ; les polyoléfines, en particulier le polypropylène, l'acide polylactique (PLA), l'alcool polyvinylique (PVA), et les polymères fluorés en particulier le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou le polytetrafluoroéthylène (PTFE) ou le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE); et leurs mélanges, notamment un mélange de PEKK et de PEI, de préférence de 90-10% en poids à 60-40% en poids, en particulier de 90-10% en poids à 70-30% en poids.
6. Matériau fibreux imprégné selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique est sélectionné parmi les polyamides, le PEKK, le PEI et un mélange PEKK et de PEI.
7. Matériau fibreux imprégné selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit polyamide est choisi parmi les polyamides aliphatiques, les polyamides cycloaliphatiques et les polyamides semi-aromatiques (polyphthalamides).
8. Matériau fibreux imprégné selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit polyamide aliphatique est choisi parmi le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 66 (PA-66), le polyamide 46 (PA-46), le polyamide 610 (PA-610), le polyamide 612 (PA-612), le polyamide 1010 (PA-1010), le polyamide 1012 (PA-1012), le polyamide 11/1010 et le polyamide 12/1010, ou un

mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, et les copolymères blocs, notamment polyamide/polyéther (PEBA), et ledit polyamide semi-aromatique est un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment un PA MXD6 et un PA MXD10 ou un polyamide semi-aromatique de formule X/YAr , notamment un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques.;

X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule $A/6T$, $A/9T$, $A/10T$ ou $A/11T$, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T.

9. Matériau fibreux imprégné selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit au moins un prépolymère thermoplastique réactif a une température de transition vitreuse $T_g \geq 80^\circ\text{C}$, préférentiellement $\geq 100^\circ\text{C}$ en particulier $\geq 120^\circ\text{C}$, notamment $\geq 140^\circ\text{C}$, ou une température de fusion $T_f \geq 150^\circ\text{C}$.

10. Matériau fibreux imprégné selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit matériau fibreux comprend des fibres continues sélectionnées parmi les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, de silice, les fibres naturelles en particulier de lin ou de chanvre, de lignine, de bambou, de sisal, de soie, ou cellulosiques en particulier de viscose, ou les fibres thermoplastiques amorphes de température de transition vitreuse T_g supérieure à la T_g dudit prépolymère ou dudit mélange de prépolymères lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la T_f dudit prépolymère ou dudit mélange de prépolymères lorsque ce dernier est semi-cristallin, ou les fibres thermoplastiques semi-cristallines de température de fusion T_f supérieure à la T_g dudit prépolymère ou dudit mélange de prépolymères lorsque ce

dernier est amorphe ou supérieure à la T_f dudit prépolymère ou dudit mélange de prépolymères lorsque ce dernier est semi-cristallin, ou un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence un mélange de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium, en particulier des fibres de carbone.

5

11. Matériau fibreux imprégné selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit prépolymère thermoplastique comprend en outre des charges carbonées, en particulier du noir de carbone ou des nanocharges carbonées, de préférence choisies parmi des nanocharges carbonées, en particulier des graphènes et/ou des nanotubes de carbone et/ou des nanofibrilles de carbone ou leurs mélanges.

10

12. Matériau fibreux imprégné selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le dit prépolymère thermoplastique comprend en outre des polymères à cristaux liquides ou du poly(butylène téréphtalate) cyclisé, ou des mélanges contenant lesdits polymères à cristaux liquides ou ledit poly(butylène téréphtalate) cyclisé en tant qu'additifs.

15

13. Utilisation d'un matériau fibreux imprégné, tel que défini dans l'une des revendications 1 à 12, pour la préparation d'un matériau fibreux imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins polymère thermoplastique non réactif dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n est supérieure à 10000, préférentiellement dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000.

20

14. Utilisation d'un matériau fibreux tel que défini dans l'une des revendications 1 à 12, pour la préparation de rubans calibrés adaptés à la fabrication de pièces composites en trois dimensions, par dépose automatique desdits rubans au moyen d'un robot.

