

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 janvier 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2009/007617 A2

(51) Classification internationale des brevets :  
C08J 5/04 (2006.01) C08J 5/10 (2006.01)  
B29B 15/10 (2006.01) B29B 15/12 (2006.01)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/051187

(22) Date de dépôt international : 27 juin 2008 (27.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0704620 27 juin 2007 (27.06.2007) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
HOCHSTETTER, Gilles [FR/FR]; 13 rue Jacques  
Daviel, F-27300 Bernay (FR). WERTH, Michael  
[FR/FR]; 7 Allée Paul Gauguin, F-27300 Bernay (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

(74) Mandataires : Cabinet Plasseraud etc.; 52 rue de la Vic-  
toire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD FOR IMPREGNATING CONTINUOUS FIBRES WITH A COMPOSITE POLYMER MATRIX CONTAINING A THERMOPLASTIC POLYMER

(54) Titre : PROCEDE D'IMPREGNATION DE FIBRES CONTINUES PAR UNE MATRICE POLYMERIQUE COMPOSITE RENFERMANT UN POLYMERE THERMOPLASTIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the impregnation of continuous fibres, that comprises coating said fibres with a polymer matrix containing at least one thermoplastic semi-crystalline polymer having a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) lower than or equal to 130°C, and nanotubes of at least one chemical element selected from the elements of the columns IIIa, IVa and Va of the periodic table. The invention also relates to the composite fibres that can be obtained by said method, and to the use thereof.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'imprégnation de fibres continues, comprenant l'enrobage desdites fibres par une matrice polymérique comprenant au moins un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) inférieure ou égale à 130°C et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique. Elle concerne également les fibres composites susceptibles d'être obtenues selon ce procédé, ainsi que leurs utilisations.

WO 2009/007617 A2

**Procédé d'imprégnation de fibres continues par une  
matrice polymérique composite renfermant un polymère  
thermoplastique**

La présente invention concerne un procédé d'imprégnation de fibres continues, comprenant l'enrobage desdites fibres par une matrice polymérique comprenant au moins un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 130°C et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique. Elle concerne également les fibres composites susceptibles d'être obtenues selon ce procédé, ainsi que leurs utilisations.

Les matériaux composites font l'objet de recherches intensives, dans la mesure où ils présentent de nombreux avantages fonctionnels (légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes) leur permettant de se substituer au métal dans des applications très diverses.

On a ainsi recours depuis quelques années à des fibres composites pour fabriquer, notamment, diverses pièces aéronautiques ou automobiles. Ces fibres composites qui se caractérisent par de bonnes résistances thermomécanique et chimique sont constituées d'un renfort filamentaire formant armature, destiné à assurer la tenue mécanique du matériau, et d'une matrice liant et enrobant les fibres renforts, destinée à répartir les efforts (résistance à la traction, à la flexion ou à la compression), à conférer dans certains cas une protection chimique au matériau et à lui donner sa forme.

Les procédés de fabrication de pièces composites à partir de ces fibres enrobées comprennent diverses techniques telles que, par exemple, le moulage au contact, le moulage par projection, le drapage autoclavé ou le moulage basse pression.

Une technique pour réaliser des pièces creuses est celle dite de l'enroulement filamentaire, qui consiste à imprégner des fibres sèches d'une résine puis à les enrouler sur un mandrin formé d'armatures et de forme adaptée à la pièce à fabriquer. La pièce obtenue par enroulement est ensuite durcie par chauffage. Une autre technique, destinée à réaliser des plaques ou des coques, consiste à imprégner des tissus de fibres puis à les presser dans un moule afin de consolider le composite stratifié obtenu.

Des recherches ont été menées afin d'optimiser la composition de la résine d'imprégnation de façon à ce qu'elle soit suffisamment liquide pour imprégner les fibres, sans toutefois engendrer de coulures lorsque les fibres sont retirées du bain.

Il a ainsi été proposé une composition d'imprégnation renfermant une résine thermodurcissable (telle qu'une résine époxyde, par exemple le diglycidyl éther de bisphénol A, associée à un agent durcisseur) combinée à un agent régulateur de rhéologie particulier, miscible avec ladite résine, de telle manière que la composition ait un comportement newtonien à haute température (40 à 150°C). L'agent régulateur de rhéologie est de préférence un polymère à blocs comprenant au moins

un bloc compatible avec la résine, tel qu'un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle avec notamment du diméthylacrylamide, un bloc incompatible avec la résine, constitué par exemple de monomères 1,4-butadiène ou acrylate de n-butyle, et éventuellement un bloc polystyrène. En variante, l'agent régulateur de rhéologie peut comprendre deux blocs incompatibles entre eux et avec la résine, tels qu'un bloc polystyrène et un bloc polybutadiène-1,4.

