

(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
25 juin 2020 (25.06.2020)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/126997 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29B 15/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/085283

(22) Date de dépôt international :

16 décembre 2019 (16.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

18306722.2 18 décembre 2018 (18.12.2018) EP

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **HOCHSTETTER, Gilles** ; COLOMBES (ARKEMA FRANCE) - SIEGE, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR). **SAVART, Thibaut** ; LACQ GRL (ARKEMA) - CENTRE DE R&D, RD 817, BP 34, 64170 LACQ (FR). **BABEAU, Arthur, Pierre** ; LACQ GRL (ARKEMA) - CENTRE DE R&D, RD

817, BP 34, 64170 LACQ (FR). **SALINIER, Axel** ; LACQ GRL (ARKEMA) - CENTRE DE R&D, RD 817, BP 34, 64170 LACQ (FR).

(74) Mandataire : **CHAHINE, Audrey** et al. ; ARKEMA FRANCE, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A FIBROUS MATERIAL PRE-IMPREGNATED WITH THERMOPLASTIC POLYMER IN A FLUIDISED BED

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU FIBREUX PRE-IMPREGNE DE POLYMER THERMOPLASTIQUE EN LIT FLUIDISE

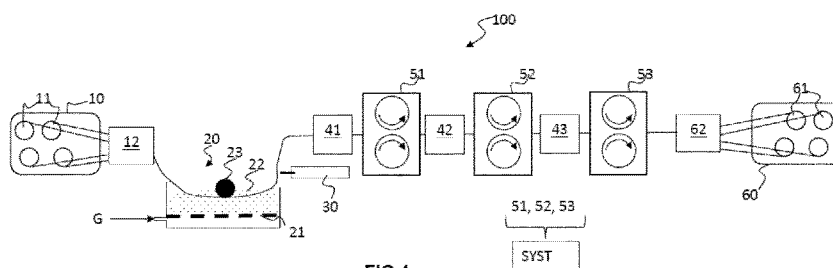


FIG.1

Figure 1

(57) Abstract: A method for manufacturing a fibrous material composed of continuous fibres and a thermoplastic polymer matrix, said fibrous material being made of a unidirectional tape, said method comprising a step of pre-impregnating said fibrous material in mesh form (81a) with said matrix in powder form, said pre-impregnation taking place in a fluidised bed (22) comprising a smooth roll component (82), said mesh comprising up to 2.5% by weight of sizing and being in contact with the surface of said roll component (82), and the proportion of said matrix being controlled by control of the dwell time of said fibrous material in the powder and by constant control of the tension of said mesh (81a) when it enters the fluidised bed.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un matériau fibreux en fibres continues et une matrice polymère thermoplastique, ledit matériau fibreux étant réalisé en un ruban unidirectionnel, ledit procédé comprenant une étape de pré-impregnation dudit matériau fibreux sous forme d'une mèche (81a) par ladite matrice sous forme de poudre, ladite pré-impregnation étant effectuée dans un lit fluidisé (22) comprenant une pièce d'embarrage lisse (82), ladite mèche comprenant jusqu'à 2.5% en poids d'ensimage et étant en contact avec la surface de ladite pièce d'embarrage (82), et le contrôle du taux de ladite matrice étant effectué par contrôle du temps de séjour dudit matériau fibreux dans la poudre et par contrôle constant de la tension de ladite mèche (81a) lorsqu'elle pénètre dans le lit fluidisé.

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

Publiée:

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

PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU FIBREUX PRE-IMPREGNE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE EN LIT FLUIDISE

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-
5 imprégné de polymère thermoplastique en lit fluidisé.

Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un
matériau fibreux pré-imprégné comprenant une étape de pré-imprégnation d'un
matériau fibreux non ensimé, dé-ensimé ou ensimé, pour la préparation d'un
matériau fibreux imprégné, notamment à cœur, de porosité réduite et contrôlée, en
10 vue de l'obtention de rubans (ou tapes) de matériau fibreux imprégné, de dimensions
calibrées, directement utilisables pour la fabrication de pièces composites
tridimensionnelles.

Dans la présente description, on entend par « matériau fibreux » un assemblage de
fibres de renfort. Avant sa pré-imprégnation et sa mise en forme, il se présente sous
15 forme de mèches. Après sa mise en forme et l'imprégnation, notamment à cœur des
mèches de fibres, il se présente sous forme de rubans (ou tapes), de bandes, ou de
nappes. Lorsque les fibres de renfort sont continues, leur assemblage constitue un
tissu ou un non tissé (NCF). Lorsque les fibres sont courtes, leur assemblage
constitue un feutre ou un mat de fibre.

20 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 « 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.

25 De tels matériaux fibreux pré-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
30 électrostatiques. Ils possèdent donc des propriétés compatibles avec la fabrication
de pièces notamment dans les domaines de la mécanique, de l'aéronautique civile
ou militaire, et 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, de l'armée et de
l'armement, des sports et loisirs, et de l'électronique.

Cependant, l'utilisation de fibres non ensimées est une nécessité pour l'aéronautique et l'offshore. En effet, en particulier pour fabriquer des pièces structurales et/ou soumises à des environnements chimiques/thermiques extrêmes, il est nécessaire que non seulement le polymère utilisé soit capable de résister aux contraintes de la pièce ; mais il est aussi nécessaire que l'interface fibre/matrice soit la meilleure possible pour une meilleure résistance du composite, aussi bien en transmission d'efforts mécaniques de la résine vers les fibres que de résistance chimique par exemple. Les forces de ces liens entre la matrice et les fibres sont dictées par la qualité d'imprégnation du matériau (porosité limitée) et par la nature des liens physico-chimiques voire mécaniques entre la fibre et la matrice polymère.

Dans le but d'améliorer les liens physico-chimiques entre polymère et fibres, les fabricants de fibres utilisent des ensimages dont la composition et le taux peuvent varier. Or, étant généralement de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) et très souvent formulés pour l'imprégnation des fibres par des polymères à bas point de fusion ou thermodurcissables à bas point de Tg, les ensimages sont souvent dégradés par les procédés d'imprégnation, notamment pendant les étapes de pré-imprégnation (voie fondue, passage en solution solvantée etc...) et/ou pendant les étapes de fusion de la matrice thermoplastique, notamment lorsqu'elle présente un haut point de fusion (pour un semi-cristalin ou une haute Tg (pour un amorphe ou un thermodurcissable). En outre, la compatibilité chimique entre le polymère de la matrice et l'ensimage n'est pas toujours optimale ; la force d'accroche résultante pouvant être modifiée en positif comme en négatif en comparaison de celle observée avec une fibre non ensimée.

Néanmoins, l'ensimage dans certains cas est indispensable ou incontournable. Une fibre non ensimée est difficilement manipulable. En effet, l'ensimage joue non seulement le rôle de promoteur d'adhésion de la matrice sur la fibre ; mais il sert aussi de protecteur et de liant des fibrilles de carbone ou de verre par exemple afin de la manipuler sans les rompre. Aussi, dans des étapes de tissage, tricotage, tressage, ou d'épanouissement mécanique, l'ensimage préserve l'intégrité de la fibre vis-à-vis du procédé de transformation.

Il apporte aussi une certaine cohérence à la mèche de fibre permettant de la manipuler de manière équilibrée c'est-à-dire sans appliquer des efforts plus conséquents sur certaines fibrilles que sur d'autres.

Enfin, il apporte de la drapabilité dans le cas de fabrication de pièces composites en procédé d'infusion de résine, de RTM (light) etc... Il permet ainsi de placer et de maintenir en forme des tissus ou des mèches de fibres dans un moule en forme, opération préalable à la réalisation de pièces composites selon ces procédés.

- 5 Cela pose donc un certain nombre de difficultés pour la fabrication de bandes au moyen d'un procédé de pré-imprégnation par une poudre (ou un mélange de poudres) sèche(s), en particulier dans le cas où chaque mèche est pré-imprégnée de poudre séparément des autres. Dans la plupart des cas, la ou les mèches sont guidées par des pièces d'embarrages (généralement sous forme de rouleaux) placés
- 10 dans une cuve contenant soit le lit fluidisé, soit une dispersion aqueuse.

Ainsi la demande internationale WO2018115736 décrit-elle un procédé de pré-imprégnation d'un matériau fibreux en lit fluidisé dont le taux de poudre dépend du temps de séjour dans le lit fluide et la tension sur la ou les mèches est contrôlée à l'aide d'un cantre présent avant la cuve comprenant le lit fluidisé.

- 15 L'utilisation d'au moins un embarrage (en particulier un rouleau cylindrique de forme convexe, concave ou cylindrique) dans le lit fluidisé permet d'améliorer la pré-imprégnation par rapport aux procédés de l'art antérieur et le matériau fibreux utilisé peut être ensimé ou non ensimé.

Il n'est nullement précisé dans cette demande si les rouleaux utilisés sont lisses ou gorgés (ou crantés).

20

L'article de Gibson A. et al. (composites manufacturing, Vol. 3, N°4 (1992)) décrit une étape de pré-imprégnation en lit fluidisé d'un matériau fibreux par un polymère thermoplastique comprenant des rouleaux lisses dans le lit fluidisé avec contrôle du taux de fibre au moyen d'un système vibrant placé en sortie de cuve.

- 25 Néanmoins, lorsque ces rouleaux sont lisses, le fait que les fibres soient non ensimées conduit à un épanouissement de la mèche de fibres très important et surtout très fluctuant, ce qui impacte directement le taux de poudre emporté par la ou les mèches de fibres et rend ce taux variable et incontrôlé.

Dans des conditions de faible tension, que les fibres soit ensimées ou non, le contrôle

30 du temps de séjour ne suffit plus pour contrôler le taux de poudre et la trop faible tension provoque une torsion et/ou un enroulement des mèches (twist).