25

15. Ruban comprenant au moins un matériau fibreux tel que défini dans l'une des revendications 1 à 12.

30

16. Ruban selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est réalisé en un ruban unique unidirectionnel ou en une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels.

35

17. Ruban selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il a une largeur (l) et une épaisseur (ep) adaptées à une dépose par robot dans la fabrication de pièces en trois dimensions, sans besoin de refente, et de préférence a une largeur (l)

d'au moins 5 mm et pouvant aller jusqu'à 400mm, de préférence comprise entre 5 et 50 mm et de manière encore plus préférée comprise entre 5 et 20mm.

- 5 18. Ruban selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le prépolymère thermoplastique est un prépolymère polyamide choisi parmi notamment un polyamide aliphatique tel que PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 610, PA 612, PA 1010, PA-1012, PA 11/1010 et PA12/1010, un polyamide semi-aromatique choisi parmi PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T et PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 et PA MXD10, le PEKK et le PEI ou un
- 10 mélange PEKK et PEI.
19. Utilisation d'un ruban, tel que défini selon l'une des revendications 15 à 18, dans la fabrication de pièces composites en trois dimensions.
- 15 20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que ladite fabrication desdites pièces composites concerne les domaines des transports, en particulier automobile, du pétrole et du gaz, en particulier l'offshore, du stockage de gaz, aéronautique, nautique, ferroviaire ; des énergies renouvelables, en particulier éolienne, hydrolienne, les dispositifs de stockage d'énergie, les panneaux solaires ; des
- 20 panneaux de protection thermique ; des sports et loisirs, de la santé et du médical et de l'électronique.
- 25 21. Pièce composite en trois dimensions, caractérisée en ce qu'elle résulte de l'utilisation d'au moins un ruban unidirectionnel de matériau fibreux pré imprégné tel que défini selon l'une des revendications 15 à 18.