Si cette solution permet effectivement de remédier aux inconvénients de l'art antérieur en raison du caractère newtonien de la composition et de sa viscosité adaptée à l'enduction à haute température, ainsi que de son caractère pseudoplastique à basse température, elle est limitée à l'obtention de composites à base de résine thermodurcissable qui n'est pas facilement thermoformable au contraire des polymères thermoplastiques, les composites obtenus présentant en outre une tenue au choc et une durée de stockage limitées.

Une autre solution mettant en oeuvre une composition d'enrobage thermoplastique consiste à enrober les fibres d'une polyétheréther cétone (PEEK), de poly(sulfure de phénylène) (PPS) ou de polyphénylsulfone (PPSU), par exemple.

L'utilisation de ces matériaux d'enrobage est parfois onéreuse du fait de leur coût. En outre, ils posent des problèmes de mise en oeuvre en raison d'impossibilité à les faire fondre au-dessous de 270°C, ce qui affecte également l'économie du procédé puisqu'ils

nécessitent une température de consolidation du composite relativement élevée nécessitant un apport n'énergie important.

Il subsiste donc le besoin de proposer un procédé d'imprégnation de fibres continues par une matrice polymérique thermoplastique, qui soit plus économique à mettre en oeuvre que les procédés connus tout en permettant l'obtention de fibres composites présentant des propriétés mécaniques adaptées notamment aux applications aéronautiques et automobiles.

La Demanderesse a découvert que ce besoin pouvait être satisfait par l'utilisation d'un polymère particulier renforcé par des nanotubes.

La présente invention a plus précisément pour objet un procédé d'imprégnation de fibres continues, comprenant l'enrobage desdites fibres par une matrice polymérique comprenant au moins un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 130°C et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique.

Elle a également pour objet les fibres composites susceptibles d'être obtenues selon ce procédé.

En préambule, il est précisé que dans l'ensemble de cette description, l'expression "compris(e) entre" doit être interprétée comme incluant les bornes citées.

Le procédé selon l'invention porte donc sur l'imprégnation de fibres continues.

Des exemples de matériaux constitutifs desdites fibres comprennent, sans limitation :

- les fibres de polymère étiré, à base notamment : de polyamide tel que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10) ou le polyamide 6.12 (PA-6.12), de copolymère bloc polyamide/polyéther (Pebax<sup>®</sup>), de polyéthylène haute densité, de polypropylène ou de polyester tel que les polyhydroxyalcanoates et les polyesters commercialisés par DU PONT sous la dénomination commerciale Hytrel<sup>®</sup> ;
- les fibres de carbone ;
- les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ;
- les fibres d'aramide (Kevlar<sup>®</sup>) ;
- les fibres de bore ;
- les fibres de silice ;
- les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre ou le sisal ; et
- leurs mélanges, tels que les mélanges de fibres de verre, carbone et aramide.

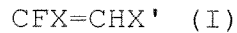
La composition d'enrobage mise en oeuvre selon la présente invention comprend au moins un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 130°C.

Un tel polymère peut notamment être choisi, sans limitation, parmi :

- les polyamides tels que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10) et le polyamide 6.12 (PA-6.12), certains de ces polymères étant notamment commercialisés par la société ARKEMA sous la dénomination Rilsan<sup>®</sup> et les préférés étant ceux de grade fluide tels que le Rilsan<sup>®</sup> AMNO TLD, ainsi que les copolymères, notamment les copolymères blocs, renfermant des monomères amides et d'autres monomères tels que le polytétraméthylène glycol (PTMG) (Pebax<sup>®</sup>) ;

- les polyamides aromatiques tels que les polyphthalamides ;

- les polymères fluorés comprenant au moins 50% molaire et de préférence constitués de monomères de formule (I) :



où X et X' désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de chlore) ou un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré), et de préférence X=F et X'=H, tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme  $\alpha$ , les copolymères de fluorure de vinylidène avec par exemple l'hexafluoropropylène (HFP), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le perfluorométhylvinyl éther (PMVE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), certains de ces polymères étant notamment commercialisés par la société ARKEMA sous la dénomination Kynar<sup>®</sup> et les préférés étant ceux de grade injection tels que les Kynar<sup>®</sup> 710 ou 720 ;

- les polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène ;
- les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) ;
- les polytéréphtalates d'éthylène ou de butylène ;
- les polymères siliconés ; et
- leurs mélanges.