Cependant, dans le cas des fibres non ensimées, une tension trop importante des fibres provoque l'endommagement de ces dernières au contact des rouleaux et produisent beaucoup de fibrilles coupées (fuzz en anglais) qui polluent le lit fluidisé

et perturbent la qualité de la fluidisation et donc la qualité de pré-imprégnation du tape.

Il est par conséquent nécessaire de pouvoir contrôler le taux de poudre avec des fibres ensimées ou non et ce de manière continue dans le temps sans les

5 endommager.

L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins une matrice polymère thermoplastique, comprenant une étape de pré-imprégnation, en

10 particulier homogène, dudit matériau fibreux se présentant sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches parallèles par au moins une matrice polymère thermoplastique se présentant sous forme de poudre, ladite étape de pré-imprégnation étant effectuée sur un matériau fibreux ensimé ou non dans une cuve comprenant un lit fluidisé muni de rouleaux cylindriques lisses et par contrôle

15 constant de la tension.

L'invention se rapporte également à un ruban unidirectionnel de matériau fibreux imprégné, en particulier ruban enroulé sur bobine, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé tel que défini ci-dessus.

L'invention porte en outre sur une utilisation du ruban tel que défini ci-dessus dans la

20 fabrication de pièces en trois dimensions. 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 civile ou militaire, nautique, ferroviaire ; des énergies renouvelables, en particulier éolienne, hydrolienne, les dispositifs de stockage d'énergie, les panneaux solaires ; des

25 panneaux de protection thermique ; des sports et loisirs, de la santé et du médical, de la sécurité et de l'électronique.

L'invention concerne également 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.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné

30 comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins une matrice polymère thermoplastique, caractérisé en ce que ledit matériau fibreux pré-imprégné est réalisé en un ruban unique unidirectionnel ou en une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels et en ce que ledit procédé comprend une étape de pré-imprégnation,

en particulier homogène, dudit matériau fibreux se présentant sous forme d'une mèche (81a) ou de plusieurs mèches parallèles par ladite au moins une matrice polymère thermoplastique se présentant sous forme de poudre, ladite étape de pré-imprégnation étant effectuée par voie sèche dans une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) comprenant au moins une pièce d'embarrage lisse (82), et ladite mèche ou lesdites mèches comprenant jusqu'à 2,5% en poids d'ensimage, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches étant en contact avec une partie ou la totalité de la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage lisse (82), et le contrôle du taux de ladite au moins une matrice polymère thermoplastique dans ledit matériau fibreux étant effectué par contrôle du temps de séjour dudit matériau fibreux dans la poudre et par contrôle constant de la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé, ledit lit fluidisé étant dépourvu de pièce d'embarrage gorgé.

Avantageusement, le procédé de l'invention est à l'exclusion de tout procédé électrostatique en charge volontaire.

Selon une première possibilité, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches comprend(comprennent) moins de 0,1% en poids d'ensimage, en particulier ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) non ensimées.

Le terme « ensimage » désigne les traitements de surface appliqués aux matériaux fibreux lors de leur fabrication. Il peut aussi désigner un prétraitement fugace en préambule de l'étape de pré-imprégnation, qu'il soit fait directement en ligne avec l'imprégnation ou non. Il peut aussi désigner un prétraitement fugace en préambule de l'étape de pré-imprégnation, qu'il soit fait directement en ligne avec l'imprégnation ou non.

Ils sont généralement de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) et très souvent formulés pour la pré-imprégnation des fibres de renfort de polymères à bas point de fusion T_f ou thermodurcissables à bas point de T_g .

Ces ensimages sont également utiles pour protéger les fibres sèches d'un endommagement lors d'un contact avec un système de guidage.

Ledit matériau fibreux peut donc comprendre jusqu'à 0,1% en poids d'un matériau de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) dénommé ensimage.

Dans le cas d'un prétraitement fugace réalisé par l'imprégnateur par exemple en préambule de l'étape la pré-imprégnation des fibres de renfort, l'ensimage peut être un liquide organique comme de l'eau, un alcool à bas ou haut poids moléculaire (éthanol, méthanol, isopropanol par exemple), une cétone (acétone etc...) qui jouera le rôle d'ensimage fugace ; c'est-à-dire qu'il sera présent un court laps de temps en contact avec la fibre pour permettre sa manipulation à l'état « sec » (i.e. avant la pré-imprégnation) et qu'il sera ensuite extrait du matériau composite pour ne pas perturber les caractéristiques finales du composite.

Avantageusement, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) non ensimées.

Cela signifie que ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) soit substantiellement dépourvue(s) d'ensimage parce que le matériau fibreux a été au préalable dé-ensimé ou soit dépourvue(s) d'ensimage parce que le matériau fibreux d'origine est non ensimé.

Pour le dé-ensimage, plusieurs solutions existent:

- chauffage en milieu chargé en humidité car généralement les ensimages sont déposés en solution base aqueuse lors de la fabrication des fibres car généralement c'est un traitement préalable des bobines, sinon il est nécessaire de mettre en ligne avec le procédé de pré-imprégnation :

- une dégradation thermique

- un plongeon dans un solvant de l'ensimage (eau ou autre solvant organique)

Avantageusement, dans cette première possibilité, la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est supérieure à 1000g.

Avantageusement, ladite tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est comprise de plus de 1000 à 1500g, en particulier de plus de 1000 à 1200g.

Selon une seconde possibilité, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) ensimée(s) et comprend(comprennent) de 0,1% jusqu'à 2,5% en poids d'ensimage.

Avantageusement, dans cette seconde possibilité, la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est jusqu'à 1000g.

Avantageusement, ladite tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est comprise de 100 à 1000g, en particulier de 500 à 1000g.

Avantageusement, dans cette deuxième possibilité, ladite étape de pré-imprégnation est effectuée avec épanouissement simultané de ladite mèche (81a) ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie dudit lit fluidisé (22).

Avantageusement, quelle que soit les possibilités une ou deux, le diamètre moyen D50 en volume des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris de 30 à 300 μm , notamment de 50 à 200 μm , plus particulièrement de 70 à 200 μm . 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.

Les Inventeurs ont trouvé de manière inattendue que lorsque l'étape de pré-imprégnation nécessitait la présence d'un ou plusieurs embarrages lisses, en particulier un(des) rouleau(x) lisses dans le lit fluidisé, en fonction de l'ensimage ou non du matériau fibreux, le contrôle du temps de séjour dans la poudre n'était plus suffisant pour pré-imprégner le matériau fibreux par la matrice polymère thermoplastique, en particulier de manière homogène avec un taux de poudre (résine) bien contrôlé et que le contrôle du taux de poudre nécessitait un contrôle simultané de la tension dudit matériau fibreux à l'entrée du lit fluidisé avec notamment une forte tension, c'est-à-dire une tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé supérieure à 1000g lorsque les mèches sont non ensimées ou faiblement ensimées, ou une tension faible, c'est-à-dire une tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé inférieure ou égale à 1000g lorsque les mèches sont ensimées ou faiblement ensimées.

Il existe une tension critique dénommée T_c qui conduit à l'endommagement des fibres (fuzz) et une tension T_c' au-delà de laquelle la pré-imprégnation devient impossible car la tension bloque alors l'épanouissement de la mèche dans le lit fluidisé. Généralement, dans le cas des fibres non ensimées, T_c est $< T_c'$.

Il existe également une $T_{\min}$ qui est la tension en dessous de laquelle les twists apparaissent.

Avantageusement, lorsque les mèches sont ensimées, la tension T de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est inférieure à T_c .

Avantageusement, lorsque les mèches sont ensimées, la tension T de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est supérieure à $T_{\min}$.

Avantageusement, lorsque les mèches sont ensimées, la tension T de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est inférieure à T_c et supérieure à T_{min} .

Avantageusement, lorsque les mèches sont non ensimées, la tension T de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est supérieure à T_c .

Dans toute la description, le matériau fibreux après passage dans le lit fluidisé est dénommé matériau fibreux pré-imprégné et après chauffage et/ou calandrage, il est dénommé matériau fibreux imprégné.

Les mesures du taux de fibre et de la porosité sont effectuées sur le matériau fibreux imprégné, et donc après chauffage et/ou calandrage.

Le terme « homogène » signifie que la pré-imprégnation est uniforme et qu'il n'existe pas de fibres sèches en surface du matériau fibreux pré-imprégné.

Matrice polymère

On entend par thermoplastique, ou polymère 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.

Concernant le polymère de constitution de la matrice de pré-imprégnation du matériau fibreux, c'est avantageusement un polymère thermoplastique ou un mélange de polymères thermoplastiques. Ce polymère ou mélange de polymères thermoplastiques est broyé sous forme de poudre, afin de pouvoir l'utiliser dans un dispositif tel qu'une cuve, notamment en lit fluidisé.

Le dispositif sous forme de cuve, notamment en lit fluidisé peut être ouvert ou fermé. De manière facultative, le polymère thermoplastique ou mélange de polymères 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 d'améliorer la lubrification de la matrice polymère lorsqu'elle est chauffée.