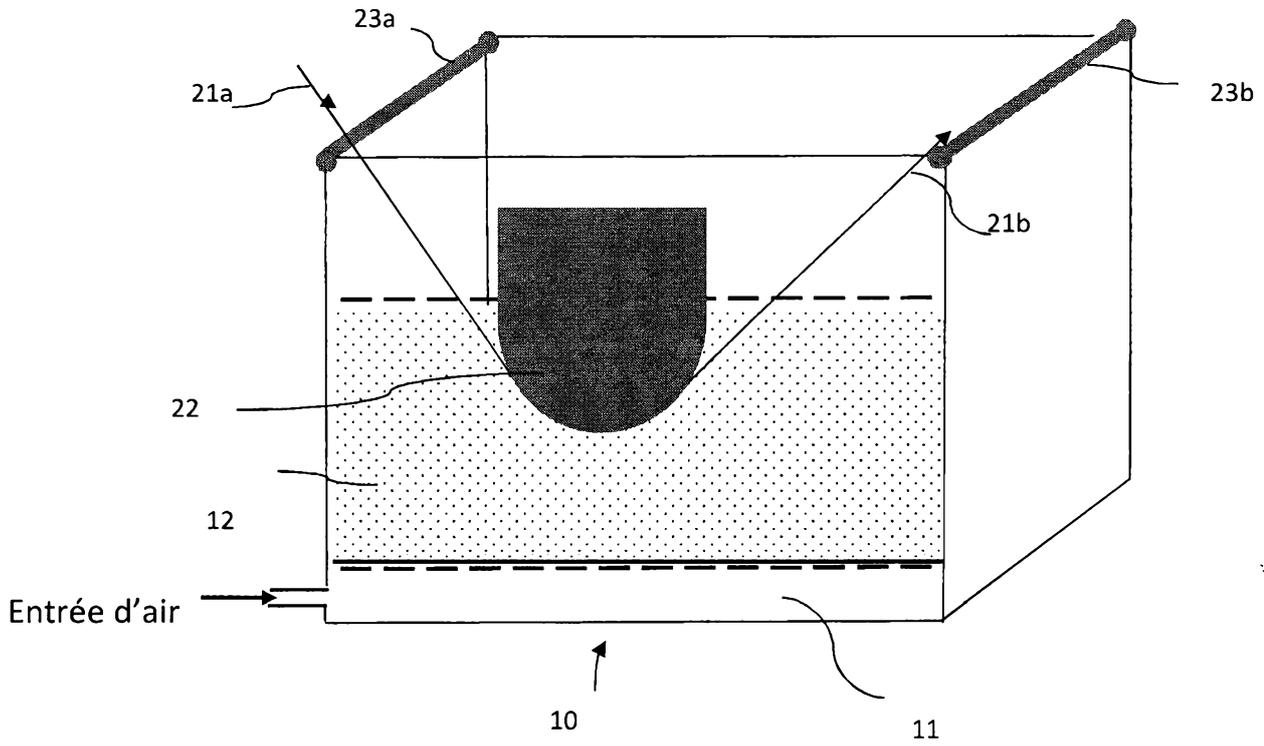


FIG.1

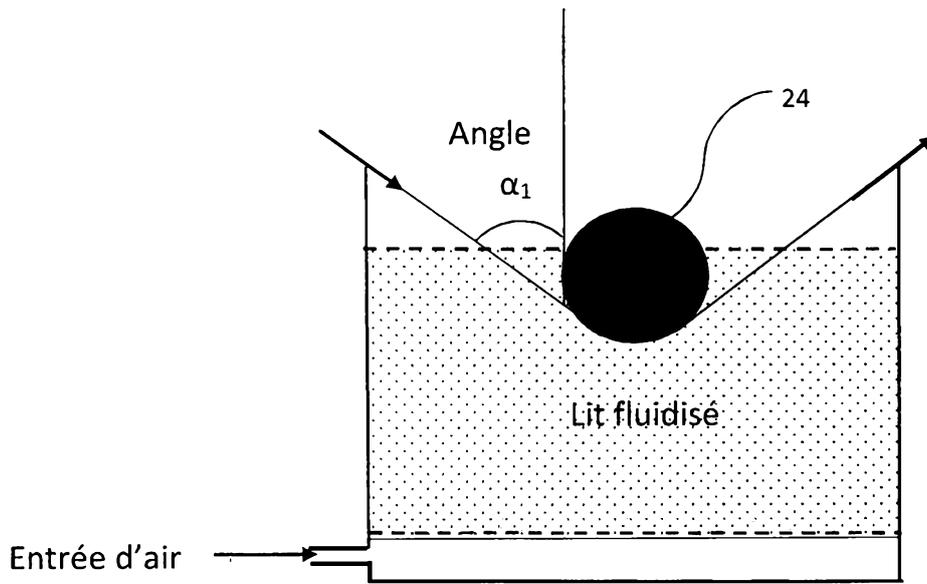


FIG.2

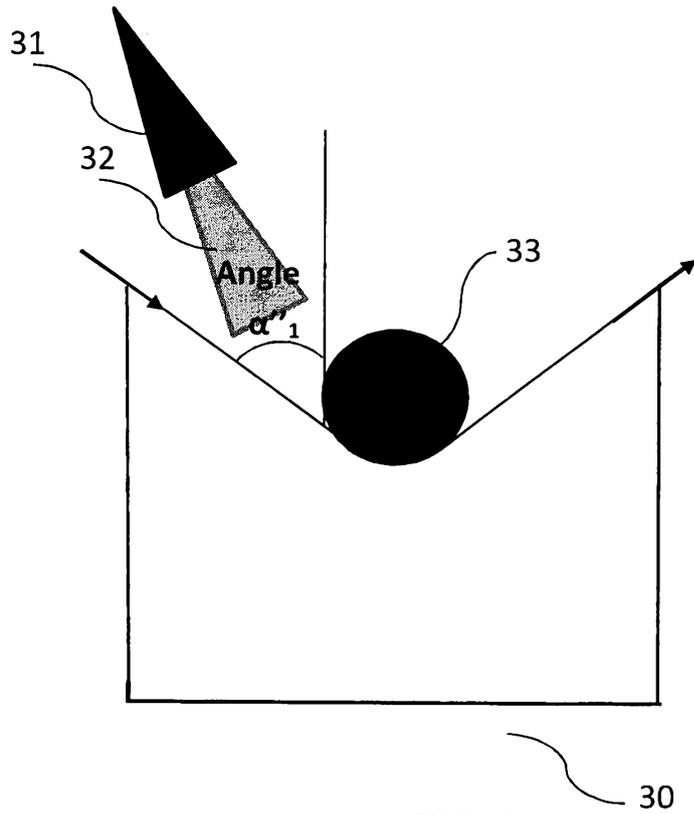


FIG.3

Lampe IR OU MICRO-ONDE
OU LASER

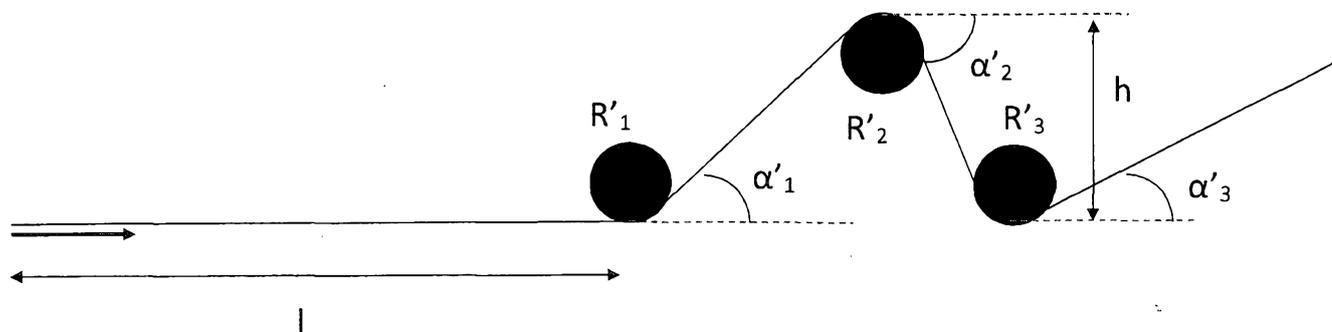


FIG.4

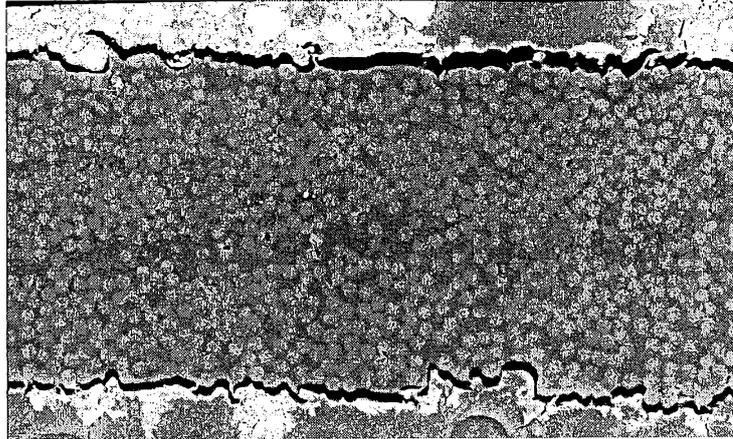


FIG.5

6 / 6

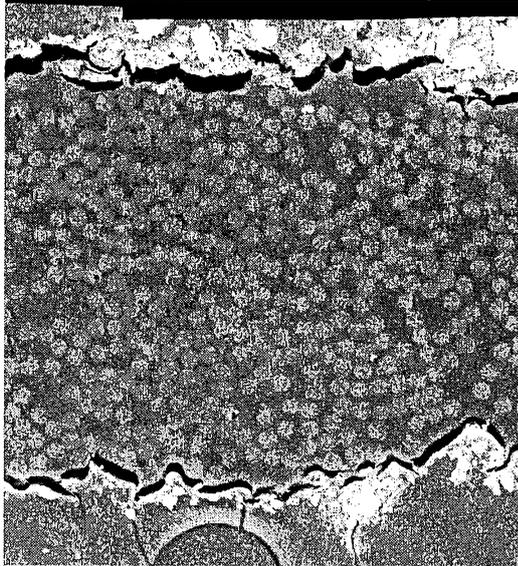


FIG.6



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 842462
FR 1755703

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 2 586 585 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 1 mai 2013 (2013-05-01)	1,4-11, 13,15, 16,18-21	B29C70/16 B29C70/38 B29C70/54
Y	* alinéas [0001], [0002], [0011], [0018], [0023] - [0025], [0033] - [0036] * * alinéas [0049], [0081], [0087], [0094] - [0100], [0104], [0123], [0130], [0131], [0172] * * exemples 4, 5 * * revendications 1, 4-10, 14-17, 29, 32, 40 *	12,14,17	B29B15/12 B32B27/04 B29K77/00 B29K307/04
X	FR 2 991 331 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 6 décembre 2013 (2013-12-06)	1,4-11, 13,15, 16,18-21	