Les températures de transition vitreuse de quelques polymères utilisables selon l'invention sont données dans le Tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1**

Polymère	Tg (°C)
PA-11	50
PVDF- $\alpha$	-40
Polyéthylène	-110
Pebax <sup>®</sup>	20
TPU	<110

On comprend que le polymère thermoplastique peut être fait du même matériau que celui constituant les fibres continues, auquel cas on obtient un composite dit "auto-renforcé" (ou SRP pour "self-reinforced polymer").

La matrice polymérique mise en oeuvre selon l'invention renferme, outre le polymère thermoplastique mentionné ci-dessus, des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique. Ces nanotubes peuvent être à base de carbone, de bore, de phosphore et/ou d'azote (borures, nitrures, carbures, phosphures) et par exemple constitué de nitrure de carbone, de nitrure de bore, de

carbure de bore, de phosphure de bore, de nitrure de phosphore ou de boronitrure de carbone. Les nanotubes de carbone (ci-après, NTC) sont préférés pour une utilisation dans la présente invention.

Les nanotubes utilisables selon l'invention peuvent être du type monoparoi, à double paroi ou à parois multiples. Les nanotubes à double paroi peuvent notamment être préparés comme décrit par FLAHAUT et al dans *Chem. Com.* (2003), 1442. Les nanotubes à parois multiples peuvent de leur côté être préparés comme décrit dans le document WO 03/02456.

Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 200 nm, de préférence de 0,1 à 100 nm, plus préférentiellement de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm et avantageusement une longueur de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ . Leur rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$  et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets.

Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Graphistrength® C100.

Ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés et/ou fonctionnalisés,

avant leur mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en oeuvre dans des appareils tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre système de broyage susceptible de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit pratiquée selon une technique de broyage par jet de gaz et en particulier dans un broyeur à jet d'air.

La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, provenant de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment être compris entre 1 :2 et 1 :3. L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés.

L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant de 0,5 à 15% en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10% en poids de NaOCl, par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes à l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement réalisée à une

température inférieure à 60°C et de préférence à température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation peut avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

La fonctionnalisation des nanotubes peut être réalisée par greffage de motifs réactifs tels que des monomères vinyliques à la surface des nanotubes. Le matériau constitutif des nanotubes est utilisé comme initiateur de polymérisation radicalaire après avoir été soumis à un traitement thermique à plus de 900°C, en milieu anhydre et dépourvu d'oxygène, qui est destiné à éliminer les groupes oxygénés de sa surface. Il est ainsi possible de polymériser du méthacrylate de méthyle ou du méthacrylate d'hydroxyéthyle à la surface de nanotubes de carbone en vue de faciliter notamment leur dispersion dans le PVDF ou les polyamides.

On utilise de préférence dans la présente invention des nanotubes bruts éventuellement broyés, c'est-à-dire des nanotubes qui ne sont ni oxydés ni purifiés ni fonctionnalisés et n'ont subi aucun autre traitement chimique.

Les nanotubes peuvent représenter de 0,5 à 30% et de préférence de 0,5 à 10%, et encore plus préférentiellement de 1 à 5% du poids du polymère thermoplastique.

On préfère que les nanotubes et le polymère thermoplastique soient mélangés par compoundage à l'aide

## II

de dispositifs usuels tels que des extrudeuses bi-vis ou des co-malaxeurs. Dans ce procédé, des granulés de polymère sont typiquement mélangés à l'état fondu avec les nanotubes.

En variante, les nanotubes peuvent être dispersés par tout moyen approprié dans le polymère thermoplastique se trouvant en solution dans un solvant. Dans ce cas, la dispersion peut être améliorée, selon une forme d'exécution avantageuse de la présente invention, par l'utilisation de systèmes de dispersion ou d'agents dispersants particuliers.

Ainsi, dans le cas d'une dispersion en voie solvant, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape préliminaire de dispersion des nanotubes dans le polymère thermoplastique au moyen d'ultrasons ou d'un système rotor-stator.