- 5 Optionnellement, ledit polymère 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 allongeur de chaîne et un colorant ou un mélange de ceux-ci.
- 10 Selon une autre variante, le polymère thermoplastique ou mélange de polymères thermoplastiques peut en outre comprendre des polymères à cristaux liquides ou du poly(butylène téréphtalate) cyclisé, ou des mélanges en contenant, comme la résine CBT100 commercialisée par la société CYCLICS CORPORATION. Ces composés permettent notamment de fluidifier la matrice polymère à l'état fondu, pour une
- 15 meilleure pénétration au cœur des fibres. Selon la nature du polymère, ou mélange de polymères thermoplastiques, utilisé pour réaliser la matrice de pré-imprégnation, notamment sa température de fusion, on choisira l'un ou l'autre de ces composés. Les polymères thermoplastiques entrant dans la constitution de la matrice de pré-imprégnation du matériau fibreux, peuvent être choisis parmi :
- 20 - les polymères et copolymères de la famille des polyamides (PA) aliphatiques, cycloaliphatiques ou des PA semi-aromatiques (encore dénommés polyphthalamides (PPA)),
- les polyurées, en particulier aromatiques,
- les polymères et copolymères de la famille des acryliques comme les polyacrylates,
- 25 et plus particulièrement le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou ses dérivés
- les polymères et copolymères de la famille des polyaryléther cétones (PAEK) comme le poly(éther éther cétone) (PEEK), ou les polyaryléther cétones cétones (PAEKK) comme le poly(éther cétone cétone) (PEKK) ou leurs dérivés,
- les polyéther-imides (PEI) aromatiques,
- 30 - les polyarylsulfures, en particulier les polyphénylène sulfures (PPS),
- les polyarylsulfones, en particulier les polyphénylène sulfones (PPSU),
- les polyoléfines, en particulier le polypropylène (PP);
- l'acide polylactique (PLA),
- l'alcool polyvinylique (PVA),

- les polymères fluorés, en particulier le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), et leurs mélanges.

Avantageusement, lorsque ledit polymère thermoplastique est en mélange, il est additionné sous forme de poudre obtenue au préalable par « dry blend » ou

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

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

Avantageusement, le mélange PEKK/PEI est compris de 90-10% à 60-40% en poids, en particulier de 90-10% à 70-30% en poids.

Le polymère thermoplastique peut correspondre au polymère final non réactif qui imprégnera le matériau fibreux ou à un prépolymère réactif, qui imprégnera également le matériau fibreux, mais est susceptible de réagir sur lui-même ou avec un autre prépolymère, en fonction des fins de chaîne portées par ledit prépolymère, après pré-imprégnation, ou encore avec un allongeur de chaîne et notamment lors d'un chauffage au niveau des emballages dans le four et/ou lors de la mise en œuvre de la tôle dans le procédé final de fabrication de la pièce composite.

Selon une première possibilité, ledit prépolymère peut comprendre ou être constituée de, 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, plus particulièrement avec X' et Y' étant amine et carboxy ou carboxy et amine respectivement. Selon une deuxième possibilité, ledit prépolymère peut comprendre ou être constituée de, 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.

Selon une troisième possibilité, ledit prépolymère peut comprendre ou être constituée de, au moins un prépolymère dudit polymère polyamide thermoplastique, porteur de

n fonctions réactives terminales X, choisies parmi : -NH₂, -CO₂H et -OH, de préférence NH₂ et -CO₂H avec n étant 1 à 3, de préférence de 1 à 2, plus préférentiellement 1 ou 2, plus particulièrement 2 et au moins un allongeur de chaîne Y-A'-Y, avec A' étant un biradical hydrocarboné, de structure non polymère, 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.

La masse moléculaire moyenne en nombre Mn dudit polymère final de la matrice thermoplastique est de préférence dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000. Ces valeurs Mn peuvent correspondre à des viscosités inhérentes supérieures ou égales à 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).

Lesdits prépolymères réactifs selon les deux options citées plus haut, ont une masse moléculaire moyenne en nombre Mn allant de 500 à 10000, de préférence de 1000 à 6000, en particulier de 2500 à 6000.

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.

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.

Avantageusement, les polymères de constitution de la matrice sont choisis parmi les Polyamides (PA), en particulier choisis parmi les polyamides aliphatiques, notamment le PA11 et le PA12, 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 Poly(sulfone de phénylène) (PPSU), le Polyethercétonecétone (PEKK), le Polyetherethercétone (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 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.

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(éther éther cétone) PEEK, le poly(éther cétone cétone) PEKK, le Poly(éther cétone éther cétone) PEKEKK ou les PA de haute température de transition vitreuse T_g .

Avantageusement, ledit polymère thermoplastique est un polymère dont la température de transition vitreuse est telle que $T_g \geq 80^\circ\text{C}$ ou un polymère semi-cristallin dont la température de fusion $T_f \geq 150^\circ\text{C}$.

Avantageusement, ledit polymère thermoplastique est :

-

un polyamide aliphatique 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), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci,

un polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, notamment 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, 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 MXDT/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, un PA 11/BACT/10T, un PA 11/BACT/6T, un PA 11/MPMDT/10T et un PA 11/MXDT/10T, et les copolymères blocs, notamment polyamide/polyéther (PEBA).

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.

Matériau fibreux :

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

Comme déjà dit plus haut, selon une première possibilité, ledit matériau fibreux peut donc comprendre moins de 0,1% en poids d'un matériau de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) dénommé ensimage.

Avantageusement, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) non ensimées.

Cela signifie que ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) soit substantiellement dépourvue(s) d'ensimage parce que le matériau fibreux a été au préalable dé-ensimé ou soit dépourvue(s) d'ensimage parce que le matériau fibreux d'origine est non ensimé.

Le terme « ensimage » désigne les traitements de surface appliqués aux matériaux fibreux lors de leur fabrication.

Ils sont généralement de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) et très souvent formulés pour la pré-imprégnation de polymères à bas point de fusion ou thermodurcissables à bas point de Tg.

Pour le dé-ensimage, plusieurs solutions existent:

- chauffage en milieu chargé en humidité car généralement les ensimages sont déposés en solution base aqueuse lors de la fabrication des fibres car généralement

c'est un traitement préalable des bobines, sinon il est nécessaire de mettre en ligne avec le procédé de pré-imprégnation :

- une dégradation thermique
- un plongeon dans un solvant de l'ensimage (eau ou autre solvant organique)

5 Dans une seconde possibilité, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) ensimée(s) et comprend de 0,1% à jusqu'à 2,5% en poids d'ensimage.

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. 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 polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation

10 lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-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 polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la

15 matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-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

20 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 par la matrice de polymère thermoplastique.

25 30 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 pré-

imprégnées de poudre polymère thermoplastique et former le matériau fibreux pré-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.

Les matériaux imprégnés, sont aussi appelés « prêts à l'emploi », et sont obtenus à partir du matériau fibreux pré-imprégné, après fusion de la poudre ou du mélange de poudre. Dans ce type de matériaux imprégnés, le polymère ou mélange de polymères thermoplastiques d'imprégnation est réparti de manière à 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 réduction de la porosité améliore donc la tenue mécanique et l'homogénéité du matériau composite formé à partir de ces matériaux fibreux pré-imprégnés.

Ainsi, dans le cas de matériaux pré-imprégnés dits « prêts à l'emploi », 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.

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 permettant l'observation de l'échantillon au microscope grossissement fois 6 au minimum.

Avantageusement, le taux de porosité dudit matériau fibreux imprégné obtenu après fusion de la poudre présente dans la mèche pré-imprégnée et imprégnation à cœur
5 des fibres, est compris de 0% et 30%, notamment de 1% à 10%, en particulier de 1% à 5%.

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 pré-imprégné tel que
10 décrit dans la partie exemples de la présente invention.

Etape de pré-imprégnation :

Un exemple d'unité de mise en œuvre du procédé de fabrication est décrit dans la demande internationale WO 2015/121583 et est représenté figure 1, à l'exception de la cuve (autrement appelée cuve de pré-imprégnation qui dans le cas de l'invention
15 comprend un lit fluidisé muni d'une pièce d'embarrage (figure 3) qui peut être un rouleau cylindrique lisse (figure 4)).

Le rouleau cylindrique peut être fixe ou en rotation contrôlée, c'est-à-dire non libre. Plusieurs rouleaux peuvent être présents et s'ils sont en rotation contrôlée, ils peuvent être co-rotatif ou contra-rotatif.

20 L'étape de pré-imprégnation du matériau fibreux est réalisée par passage d'une ou plusieurs mèches dans un dispositif de pré-imprégnation en continu, comprenant une cuve (20), comprenant un lit fluidisé (22) de poudre polymère.

La poudre de polymère(s) ou polymère est mise en suspension dans un gaz G (de l'air par exemple) introduit dans la cuve et circulant dans la cuve à travers une trémie
25 21. La ou les mèches sont mises en circulation dans ce lit fluidisé 22.

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

La cuve peut être une cuve ouverte ou fermée. Avantageusement, elle est ouverte.

30 Dans le cas où la cuve est fermée, elle est alors équipée d'un système d'étanchéité pour que la poudre polymère ne puisse pas sortir de ladite cuve.

Cette étape de pré-imprégnation est donc effectuée par voie sèche, c'est à dire que la matrice polymère thermoplastique 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.

Chaque mèche à imprégner est déroulée d'un dispositif (10) à dévidoirs (11) sous la traction engendrée par des cylindres (non représentés). De préférence, le dispositif (10) comprend une pluralité de dévidoirs (11), chaque dévidoir permettant de dérouler une mèche à imprégner. Ainsi, il est possible d'imprégner plusieurs mèches de fibres simultanément. Chaque dévidoir (11) 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 (12) permet de disposer les mèches de fibres parallèlement les unes par rapport aux autres. De cette manière les mèches 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 (20), comprenant en particulier un lit fluidisé (22), munie d'une pièce d'embarrage lisse qui est un rouleau cylindrique lisse (23) dans le cas de la figure 1. La mèche de fibres ou les mèches de fibres parallèles ressort(ent) ensuite de la cuve après pré-imprégnation après contrôle du temps de séjour dans la poudre et par contrôle constant de la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé, ledit lit fluidisé étant dépourvu de pièce d'embarrage gorgé.

Avantageusement, selon une première possibilité, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches comprend moins de 0,1% en poids d'ensimage, en particulier ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) non ensimée(s) ou desensimée(s) et la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est supérieure à 1000g.