Y	* page 1, lignes 6-17 * * page 4, lignes 8-20 * * page 5, lignes 3-23 * * page 8, ligne 25 - page 9, ligne 30 * * page 14, lignes 17-20 * * page 15, lignes 3-6 * * page 17, lignes 19-27 * * revendications 1, 2, 4, 6, 9-20, 28, 30, 32, 34, 35 *	12,14,17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	FR 2 997 089 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 avril 2014 (2014-04-25)	1-11,13	C08J
	* page 1, lignes 1-9 * * page 3, lignes 18-35 * * page 7, lignes 22-24 * * page 7, ligne 34 - page 10, ligne 23 * * page 12, lignes 4-8 * * page 12, ligne 35 - page 13, ligne 16 * * page 14, lignes 30-36 * * page 15, lignes 8-13 * * revendications 1, 7-11, 14-19, 25, 26 *		
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2018		Vandoolaeghe, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 842462
FR 1755703

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 997 036 A1 (ARKEMA FRANCE) 25 avril 2014 (2014-04-25) * page 1, lignes 1-5 * * page 3, ligne 20 - page 5, ligne 19 * * page 5, ligne 26 - page 6, ligne 33 * * page 7, lignes 13-16 * * page 7, lignes 33-35 * * page 8, lignes 8-35 * * page 10, ligne 35 - page 12, ligne 37 * * exemple 2; tableau 1 * * revendications 1, 2, 4, 7, 8, 10-17 * -----	1-11,13, 15,16, 18-21	
X	FR 2 997 035 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; LE POLE DE PLASTURGIE DE L EST [FR]) 25 avril 2014 (2014-04-25) * page 3, lignes 3-10 * * page 4, lignes 26-31 * * page 5, ligne 24 - page 6, ligne 16 * * page 7, ligne 28 - page 8, ligne 33 * * page 11, ligne 30 - page 13, ligne 15 * * revendications 1, 6-9, 13, 17 * -----	1-11,13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	FR 3 019 825 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 16 octobre 2015 (2015-10-16) * page 1, lignes 1-14 * * page 2, ligne 30 - page 3, ligne 6 * * page 3, ligne 34 - page 5, ligne 9 * * page 6, lignes 4-6 * * page 6, ligne 18 - page 9, ligne 4 * * page 11, lignes 23-25 * * page 12, ligne 25 - page 13, ligne 11 * * page 14, lignes 27-35 * * page 15, lignes 11-26 * * revendications 1, 2, 4-7, 9-13, 17, 24, 25 * * exemples 2-10 * ----- -/--	1-11,13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2018		Vandoolaeghe, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement
 national