Un tel système de rotor-stator est notamment commercialisé par la société SILVERSON sous la dénomination commerciale Silverson<sup>®</sup> L4RT. Un autre type de système rotor-stator est commercialisé par la société IKA-WERKE sous la dénomination commerciale Ultra-Turrax<sup>®</sup>.

D'autres systèmes rotor-stator encore sont constitués des moulins colloïdaux, des turbines défloculeuses et des mélangeurs à fort cisaillement de type rotor-stator, tels que les appareils commercialisés par la société IKA-WERKE ou par la société ADMIX.

Les agents dispersants peuvent être notamment choisis parmi les plastifiants qui peuvent être eux-mêmes choisis dans le groupe constitué :

- des alkylesters de phosphates, d'acide hydroxybenzoïque (dont le groupe alkyle, de préférence linéaire, renferme de 1 à 20 atomes de carbone), d'acide laurique, d'acide azélaïque ou d'acide pélargonique,
- des phtalates, notamment de dialkyle ou d'alkyl-aryle, en particulier d'alkylbenzyle, les groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, renfermant indépendamment de 1 à 12 atomes de carbone,
- des adipates, notamment de dialkyles,
- des sébacates, notamment de dialkyles et en particulier de dioctyle, en particulier dans le cas où la matrice polymérique contient un fluoropolymère,
- des benzoates de glycols ou de glycérol,
- des éthers de dibenzyle,
- des chloroparaffines,
- du carbonate de propylène,
- des sulfonamides, en particulier dans le cas où la matrice polymérique contient un polyamide, notamment des aryl sulfonamides dont le groupe aryle est éventuellement substitué par au moins un groupe alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, telles que les benzene sulfonamides et les toluene sulfonamides, qui peuvent être N-substituées ou N,N-disubstituées par au moins un groupe alkyle, de préférence linéaire, renfermant de 1 à 20 atomes de carbone,
- des glycols, et
- de leurs mélanges.

En variante, l'agent dispersant peut être un copolymère comprenant au moins un monomère hydrophile

anionique et au moins un monomère incluant au moins un cycle aromatique, tels que les copolymères décrits dans le document FR-2 766 106, le rapport en poids de l'agent dispersant aux nanotubes allant de préférence de 0,6:1 à 1,9:1.

Dans une autre forme d'exécution, l'agent dispersant peut être un homo- ou un copolymère de vinylpyrrolidone, le rapport en poids des nanotubes à l'agent dispersant allant dans ce cas de préférence de 0,1 à moins de 2.

Dans une autre forme d'exécution encore, la dispersion des nanotubes dans la matrice polymérique peut être améliorée en mettant ceux-ci en contact avec au moins un composé A qui peut être choisi parmi différents polymères, monomères, plastifiants, émulsionnants, agents de couplage et/ou acides carboxyliques, les deux composants (nanotubes et composé A) étant mélangés à l'état solide ou le mélange se présentant sous forme pulvérulente, éventuellement après élimination d'un ou plusieurs solvants.

La matrice polymérique utilisée selon l'invention peut par ailleurs contenir au moins un adjuvant choisi parmi les plastifiants, les stabilisants anti-oxygène, les stabilisants à la lumière, les colorants, les agents anti-choc, les agents antistatiques, les agents ignifugeants, les lubrifiants, et leurs mélanges.

De préférence, le rapport volumique des fibres continues à la matrice polymérique (incluant le polymère thermoplastique et les nanotubes) est supérieur ou égal à 50% et de préférence supérieur ou égal à 60%.

L'enrobage des fibres par la matrice polymérique peut se faire suivant différentes techniques, en fonction notamment de la forme physique de la matrice (pulvérulente ou plus ou moins liquide) et des fibres. Les fibres peuvent être utilisées telles quelles, sous forme fils unidirectionnels, ou après une étape de tissage, sous forme de tissu constitué d'un réseau bidirectionnel de fibres. L'enrobage des fibres est de préférence réalisé suivant un procédé d'imprégnation en lit fluidisé, dans lequel la matrice polymérique se trouve à l'état de poudre. Dans une variante moins préférée, l'enrobage des fibres peut se faire par passage dans un bain d'imprégnation contenant la matrice polymérique à l'état fondu. La matrice polymérique se solidifie alors autour des fibres pour former un produit semi-fini constitué d'un ruban de fibres pré-imprégné susceptible d'être ensuite bobiné ou d'un tissu de fibres pré-imprégné.