Avantageusement, ladite tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est comprise de plus de 1000 à 1200g.

Selon une seconde possibilité, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches est(sont) ensimée(s) et comprend de 0,1% jusqu'à 2,5% en poids d'ensimage.

Avantageusement, dans cette seconde possibilité, la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est jusqu'à 1000g.

Avantageusement, ladite tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est comprise de 100 à 1000g, en particulier de 500 à 1000g.

Avantageusement, dans cette seconde possibilité, ladite étape de pré-imprégnation est effectuée avec épanouissement simultané de ladite mèche (81a) ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie dudit lit fluidisé (22).

La tension de ladite mèche peut être mesurée soit de manière manuelle et intermittente en plusieurs points de la ligne grâce à un tensiomètre, soit grâce à des jauges de contraintes intégrées dans des éléments en contact avec les mèches.

Le choix du couple tension et largeur de gorge sera optimum lorsque la tension sera minimum et que la pré-imprégnation de la mèche sera bonne, au-delà cependant de 100g, préférentiellement au-delà de 200g, en sortie de cantre, de façon à éviter la formation et/ou le passage de twists.

Par pièce d'embarrage lisse, il faut entendre tout système sur lequel la mèche à la possibilité de défiler dans la cuve mais il est bien évident que la pièce d'embarrage lisse n'est pas une pièce d'embarrage gorgée.

La pièce d'embarrage peut avoir n'importe quelle forme à partir du moment où elle est lisse.

Un exemple de pièce d'embarrage, sans restreindre l'invention à celui-ci, est détaillé dans la figure 3.

Cette pré-imprégnation est réalisée afin de permettre à la poudre polymère de pénétrer au cœur de la mèche de fibre et d'adhérer aux fibres suffisamment pour supporter le transport de la mèche poudrée hors de la cuve. La ou les mèches pré-imprégnées par la poudre, est (sont) dirigée(s) ensuite vers un dispositif de calandrage chauffant, avec possibilité de préchauffage avant calandrage et éventuel chauffage post-calandrage.

De manière facultative, cette étape de pré-imprégnation peut être complétée par une étape de recouvrement de la mèche ou des mèches pré-imprégnées, juste en sortie de la cuve (20) de pré-imprégnation par la poudre en lit fluidisé (22), et juste avant l'étape de mise en forme par calandrage. Pour cela, le sas de sortie de la cuve (20) (lit fluidisé 22) peut être connecté à un dispositif de recouvrement (30) pouvant comporter une tête d'équerre de recouvrement, comme cela est également décrit dans le brevet EP0406067. Le polymère de recouvrement peut être identique ou différent de la poudre polymère en lit fluidisé. De préférence, il est de même nature. Un tel recouvrement permet non seulement de compléter l'étape de pré-imprégnation des fibres pour obtenir un taux volumique final de polymère dans la gamme souhaitée et éviter la présence à la surface de la mèche pré-imprégnée, d'un taux de fibres

localement trop important, qui nuirait au soudage des tapes lors de la fabrication de la pièce composite, notamment pour l'obtention de matériaux fibreux dits « prêts à l'emploi » de bonne qualité, mais également pour améliorer les performances du matériau composite obtenu.

- 5 Le procédé de l'invention comme indiqué ci-dessus est avantageusement effectué par voie sèche à l'exclusion d'un procédé électrostatique en charge volontaire.

L'expression « en charge volontaire » signifie qu'une différence de potentiel est appliquée entre le matériau fibreux et la poudre. La charge est notamment contrôlée et amplifiée. Les grains de poudres imprègnent alors le matériau fibreux par attraction
10 de la poudre chargée à l'opposé de la fibre. On peut charger électriquement, négativement ou positivement, la poudre par différents moyens (différence de potentiel entre deux électrodes métalliques, frottement mécanique sur parties métalliques etc...) et charger la fibre inversement (positivement ou négativement).

- Le procédé de l'invention n'exclut pas la présence de charges électrostatiques qui
15 pourraient apparaître par frottement du matériau fibreux sur les éléments de l'unité de mise en œuvre avant ou au niveau de la cuve mais qui sont en tout état de cause des charges involontaires.

- Avantageusement, 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, en particulier de 54
20 à 60% en volume.

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 fibres dans ledit matériau fibreux imprégné est compris de 50 à 60%, en particulier de 54 à 60% % en volume.

Avantageusement, le temps de séjour dans la poudre est compris de 0,01s à 10s, préférentiellement de 0,1s à 5s, et en particulier de 0,1s à 3s.

- Le temps de séjour du matériau fibreux dans la poudre est essentiel pour contrôler
30 le taux de résine, dudit matériau fibreux.

En deçà de 0,1s, le taux de résine sera trop faible pour ensuite, lors de l'étape de fusion de la poudre, pouvoir imprégner à cœur les fibres.

Au-delà de 10s, le taux de matrice polymère imprégnant le matériau fibreux est trop important et les propriétés mécaniques du matériau fibreux imprégné seront mauvaises.

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

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

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

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 du cylindre, au côté dans le cas d'un cube ou à la largeur ou la longueur dans le cas d'un parallélépipède rectangle.

L'épanouissement consiste à singulariser au maximum chaque filament constitutif de ladite mèche des autres filaments qui l'entourent dans son plus proche espace. Il correspond à l'étalement transverse de la mèche.

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 homogène du matériau fibreux.

Le lit fluidisé peut être ouvert ou fermé, en particulier il est ouvert.

Avantageusement, le lit fluidisé comprend au moins une pièce d'embarrage, ladite mèche ou lesdites mèches étant en contact avec une partie ou la totalité de la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage.

La figure 3 détaille une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) avec une pièce d'embarrage, réglable en hauteur (82).

La mèche (81a) correspond à la mèche avant de pré-imprégnation qui est en contact avec une partie ou la totalité de la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage et défile donc partiellement ou totalement à la surface de la pièce d'embarrage (82), ledit système (82) étant immergé dans le lit fluidisé où la pré-imprégnation s'effectue. Ladite mèche ressort ensuite de la cuve (81b) après contrôle du temps de séjour dans la poudre.

La dite mèche (81a) peut être en contact ou non avec le bord de la cuve (83a) qui peut être un rouleau rotatif ou fixe ou un bord parallélépipédique.

Avantageusement, la dite mèche (81a) est en contact ou non avec le bord de la cuve (83a).

- 5 Avantageusement, le bord de la cuve (83b) est un rouleau, notamment cylindrique et rotatif.

La dite mèche (81b) peut être en contact ou non avec le bord de la cuve (83b) qui peut être un rouleau, notamment cylindrique et rotatif ou fixe, ou un bord parallélépipédique.

- 10 Avantageusement, la dite mèche (81b) est en contact avec le bord de la cuve (83b).
Avantageusement, le bord de la cuve (83b) est un rouleau, notamment cylindrique et rotatif.

Avantageusement, la dite mèche (81a) est en contact avec le bord de la cuve (83a) et le bord de la cuve (83b) est un rouleau, notamment cylindrique et rotatif et la dite

- 15 mèche (81b) est en contact avec le bord de la cuve (83b), et le bord de la cuve (83b) est un rouleau, notamment cylindrique et rotatif.

Avantageusement, ladite pièce d'embarrage est perpendiculaire à la direction de ladite mèche ou desdites mèches.

- 20 Avantageusement, ledit épanouissement de ladite mèche ou desdites mèches est effectué au moins au niveau de ladite au moins une pièce d'embarrage.

L'épanouissement de la mèche s'effectue donc principalement au niveau de la pièce d'embarrage mais peut également s'effectuer au niveau du ou des bords de la cuve s'il y a contact entre la mèche et ledit bord.

- 25 Dans un autre mode de réalisation, ladite au moins une pièce d'embarrage est un rouleau cylindrique lisse de forme convexe, concave ou cylindrique.

La forme convexe est favorable à l'épanouissement alors que la forme concave est défavorable à l'épanouissement bien qu'il s'effectue néanmoins.

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

Avantageusement, ledit au moins un rouleau cylindrique lisse est de forme cylindrique et le pourcentage d'épanouissement de ladite mèche ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie dudit lit fluidisé est compris de 100% à 1000%,

préférentiellement de 100% à 800% préférentiellement de 100% à 500%, préférentiellement de 100% à 200%.

Le pourcentage d'épanouissement est défini comme $(L_f - L_i)/L_i \times 100$, où L_i et L_f sont les largeurs avant et après épanouissement.

- 5 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.

L'épanouissement est aussi fonction du nombre de fibres ou filaments dans la mèche, de leur diamètre moyen et de leur cohésion.

- 10 Le diamètre dudit au moins un rouleau cylindrique lisse 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 cylindrique lisse est trop importante.

- 15 Avantageusement, le rouleau cylindrique lisse est cylindrique et non cannelé et en particulier est métallique.

Lorsque la pièce d'embarrage est au moins un rouleau cylindrique lisse, selon une première variante, un seul rouleau cylindrique lisse 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 cylindrique lisse et la tangente

- 20 verticale audit rouleau cylindrique lisse.

L'angle α_1 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse 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 cylindrique lisse permet une pré-imprégnation sur une largeur plus importante de mèche et donc une pré-imprégnation améliorée comparée aux techniques de l'art

- 25 antérieur améliorée. Le couplage avec le temps de séjour contrôlé permet alors une pré-imprégnation homogène.

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

- 30 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° 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 cylindrique lisse cylindrique est réglable permettant ainsi de pouvoir positionner la fibre verticalement.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la paroi de la cuve était percée de manière à pouvoir permettre la sortie de la mèche.

Avantageusement, le bord de la cuve (83a) est équipé d'un rouleau, notamment cylindrique et rotatif sur lequel défile ladite mèche ou les dites mèches conduisant ainsi à un épanouissement préalable.