 FA 842462
 FR 1755703

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 3 039 554 A1 (ARKEMA FRANCE) 3 février 2017 (2017-02-03) * page 1, lignes 1-18 * * page 3, ligne 30 - page 4, ligne 33 * * page 5, lignes 3-10 * * page 7, lignes 6-17 * * page 12, ligne 33 - page 13, ligne 2 * * page 14, lignes 4-24 * * revendications 1-6, 15-18 *	12,14,17	
A	WO 2015/159016 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 octobre 2015 (2015-10-22) * page 1, lignes 5-22 * * page 4, ligne 15 - page 5, ligne 10 * * page 8, ligne 1 - page 11, ligne 32 * * page 20, ligne 20 - page 22, ligne 19 * * page 25, lignes 6-8 * * page 26, lignes 11-15 * * page 27, lignes 5-15 * * page 29, lignes 4-18 * * page 29, lignes 31-33 * * page 30, lignes 1-19 * * page 32, lignes 3-4 * * revendications 1, 4-9, 23, 24, 27, 31-35 * * exemples E1-E4 *	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 3 037 962 A1 (ARKEMA FRANCE) 30 décembre 2016 (2016-12-30) * page 1, lignes 1-14 * * page 4, ligne 30 - page 6, ligne 33 * * page 9, lignes 19-25 * * page 10, lignes 9-10 * * revendications 1, 2, 9-13, 15, 19-21 *	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2018		Vandoolaeghe, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1755703 FA 842462**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-02-2018**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2586585	A1	01-05-2013	BR 112014009747 A2	18-04-2017
			CA 2852997 A1	02-05-2013
			CN 104010783 A	27-08-2014
			EP 2586585 A1	01-05-2013
			EP 3002097 A1	06-04-2016
			FR 2981653 A1	26-04-2013
			JP 5945330 B2	05-07-2016
			JP 2015501360 A	15-01-2015
			KR 20140081837 A	01-07-2014
			US 2014316063 A1	23-10-2014
			WO 2013060976 A1	02-05-2013

FR 2991331	A1	06-12-2013	CN 104520363 A	15-04-2015
			EP 2855566 A1	08-04-2015
			FR 2991331 A1	06-12-2013
			US 2015126646 A1	07-05-2015
			WO 2013178955 A1	05-12-2013

FR 2997089	A1	25-04-2014	CN 104884503 A	02-09-2015
			EP 2912096 A1	02-09-2015
			EP 3002306 A1	06-04-2016
			FR 2997089 A1	25-04-2014
			JP 2015533908 A	26-11-2015
			JP 2017160426 A	14-09-2017
			US 2015267050 A1	24-09-2015
			US 2017335107 A1	23-11-2017
			WO 2014064375 A1	01-05-2014

FR 2997036	A1	25-04-2014	EP 2911867 A1	02-09-2015
			FR 2997036 A1	25-04-2014
			US 2015258742 A1	17-09-2015
			WO 2014064377 A1	01-05-2014

FR 2997035	A1	25-04-2014	CN 104884221 A	02-09-2015
			EP 2911855 A1	02-09-2015
			FR 2997035 A1	25-04-2014
			JP 5997391 B2	28-09-2016
			JP 2015532229 A	09-11-2015
			US 2015273772 A1	01-10-2015
			WO 2014064376 A1	01-05-2014

FR 3019825	A1	16-10-2015	CN 106414608 A	15-02-2017
			EP 3131741 A1	22-02-2017
			FR 3019825 A1	16-10-2015
			JP 2017513983 A	01-06-2017
			KR 20160146812 A	21-12-2016

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1755703 FA 842462**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-02-2018**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2017037204 A1	09-02-2017
		WO 2015159015 A1	22-10-2015

FR 3039554	A1 03-02-2017	FR 3039554 A1	03-02-2017
		WO 2017017388 A1	02-02-2017

WO 2015159016	A1 22-10-2015	CN 106414555 A	15-02-2017
		EP 3131947 A1	22-02-2017
		EP 3284770 A1	21-02-2018
		FR 3019826 A1	16-10-2015
		JP 2017511420 A	20-04-2017
		KR 20160146811 A	21-12-2016
		US 2017037185 A1	09-02-2017
		WO 2015159016 A1	22-10-2015

FR 3037962	A1 30-12-2016	FR 3037962 A1	30-12-2016
		WO 2016207553 A1	29-12-2016