Ces semi-produits sont ensuite utilisés dans la fabrication de la pièce composite recherchée. Différents tissus de fibres pré-imprégnés, de composition identique ou différente, peuvent être empilés pour former une plaque ou un matériau stratifié, ou en variante soumis à un procédé de thermoformage. Les rubans de fibres peuvent être utilisés dans un procédé d'enroulement filamentaire permettant l'obtention de pièces creuses de forme quasi-illimitée. Dans ce dernier procédé, les fibres sont enroulées sur un mandrin ayant la forme de la pièce à fabriquer. Dans tous les cas, la fabrication de la pièce finie comprend une étape de consolidation de la matrice polymérique, qui est par exemple fondue localement pour

créer des zones de fixation des fibres entre elles et solidariser les rubans de fibres dans le procédé d'enroulement filamentaire.

En variante encore, il est possible de préparer un film à partir de la matrice polymérique, notamment au moyen d'un procédé d'extrusion ou de calandrage, ledit film ayant par exemple une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ , puis de le placer entre deux mats de fibres, l'ensemble étant alors pressé à chaud pour permettre l'imprégnation des fibres et la fabrication du composite.

Les fibres composites obtenues comme décrit précédemment trouvent un intérêt dans diverses applications, en raison de leur module élevé (typiquement supérieur à 50 GPa) et de leur grande résistance, se traduisant par une contrainte à la rupture en traction supérieure à 200 MPa à 23°C.

La présente invention a plus précisément pour objet l'utilisation des fibres composites précitées pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ; d'armures de flexible off-shore ; d'éléments de carrosserie automobile, de châssis moteur ou de pièces support pour l'automobile ; ou encore d'éléments de charpentes dans le domaine du bâtiment ou des ponts et chaussées.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

#### **EXEMPLES**

**Exemple 1 : Procédé de fabrication de plaques composites stratifiées utilisant des fibres de carbone enduites de PA-11/NTC.**

On fabrique des nanotubes de carbone (NTC) composites en ajoutant d'abord 21 g de nanotubes de carbone (Graphistrength® C100) à 800 g de chlorure de méthylène, puis en effectuant un passage aux ultrasons à l'aide d'une unité Sonics & Materials VC-505 réglée à une amplitude de 50% pendant environ 4 heures, sous agitation continue à l'aide d'un barreau magnétique. On introduit alors 64 g de téréphtalate de butylène cyclique (CBT). Le mélange est passé au broyeur à rouleaux pendant environ 3 jours, puis coulé sur une feuille d'aluminium et le solvant est évaporé. La poudre résultante contient environ 25% en poids de NTC.

Ces nanotubes composites sont ensuite ajoutés à du polyamide-11 (Rilsan® BMNO PCG), dans une proportion de NTC:CBT:PA11 de 5:15:80, par mélange à l'état fondu sur une extrudeuse midi-DSM, les paramètres d'extrusion étant les suivants : température : 210°C ; vitesse : 75 tours/min ; durée : 10 minutes. On obtient alors une matrice composite que l'on utilise pour enrober dans un lit fluidisé, des tissus de fibres continues de carbone avant de transférer les tissus de fibre pré-imprégnée, via un système de guidage, vers une presse adaptée à la fabrication d'une plaque composite stratifiée. Leur mise sous presse à chaud (température d'environ 180-190°C) des tissus pré-imprégnés permet la consolidation du composite.

**Exemple 2 : Procédé de fabrication de plaques composites stratifiées utilisant des fibres de carbone enduites de PA-12/NTC.**

On fabrique des nanotubes de carbone (NTC) composites en ajoutant d'abord 21 g de nanotubes de carbone (Graphistrength® C100) à 800 g de chlorure de méthylène, puis en effectuant un passage aux ultrasons à l'aide d'une unité Sonics & Materials VC-505 réglée à une amplitude de 50% pendant environ 4 heures, sous agitation continue à l'aide d'un barreau magnétique. On introduit alors 64 g de téréphtalate de butylène cyclique (CBT). Le mélange est passé au broyeur à rouleaux pendant environ 3 jours, puis coulé sur une feuille d'aluminium et le solvant est évaporé. La poudre résultante contient environ 25% en poids de NTC.