Avantageusement, un ou plusieurs embarrages sont présents en aval de la cuve comprenant le lit fluidisé au niveau duquel ou desquels l'épanouissement est initié.

Avantageusement, l'épanouissement est initié au niveau du ou desdits embarrages ci-dessus définis et se poursuit au niveau du bord de la cuve (83a).

L'épanouissement est alors maximum après passage au niveau du ou des rouleaux cylindriques lisses.

La figure 4 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à un seul rouleau cylindrique lisse, avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel un seul rouleau cylindrique lisse cylindrique est présent et montrant l'angle α_1 .

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

Avantageusement, le niveau de ladite poudre dans ledit lit fluidisé est au moins situé à la mi-hauteur dudit rouleau cylindrique lisse.

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 cylindrique lisse permet aussi d'avoir une pré-imprégnation sur l'autre face de ladite mèche. 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 cylindrique lisse R_1 et la tangente verticale au rouleau cylindrique lisse R_1 mais l'épanouissement permet aussi de pré-imprégner l'autre face.

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

Selon une deuxième variante, lorsque la pièce d'embarrage est au moins un rouleau cylindrique lisse, alors deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 sont dans ledit 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 cylindrique lisse R_1 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_1 et/ou au niveau de l'angle α_2

formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_2 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_2 , ledit rouleau cylindrique lisse R_1 précédant ledit rouleau cylindrique lisse R_2 et ladite mèche ou lesdites mèche pouvant passer au-dessus (figure 5 et 6) ou en dessous (figure 7 et 8) du rouleau R_2 .

Avantageusement, les deux rouleaux cylindriques lisses sont de forme identique ou différente et choisie parmi une forme convexe, concave ou cylindrique.

Avantageusement, les deux rouleaux cylindriques lisses sont identiques et cylindriques non cannelés et en particulier métalliques.

Le diamètre des deux rouleaux cylindriques lisses peut aussi être identique ou différent et est tel que défini ci-dessus.

Avantageusement, le diamètre des deux rouleaux cylindriques lisses est identique.

Les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 peuvent être au même niveau l'un par rapport à l'autre et par rapport au fond de la cuve (figures 6 et 7) ou décalés l'un par rapport à l'autre et par rapport au fond de la cuve, la hauteur du rouleau cylindrique lisse R_1 étant supérieure ou inférieure à celle du rouleau cylindrique lisse R_2 par rapport au fond de la cuve (figures 5 et 8).

Avantageusement, lorsque les deux rouleaux sont à des hauteurs différentes et que la mèche passe au-dessus du rouleau R_2 , alors α_2 est compris de 0 à 90°.

Avantageusement, ladite pré-imprégnation s'effectue donc au niveau de l'angle α_1 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_1 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse sur une face de ladite mèche et au niveau de l'angle α_2 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_2 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_2 sur la face opposée de la dite mèche ce qui s'obtient en passant au-dessus du rouleau R_2 .

Avantageusement, ladite mèche dans ce mode de réalisation est sujette à un épanouissement au niveau de chaque angle α_1 et α_2 .

La figure 6 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 , R_1 précédant R_2 , avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel les deux rouleaux cylindriques lisses cylindriques, au même niveau et côte à côte, sont présents et montrant le cas où ladite ou lesdites mèches ressortent entre lesdits rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 .

Dans ce cas, l'angle α_2 est égal à 0 et ladite ou lesdites mèches passent par-dessus le rouleau R_2 .

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

De manière alternative, ladite mèche ou lesdites mèches défile(nt) en entrée entre lesdits rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 et ressort(ent) après avoir été en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_2 .

Avantageusement, ladite mèche ou lesdites mèches est(sont) en contact en entrée avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_1 et ressort(ent) à l'extérieur du rouleau cylindrique lisse R_2 après avoir été en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_2 , sous le rouleau R_2 , l'angle α_2 étant formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_2 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_2 . Dans ce cas, l'angle $\alpha_2 = 90^\circ$.

Ladite pré-imprégnation s'effectue donc au niveau de l'angle α_1 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_1 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse sur une face de ladite mèche et au niveau de l'angle α_2 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_2 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_2 sur la même face de la dite mèche mais l'épanouissement permet aussi d'imprégner l'autre face.

Avantageusement, ladite mèche dans ce mode de réalisation est sujette à un épanouissement au niveau de chaque angle α_1 et α_2 .

La figure 7 présente un exemple de mode de réalisation avec deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 au même niveau l'un par rapport à l'autre.

Selon un autre mode de réalisation de la deuxième variante, lorsque deux rouleaux cylindriques lisses sont présents alors la distance entre les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 est comprise de 0,15 mm à la longueur équivalente à la dimension maximale de la cuve, préférentiellement comprise de 10mm à 50mm et la différence de hauteur entre les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 est comprise de 0 à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve soustraite des diamètres des deux rouleaux cylindriques lisses, préférentiellement comprise de 0,15mm à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve soustraite des diamètres des deux rouleaux cylindriques lisses, plus préférentiellement à une

différence de hauteur comprise entre 10mm et 300mm, R_2 étant le rouleau cylindrique lisse supérieur.

Avantageusement, lorsque deux rouleaux cylindriques lisses sont présents et au même niveau l'un par rapport à l'autre, le niveau de ladite poudre dans ledit lit fluidisé est au moins situé à la mi-hauteur desdits deux rouleaux cylindriques lisses.

La figure 8 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 , R_1 précédant R_2 , avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel deux rouleaux cylindriques lisses cylindriques à des niveaux différents sont présents et montrant l'angle α_1 et α_2 .

Le diamètre des rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 est présenté comme identique sur les figures 5, 6, 7 et 8 mais le diamètre de chaque rouleau cylindrique lisse cylindrique peut être différent, le diamètre du rouleau cylindrique lisse R_1 pouvant être supérieur ou inférieur à celui du rouleau cylindrique lisse R_2 dans la gamme telle que définie ci-dessus.

Avantageusement, le diamètre des deux rouleaux cylindriques lisses est identique.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le rouleau cylindrique lisse R_1 était supérieur au rouleau cylindrique lisse R_2 .

Selon une troisième variante, lorsque deux rouleaux cylindriques lisses sont présents et à des niveaux différents, alors au moins un troisième rouleau cylindrique lisse R_3 est de plus présent et situé entre les rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 dans le sens de la hauteur (figure 9).

Avantageusement ladite mèche ou lesdites mèches est(sont) en contact en entrée avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_1 puis avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_3 et ressort(ent) après avoir été en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_2 .

Avantageusement, ladite pré-imprégnation est effectuée 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 cylindrique lisse R_1 et la tangente verticale au rouleau cylindrique lisse R_1 ainsi qu'au niveau de l'angle α_3 formé par ladite mèche ou lesdites mèches et la tangente verticale au rouleau cylindrique lisse R_3 et sur l'autre face qu'au niveau de l'angle α_2 formé par ladite mèche ou lesdites mèches et la tangente verticale au rouleau cylindrique lisse R_2 .

Avantageusement, lorsque deux rouleaux cylindriques lisses sont présents à des niveaux différents et qu'au moins un troisième rouleau cylindrique lisse R_3 est de plus présent, alors l'angle α_2 formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit au moins un rouleau cylindrique lisse R_2 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_2 , est compris de 180° à 45° , en particulier de 120° à 60° .

Avantageusement, l'angle α_3 est compris de 0° à 180° , avantageusement de 45° à 135° .

La figure 9 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) à deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 , R_1 précédant R_2 , et un troisième rouleau cylindrique lisse R_3 et montrant les angles α_1 , α_2 et α_3 .

Le diamètre des rouleaux cylindriques lisses R_1 , R_2 et R_3 est présenté comme identique sur la figure 9 mais le diamètre de chaque rouleau cylindrique lisse cylindrique peut être différent, ou deux rouleaux cylindriques lisses peuvent avoir le même diamètre et le troisième un diamètre différent supérieur ou inférieur, dans la gamme telle que définie ci-dessus.

Avantageusement, le diamètre des trois rouleaux cylindriques lisses est identique.

Avantageusement, dans cette troisième variante, un deuxième contrôle de l'épanouissement de ladite mèche ou desdites mèches est effectué au niveau du rouleau cylindrique lisse R_3 et un troisième contrôle de l'épanouissement est effectué au niveau du rouleau cylindrique lisse R_3 .

Le temps de séjour dans cette troisième variante est tel que défini ci-dessus.

Avantageusement, dans cette troisième variante, le niveau de ladite poudre dans ledit lit fluidisé est au moins situé à la mi-hauteur dudit rouleau cylindrique lisse R_2 .

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si dans cette troisième variante, ladite mèche ou lesdites mèches est(sont) en contact en entrée avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_1 puis avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_2 et ressort(ent) après avoir été en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau cylindrique lisse R_3 .

Selon un mode de réalisation avantageux, la présente invention concerne un procédé tel que ci-dessus défini caractérisé en ce que une seule matrice polymère thermoplastique est utilisée et la poudre de polymère thermoplastique est fluidisable.

Le terme « fluidisable » signifie que le débit d'air appliqué au lit fluidisé est compris entre le débit minimum de fluidisation (U_{mf}) et le débit minimum de bullage (U_{mb}) tel que représenté figure 16.

En dessous du débit minimum de fluidisation, il n'y pas de fluidisation, les particules de poudre de polymère tombent dans le lit et ne sont plus en suspension et le procédé selon l'invention ne peut fonctionner.

Au-dessus du débit minimum de bullage, les particules de poudre s'envolent et la composition du lit fluidisé constante ne peut plus être maintenue constante.

Avantageusement, le diamètre en volume D90 des particules est compris 50 à 500 μm , avantageusement de 120 à 300 μm .

Avantageusement, le diamètre en volume D10 des particules est compris de 5 à 200 μm , avantageusement de 35 à 100 μm .

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

Avantageusement, le diamètre moyen D50 en volume des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris de 30 à 300 μm , notamment de 50 à 200 μm , plus particulièrement de 70 à 200 μm .

Les diamètres en volume des particules (D10, D50 et D90) sont définis selon la norme ISO 9276 :2014.

Le « D50 » correspond au diamètre moyen en volume, c'est à dire la valeur de la taille de particule qui divise la population de particules examinée exactement en deux. Le « D90 » correspond à la valeur à 90% de la courbe cumulée de la distribution granulométrique en volume.

Le « D10 » correspond à la correspond à la taille de 10% du volume des particules.

Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, un cante est présent avant la cuve comprenant un lit fluidisé pour le contrôle de la tension de ladite mèche ou desdites mèches à l'entrée de la cuve comprenant un lit fluidisé.

Optionnellement, dans le procédé selon l'invention, un ou plusieurs embarrages sont présents après la cuve comprenant le lit fluidisé.

Etape de chauffage

Dans un autre mode de réalisation, la présente invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus caractérisé en ce qu'il comprend de plus au moins une étape de chauffage de la matrice thermoplastique permettant la fusion ou le maintien en fusion dudit polymère thermoplastique après pré-imprégnation,

ladite au moins une étape de chauffage étant effectuée au moyen d'au moins une pièce d'embarrage (E) conductrice ou non de la chaleur et d'au moins un système de chauffage, à l'exception d'une calandre chauffante,

5 ladite mèche ou lesdites mèches étant en contact avec une partie ou la totalité de la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage (E) et défilant partiellement ou totalement à la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage (E) au niveau du système de chauffage.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la pièce d'embarrage (E) était positionnée dans un four comportant un système de chauffage, par exemple par IR
10 mais que ladite pièce d'embarrage n'était pas positionnée exactement sous les éléments chauffant par exemple par IR. On ne sortirait pas de l'invention si le four comportait un mode de chauffage par convection et un système de chauffage par IR.

On ne sortirait pas de l'invention non plus si ladite pièce d'embarrage (E) placée dans ce four ou dans l'environnement de ce four, était équipée d'un moyen de
15 chauffage autonome comme une résistance permettant de chauffer ladite pièce d'embarrage (E), indépendamment par exemple du rayonnement des lampes IR et de la convection naturelle du four et que, compte tenu la vitesse de la ligne, le polymère présent dans les rubans ou les mèches soit encore à l'état fondu lorsqu'il arrive en contact avec ladite pièce d'embarrage.

20 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.

Une première étape de chauffage peut être immédiatement consécutive à l'étape de pré-imprégnation ou alors d'autres étapes peuvent intervenir entre l'étape de pré-imprégnation et l'étape de chauffage.

25 Néanmoins, la première étape de mise en œuvre par un système de chauffage muni d'au moins une pièce d'embarrage (E) ne correspond pas à une calandre chauffante, et est toujours effectuée avant l'étape de calandrage qui est nécessaire pour lisser et mettre en forme le ruban.

Avantageusement, ladite première étape de chauffage est immédiatement
30 consécutive à l'étape de pré-imprégnation. L'expression « immédiatement consécutive » signifie qu'il n'y a pas d'étape intermédiaire entre l'étape de pré-imprégnation et ladite étape de chauffage.

Avantageusement, une seule étape de chauffage est effectuée, immédiatement consécutive à l'étape de pré-imprégnation.

Avantageusement, ledit au moins un système de chauffage est choisi parmi une lampe infrarouge, une lampe UV et un chauffage par convection si la pièce d'embarquement est conductrice de la chaleur.

5 Le matériau fibreux étant en contact avec le ou les embarquement(s) dans le système de chauffage, et l'embarquement étant conducteur, le système de chauffage s'effectue donc également par conduction.

Avantageusement, ledit au moins un système de chauffage est choisi parmi une lampe infrarouge.

10 Avantageusement, si la pièce d'embarquement n'est pas conductrice de la chaleur, ledit au moins un système de chauffage est choisi parmi un chauffage micro-onde, un chauffage laser, et un chauffage Hautes Fréquences (HF).

La pièce d'embarquement (E) non chauffante et non conductrice de la chaleur n'absorbe pas à la longueur d'onde du système de chauffage micro-onde, laser ou HF.

15 Avantageusement, ledit au moins un système de chauffage est choisi parmi un chauffage micro-onde.

Avantageusement, ladite au moins une pièce d'embarquement (E) est un rouleau de compression R'i de forme convexe, concave ou cylindrique.

20 Il faut noter que les rouleaux de compression correspondant aux pièces d'embarquement (E) ou celles utilisées pour l'étape de pré-imprégnation peuvent être identiques ou différents que ce soit au niveau du matériau ou de la forme et ses caractéristiques (diamètre, longueur, largeur, hauteur ... en fonction de la forme).

La forme convexe est favorable à l'épanouissement alors que la forme concave est défavorable à l'épanouissement bien qu'il s'effectue néanmoins.

25 La au moins une pièce d'embarquement (E) peut également être une alternance de forme convexe et concave. Dans ce cas, le défilement de la mèche sur un rouleau de compression de forme convexe provoque l'épanouissement de ladite mèche puis le défilement de la mèche sur un rouleau de compression de forme concave provoque la rétractation de la mèche et ainsi de suite permettant si besoin d'améliorer l'homogénéité de l'imprégnation, notamment à cœur.

30 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 ladite mèche.

Les rouleaux peuvent être en rotation contrôlée ou fixes.

Plusieurs rouleaux peuvent être présents et s'ils sont en rotation contrôlée, ils peuvent être co-rotatif ou contra-rotatif.

Etape de mise en forme

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.

Avantageusement, elle est effectuée par calandrage au moyen d'au moins une calandre chauffante sous forme de ruban ou nappe unique unidirectionnel ou d'une pluralité de rubans ou nappe parallèles unidirectionnels avec, dans ce dernier cas, ladite calandre chauffante comportant une pluralité de gorges de calandrage, de préférence jusqu'à 200 gorges de calandrage, en conformité avec le nombre desdits rubans et avec une pression et/ou un écartement entre les rouleaux de ladite calandre régulés par un système asservi.

Cette étape est toujours effectuée après l'étape de chauffage s'il n'y en a qu'une ou bien entre la première étape de chauffage et la deuxième étape de chauffage lorsque les deux coexistent.

Avantageusement, l'étape de calandrage est réalisée au moyen d'une pluralité de calendres chauffantes, montées en parallèle et/ou en série par rapport au sens de défilement des mèches de fibres.

Avantageusement, ladite (ou lesdites) calandre(s) chauffante(s) comprend (comprennent) un système de chauffage intégré par induction ou par microondes, de préférence par microondes, couplé à la présence de charges carbonées dans ledit polymère thermoplastique ou mélange de polymères thermoplastiques.

Selon un autre mode de réalisation, une presse à bande est présente entre le système de chauffage et la calandre.

Selon encore un autre mode de réalisation, une filière chauffante est présente entre le système de chauffage et la calandre.

Selon un autre mode de réalisation, une presse à bande est présente entre le système de chauffage et la calandre et une filière chauffante est présente entre la presse à bande et la calandre.

Avantageusement, l'étape de mise en forme de ladite mèche ou desdites mèches parallèles dudit matériau fibreux imprégné, par calandrage au moyen d'au moins une calandre chauffante sous forme de ruban ou nappe unique unidirectionnel ou d'une pluralité de rubans ou nappes parallèles unidirectionnels avec, dans ce dernier cas,

ladite calandre chauffante comportant une pluralité de gorges de calandrage, de préférence jusqu'à 300 gorges de calandrage, en conformité avec le nombre desdits rubans et avec une pression et/ou un écartement entre les rouleaux de ladite calandre régulés par un système asservi.

- 5 Avantageusement, l'étape de calandrage est réalisée au moyen d'une pluralité de calendres chauffantes, montées en parallèle et/ou en série par rapport au sens de défilement des mèches de fibres.

Avantageusement, ladite (ou lesdites) calandre(s) chauffante(s) comprend (comprennent) un système de chauffage intégré par induction ou par microondes, de
10 préférence par microondes, couplé à la présence de charges carbonées dans ledit polymère thermoplastique ou mélange de polymères thermoplastiques.

Dans un mode de réalisation, ladite (ou lesdites) calandre(s) chauffante(s) est (sont) couplée(s) à un dispositif de chauffage complémentaire, situé avant et/ou après ladite
15 (chaque) calandre, en particulier un dispositif de chauffage par microondes ou induction couplé à la présence de charges carbonées dans ledit polymère ou dans ledit mélange de polymères, ou un dispositif de chauffage infrarouge IR, ou Laser ou par contact direct avec une autre source de chaleur comme une flamme ou un gaz chaud.

- 20 Dans un autre mode de réalisation, ladite ou lesdites étape(s) de pré-imprégnation est(sont) complétée(s) par une étape de recouvrement de ladite mèche unique ou de ladite pluralité de mèches parallèles après pré-imprégnation par la poudre, ladite étape de recouvrement étant réalisée avant ladite étape de calandrage, par un polymère thermoplastique fondu, pouvant être identique ou différent dudit polymère
25 sous forme de poudre en lit fluidisé, ledit polymère fondu étant de préférence de même nature que ledit polymère sous forme de poudre en lit fluidisé, de préférence avec ledit recouvrement s'effectuant par extrusion en tête d'équerre par rapport à ladite mèche unique ou à ladite pluralité de mèches parallèles.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un ruban ou une nappe
30 unidirectionnel de matériau fibreux pré-imprégné, en particulier ruban ou nappe enroulé sur bobine, caractérisé en ce qu'il(elle) est obtenu(e) par un procédé tel que défini ci-dessus.