Ces nanotubes composites sont ensuite ajoutés à du polyamide-11 (Rilsan® BMNO PCG), dans une proportion de NTC:CBT:PA12 de 5:15:80, par mélange à l'état fondu sur une extrudeuse midi-DSM, les paramètres d'extrusion étant les suivants : température : 210°C ; vitesse : 75 tours/min ; durée : 10 minutes. On obtient alors une matrice composite que l'on utilise pour enrober dans un lit fluidisé, des tissus de fibres continues de carbone avant de transférer les tissus de fibre pré-imprégnée, via un système de guidage, vers une presse adaptée à la fabrication d'une plaque composite stratifiée. Leur mise sous presse à chaud (température d'environ 180-190°C) des tissus pré-imprégnés permet la consolidation du composite.

**Exemple 3 : Procédé de fabrication de plaques composites stratifiées utilisant des fibres de carbone enduites de Pebax®/NTC.**

On fabrique des nanotubes de carbone (NTC) composites en ajoutant d'abord 21 g de nanotubes de carbone

(Graphistrength<sup>®</sup> C100) à 800 g de chlorure de méthylène, puis en effectuant un passage aux ultrasons à l'aide d'une unité Sonics & Materials VC-505 réglée à une amplitude de 50% pendant environ 4 heures, sous agitation continue à l'aide d'un barreau magnétique. On introduit alors 64 g de téréphtalate de butylène cyclique (CBT). Le mélange est passé au broyeur à rouleaux pendant environ 3 jours, puis coulé sur une feuille d'aluminium et le solvant est évaporé. La poudre résultante contient environ 25% en poids de NTC.

Ces nanotubes composites sont ensuite ajoutés à du polyamide-11 (Rilsan<sup>®</sup> BMNO PCG), dans une proportion de NTC:CBT: Pebax<sup>®</sup> de 5:15:80, par mélange à l'état fondu sur une extrudeuse midi-DSM, les paramètres d'extrusion étant les suivants : température : 210°C ; vitesse : 75 tours/min ; durée : 10 minutes. On obtient alors une matrice composite que l'on utilise pour enrober dans un lit fluidisé, des tissus de fibres continues de carbone avant de transférer les tissus de fibre pré-imprégnée, via un système de guidage, vers une presse adaptée à la fabrication d'une plaque composite stratifiée. Leur mise sous presse à chaud (température d'environ 180-190°C) des tissus pré-imprégnés permet la consolidation du composite.

### REVENDICATIONS

1. Procédé d'imprégnation de fibres continues, comprenant l'enrobage desdites fibres par une matrice polymérique comprenant au moins un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 130°C et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites fibres continues sont choisies parmi :

- les fibres de polymère étiré, à base notamment : de polyamide tel que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10) ou le polyamide 6.12 (PA-6.12), de polyéthylène haute densité de polypropylène ou de polyester ;
- les fibres de carbone ;
- les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ;
- les fibres d'aramide ;
- les fibres de bore ;
- les fibres de silice ;
- les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre ou le sisal ; et
- leurs mélanges.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi :

- les polyamides tels que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10) et le polyamide 6.12 (PA-6.12), ainsi que les copolymères, notamment les copolymères blocs, renfermant des monomères amides et d'autres monomères tels que le polytétraméthylène glycol (PTMG) ;

- les polyamides aromatiques tels que les polyphthalamides ;

- les polymères fluorés comprenant au moins 50% molaire et de préférence constitués de monomères de formule (I) :



où X et X' désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de chlore) ou un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré), et de préférence X=F et X'=H, tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme  $\alpha$ , les copolymères de fluorure de vinylidène avec par exemple l'hexafluoropropylène (HFP), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le perfluorométhylvinyl éther (PMVE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ;

- les polyoléfinés telles que le polyéthylène et le polypropylène ;

- les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) ;

- les polytéréphtalates d'éthylène ou de butylène ;

- les polymères siliconés ; et

- leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les nanotubes sont constitués de nitrure de carbone, de nitrure de bore, de carbure de bore, de phosphore de bore, de nitrure de phosphore ou de boronitrure de carbone.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les nanotubes sont des nanotubes de carbone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les nanotubes représentent de 0,5 à 30% et de préférence de 0,5 à 10% du poids du polymère thermoplastique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport volumique des fibres continues à la matrice polymérique est supérieur ou égal à 50% et de préférence supérieur ou égal à 60%.

8. Fibres composites susceptibles d'être obtenues suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Utilisation des fibres composites selon la revendication 8 pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ; d'armures de flexible off-shore ; d'éléments de carrosserie automobile, de châssis moteur ou de pièces support pour l'automobile ; ou d'éléments de charpentes dans le domaine du bâtiment ou des ponts et chaussées.