Avantageusement, le ruban ou la nappe a une largeur (l) et une épaisseur (ep) adaptées à une dépose par robot dans la fabrication de pièces en trois dimensions,

et de préférence a une largeur (l) d'au moins 5 mm et pouvant aller jusqu'à 600mm, de préférence comprise entre 50 et 600 mm et de manière encore plus préférée comprise entre 50 et 300mm.

La dépose par robot peut être effectuée avec ou sans refente.

- 5 Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban ou de la nappe est un polyamide choisi parmi notamment un polyamide aliphatique tel que choisi PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 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, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA MXDT/6T, 10 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, un PA 11/BACT/10T, un PA 11/BACT/6T, un PA 11/MPMDT/10T et un PA 11/MXDT/10T, un PVDF, un PEEK, PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

- 15 Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation du procédé tel que défini ci-dessus, pour la fabrication de rubans ou de nappes calibrés adaptés à la fabrication de pièces composites en trois dimensions, par dépose automatique desdit(e)s rubans ou nappes au moyen d'un robot.

- 20 Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation du ruban ou de la nappe de matériau fibreux imprégné, tel que défini(e) ci-dessus, dans la fabrication de pièces composites en trois dimensions.

Ledit ruban imprégné est donc obtenu à partir d'un ruban pré-imprégné après l'étape de chauffage décrite ci-dessus.

- 25 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 civile ou militaire, aérospatiale, 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 médical, de la sécurité et de l'électronique.

- 30 Selon encore 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

Avantageusement, le matériau fibreux est choisi parmi la fibre de carbone et la fibre de verre.

Avantageusement, le polymère 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 ou PA 12/1010, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA MXD6 et un PA MXD10 ou choisi parmi PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA MXDT/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, un PA 11/BACT/10T, un PA 11/BACT/6T, un PA 11/MPMDT/10T et un PA 11/MXDT/10T, un PVDF, un PEEK, PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le polymère thermoplastique utilisé pour imprégner la fibre de verre est choisi parmi un polyamide, notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, PA 11/1010 ou PA 12/1010, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier un PA MXD6 et un PA MXD10 ou choisi parmi PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA MXDT/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, un PA 11/BACT/10T, un PA 11/BACT/6T, un PA 11/MPMDT/10T et un PA 11/MXDT/10T, un PVDF, un PEEK, PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux, constitué de fibre de carbone ou de verre, imprégné est compris de 45 à 65% en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, en particulier de 54 à 60% en volume.

Description des figures

La figure 1 présente un schéma d'une unité de mise en œuvre du procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné selon l'invention.

La figure 2 présente un schéma en coupe de deux rouleaux constitutifs d'une calandre telle qu'utilisée dans l'unité de la Figure 1.

La figure 3 détaille une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) avec une pièce d'embarriage, réglable en hauteur (82). Le bord de l'entrée de la cuve est équipé d'un rouleau rotatif 83a sur lequel défile la mèche 81a et le bord de la sortie cuve est équipé d'un rouleau rotatif 83b sur lequel défile la mèche 81b.

La figure 4 présente décrit un mode de réalisation à un seul rouleau cylindrique lisse, avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel un seul rouleau cylindrique lisse cylindrique est présent et montrant l'angle α_1 .

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

- 5 La figure 5 présente un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 , R_1 précédant R_2 , avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel les deux rouleaux cylindriques lisses cylindriques sont à des hauteurs différentes par rapport au fond de la cuve (R_2 à une hauteur H_2 au-dessus de R_1 à une hauteur H_1) sont présents et montrant l'angle α_1 et α_2 .

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

- La figure 6 présente un exemple de mode de réalisation avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 sont cylindriques, au même niveau l'un par rapport à l'autre et côte à côte et montrant l'angle α_1 , et l'angle $\alpha_2 = 0^\circ$ et la mèche passant entre les 2 rouleaux)

- La figure 7 présente un exemple de mode de réalisation avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 sont cylindriques, au même niveau l'un par rapport à l'autre et côte à côte et montrant l'angle α_1 , et l'angle $\alpha_2 = 90^\circ$ et la mèche passant au-dessous de R_2 .

La figure 8 présente un exemple de mode de réalisation avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) dans lequel deux rouleaux cylindriques lisses cylindriques R_1 et R_2 , R_1 précédant R_2 , à des niveaux différents sont présents et montrant l'angle α_1 et α_2 et la mèche passant sous le rouleau R_2 .

- 25 La figure 9 présente un mode de réalisation avec une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) à deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 , R_1 précédant R_2 , et un rouleau cylindrique lisse R_3 et montrant les angles α_1 , α_2 et α_3 .

- La figure 10 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une une tape de 1/4" obtenue à partir d'une mèche de fibre de carbone de 12K non ensimée, pré-imprégnée par une poudre de polyamide PA MPMDT/10T (67/33 %molaire) de $D_{50} = 115\mu\text{m}$ selon le procédé de WO2018115736 (tel que décrit dans l'exemple comparatif 1), avec un rouleau lisse et avec une faible tension à l'entrée du lit fluidisé de 800g. Les fibres ont ensuite été imprégnées à coeur après fusion de la poudre afin d'obtenir la tape de 1/4".

L'analyse d'image donne un taux de porosité de 5 % en excluant les bords du tape.
L'analyse d'image a été faite sur un nombre statistiquement représentatif de micrographies telle que celle présentée figure 10.

La figure 11 présente l'évolution du pourcentage massique de MPMDT/10T imprégné dans la mèche en fonction du temps de l'exemple comparatif 1.

La figure 12 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une tape 1/4" obtenue à partir d'une mèche de fibre de carbone de 12K ensimée, pré-imprégnée par une poudre de polyamide PA MPMDT/10T (67/33 %molaire) de D50 = 115µm selon le procédé de WO2018115736 (tel que décrit dans l'exemple 2) avec un rouleau non lisse et avec une faible tension à l'entrée du lit fluidisé de 800g. Les fibres ont ensuite été imprégnées à coeur après fusion de la poudre afin d'obtenir la tape de 1/4".

L'analyse d'image donne un taux de porosité de 1.5 % en excluant les bords du tape.
L'analyse d'image a été faite sur un nombre statistiquement représentatif de micrographies telle que celle présentée figure 12.

La figure 13 présente l'évolution du pourcentage massique de MPMDT/10T (67/33 %molaire) imprégné dans la mèche en fonction du temps de l'exemple 2.

La figure 14 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une tape 1/4" obtenue à partir d'une mèche de fibre de carbone 12K non ensimée, imprégnée par une poudre de polyamide PA MPMDT/10T (67/33 %molaire) de D50 = 115µm selon le procédé de WO2018115736 (tel que décrit dans l'exemple comparatif 3) avec un rouleau lisse et avec une forte tension à l'entrée du lit fluidisé >1000g (1100g).

L'analyse d'image donne un taux de porosité de 1,9 % en excluant les bords du tape.

L'analyse d'image donne un taux de porosité de 1.9 % en excluant les bords du tape.
L'analyse d'image a été faite sur un nombre statistiquement représentatif de micrographies telle que celle présentée figure 14.

La figure 15 présente l'évolution du pourcentage massique de MPMDT/10T (67/33 %molaire) imprégné dans la mèche non ensimée sous forte tension, en fonction du temps de l'exemple comparatif 3. Les fibres ont ensuite été imprégnées à coeur après fusion de la poudre afin d'obtenir la tape de 1/4".

La figure 16 présente la fluidisation en fonction du débit d'air. Le débit d'air appliqué au lit fluidisé doit être compris entre le débit minimum de fluidisation (U_{mf}) et le débit minimum de bullage (U_{mf})

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

Exemple 1 comparatif : mode opératoire générale de pré-imprégnation d'un matériau fibreux (fibre de carbone non ensimée) par une poudre de MPMDT/10T (67/33 % molaire) en lit fluidisé avec un seul rouleau cylindrique lisse et avec une faible tension de la mèche (800g) à l'entrée du lit fluidisé.

Le mode opératoire suivant a été effectué:

- Un rouleau cylindrique lisse dans la cuve (L= 500 mm, l= 500mm, H= 600mm), diamètre 25 mm.
- Tension de la mèche à l'entrée du lit fluidisé : 800g
- Temps de séjour de 0,3 sec dans la poudre
- Angle α_1 de 25°
- Epanouissement environ 100 % (soit une largeur multipliée par 2) pour une mèche en fibre de carbone Hexcel 12K AS4 (non ensimée).
- 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.

Le matériau fibreux (mèche de fibre de carbone de 12K) a été pré-imprégné par du MPMDT/10T de granulométrie ci-dessus définie selon ce mode opératoire puis les fibres ont été imprégnées à cœur après fusion de la poudre afin d'obtenir une tpe de 1/4" qui est présentée dans la figure 10.

Les résultats obtenus montrent que le taux de polymère imprégné n'est pas stable au cours du temps (voir figure 11). La largeur de mèche dans et en sortie du lit fluide varient.

Exemple 2 : mode opératoire générale de pré-imprégnation d'un matériau fibreux (fibre de carbone ensimée) par une poudre de polyamide en lit fluidisé avec un seul rouleau cylindrique lisse avec une faible tension de la mèche en entrée du lit fluidisé (800g)

Le mode opératoire suivant a été effectué:

- Un rouleau cylindrique gorgé dans la cuve (L= 500 mm, l= 500mm, H= 600mm), diamètre 25 mm en fond de gorge, 5mm de profondeur de gorge.
- Tension de la mèche à l'entrée du lit fluidisé : 800g

- Temps de séjour de 0,3 sec dans la poudre
- Angle α_1 de 25°
- Epanouissement environ 100 % (soit une largeur multipliée par 2) pour une mèche en fibre de carbone de carbone ensimée Toray, 12K T700S 31E
- 5 - D50 = 115 μm , (D10=49 μm , D90= 207 μm) pour la poudre de MPMDT/10T (67/33 % molaire).
- bord de la cuve équipé d'un rouleau fixe.

10 Le matériau fibreux (mèche de fibre de carbone 12K ensimée) a été pré-imprégné par une poudre de MPMDT/10T de granulométrie ci-dessus définie selon ce mode opératoire puis les fibres ont été imprégnées à cœur après fusion de la poudre pour former une tôle 1/4" qui est présentée dans la figure 12..

On observe qu'en présence d'un rouleau lisse dans la poudre, et en utilisant une tension faible pour la fibre ensimée en entrée de lit fluide, le taux de polymère 15 imprégné est stable au cours du temps (cf figure 13).

De plus, on n'observe pas de fuzz créé avant pré-imprégnation du fait de la faible tension appliquée à la fibre en entrée de lit fluide favorisant ainsi la bonne santé matière de la tôle.

20 Cela démontre l'efficacité du procédé de pré-imprégnation par une poudre sèche en lit fluidisé avec un rouleau cylindrique lisse avec une fibre ensimée et contrôle du temps de séjour et de la tension dans la poudre par opposition à une fibre non ensimée.

25 **Exemple 3 : mode opératoire générale d'imprégnation d'un matériau fibreux (fibre de carbone non ensimée) par une poudre de MPMDT/10T (67/33 % molaire) en lit fluidisé avec un seul rouleau cylindrique lisse et avec une forte tension de la mèche (1100g) à l'entrée du lit fluidisé.**

Le mode opératoire suivant a été effectué:

- Un rouleau cylindrique lisse dans la cuve (L= 500 mm, l= 500mm, H= 600mm), 30 diamètre 25 mm comportant un revêtement Topocrom®
- Tension de la mèche à l'entrée du lit fluidisé : 1100g
- Temps de séjour de 0,3 sec dans la poudre
- Angle α_1 de 25°

- Epanouissement environ 100 % (soit une largeur multipliée par 2) pour une mèche en fibre de carbone de carbone Hexcel 12K AS4.
- D50 =115 μm , (D10=49 μm , D90= 207 μm) pour la poudre de MPMDT/10T.
- bord de la cuve équipé d'un rouleau fixe.

5

Le matériau fibreux (mèche de fibre de carbone ensimée 12K) a été pré-imprégné par une poudre de MPMDT/10T de granulométrie ci-dessus définie selon ce mode opératoire puis les fibres ont été imprégnées à cœur après fusion de la poudre pour former une tape 1/4" qui est présentée dans la figure 14

- 10 On observe qu'en présence d'un rouleau lisse dans la poudre, et en utilisant une tension forte pour la fibre non ensimée en entrée de lit fluide, le taux de polymère imprégné est stable au cours du temps (cf figure 15). En outre, grâce au revêtement Topocrom la production de fuzz reste faible et acceptable malgré la forte tension. Cela démontre l'efficacité du procédé de pré-imprégnation par une poudre sèche en
- 15 lit fluidisé avec un rouleau cylindrique lisse avec une fibre non ensimée et contrôle du temps de séjour et de la forte tension dans la poudre par opposition à une fibre non ensimée sous faible tension.

Exemple 4 : Détermination du taux de porosité par analyse d'image

- 20 La porosité a été déterminée par analyse d'image sur une tape de 1/4" imprégnées par du MPMDT/10T) obtenue à partir d'une mèche de fibre de carbone pré-imprégnées par une poudre de ce polymère. Elle est de 5, 1,5 ou 1,9% pour les exemples 1, 2 et 3 respectivement.

Exemple 5 : 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
- 30 - Le grammage du renfort :
 - masse linéique (g/m) par exemple pour une tape 1/4 de pouce (issu d'un seul rowing)
 - masse surfacique (g/m²) par exemple pour une tape plus large ou un tissu

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 :

- 5 - La dimension des échantillons prélevés:
 - 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.
- 10 - 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. La mesure du taux de fibres de carbone peut être déterminée selon ISO 14127 :2008.

15 Détermination du taux de fibres massique théorique :

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,

20 L la longueur de l'échantillon et

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.

25

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

30 dans les échantillons.

c) Evaluation de la porosité :

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

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné comprenant un matériau fibreux en fibres continues et au moins une matrice polymère thermoplastique, caractérisé en ce que ledit matériau fibreux pré-imprégné est réalisé en un ruban unique unidirectionnel ou en une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels et en ce que ledit procédé comprend une étape de pré-imprégnation, en particulier homogène, dudit matériau fibreux se
- 10 présentant sous forme d'une mèche (81a) ou de plusieurs mèches parallèles par ladite au moins une matrice polymère thermoplastique se présentant sous forme de poudre, ladite étape de pré-imprégnation étant effectuée par voie sèche dans une cuve (20) comprenant un lit fluidisé (22) comprenant au moins une pièce d'embarrage lisse (82), et ladite mèche ou lesdites mèches
- 15 comprenant de 0,1% jusqu'à 2,5% en poids d'ensimage, ladite mèche (81a) ou lesdites mèches étant en contact avec une partie ou la totalité de la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage lisse (82), et le contrôle du taux de ladite au moins une matrice polymère thermoplastique dans ledit matériau fibreux étant effectué par contrôle du temps de séjour dudit
- 20 matériau fibreux dans la poudre et par contrôle constant de la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé, ledit lit fluidisé étant dépourvu de pièce d'embarrage gorgé.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est jusqu'à 1000g.
- 30 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la tension de ladite mèche (81a) ou desdites mèches lorsqu'elle(s) pénètre(nt) dans le lit fluidisé est comprise de 100 à 1000g, en particulier de 500 à 1000g.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape de pré-imprégnation est effectuée avec épanouissement simultané de

ladite mèche (81a) ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie dudit lit fluidisé (22).

- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le diamètre moyen D50 en volume des particules de poudre de polymère thermoplastique étant compris de 30 à 300 μm , notamment de 50 à 200 μm , plus particulièrement de 70 à 200 μm .
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que 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%.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le temps de séjour dans la poudre est compris de 0,01s à 10s, préférentiellement de 0,1s à 5s, et en particulier de 0,1s à 3s.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite pièce d'embarquement lisse est un rouleau cylindrique lisse et le pourcentage d'épanouissement de ladite mèche (81a) ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie de ladite cuve étant compris de 100% à 1000%, préférentiellement de 100% à 800% préférentiellement de 100% à 500%, préférentiellement de 100% à 200%.
- 25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que un seul rouleau cylindrique lisse est présent dans le lit fluidisé (22) et ladite pré-imprégnation est effectuée au niveau de l'angle α_1 formé par ladite mèche (81a) ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse.
- 30 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'angle α_1 est compris de 0 à 89°, préférentiellement 5° à 85°, préférentiellement de 5° à 45°, préférentiellement de 5° à 30°.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 sont présents dans ledit lit fluidisé (22) et ladite pré-imprégnation est effectuée au niveau de l'angle α_1 formé par ladite mèche (81a) ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_1 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse et/ou au niveau de l'angle α_2 formé par ladite mèche (81a) ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau cylindrique lisse R_2 et la tangente verticale audit rouleau cylindrique lisse R_2 , ledit rouleau cylindrique lisse R_1 (dans le sens de défilement du procédé) précédant ledit rouleau cylindrique lisse R_2 et ladite mèche (81a) ou lesdites mèche pouvant passer au-dessus ou en dessous du rouleau R_2 .
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 sont distants de 0,15 mm à la longueur équivalente à la dimension maximale de la cuve (20), préférentiellement distants de 10mm à 50mm et en ce que la différence de hauteur entre les deux rouleaux cylindriques lisses R_1 et R_2 est comprise de 0 à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve (20) soustraite des diamètres des deux rouleaux cylindriques lisses, préférentiellement comprise de 0,15mm à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve (20) soustraite des diamètres des deux rouleaux cylindriques lisses, plus préférentiellement à une différence de hauteur comprise entre 10mm et 300mm, R_2 étant le rouleau cylindrique lisse supérieur.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'une seule matrice polymère thermoplastique est utilisée et la poudre de polymère thermoplastique est fluidisable.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend de plus au moins une étape de chauffage de la matrice thermoplastique permettant la fusion ou le maintien en fusion dudit polymère thermoplastique après pré-imprégnation, ladite au moins une étape de chauffage étant effectuée au moyen d'au moins une pièce d'embarrage (E) conductrice ou non de la chaleur et d'au moins un système de chauffage, à l'exception d'une calandre chauffante,

ladite mèche ou lesdites mèches étant en contact avec une partie ou la totalité de la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage (E) et défilant partiellement ou totalement à la surface de ladite au moins une pièce d'embarrage (E) au niveau du système de chauffage.

5

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape de mise en forme de ladite mèche ou desdites mèches parallèles dudit matériau fibreux pré-imprégné, par calandrage au moyen d'au moins une calandre chauffante sous forme de ruban unique unidirectionnel ou d'une pluralité de rubans ou nappes parallèles unidirectionnels avec, dans ce dernier cas, ladite calandre chauffante comportant une pluralité de gorges de calandrage, de préférence jusqu'à 300 gorges de calandrage, en conformité avec le nombre desdits rubans et avec une pression et/ou un écartement entre les rouleaux de ladite calandre régulés par un système asservi.

10

15

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape de calandrage est réalisée au moyen d'une pluralité de calandres (51, 52, 53) chauffantes, montées en parallèle et/ou en série par rapport au sens de défilement des mèches (81a) de fibres.

20

17. Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que ladite (ou lesdites) calandre(s) chauffante(s) (51, 52, 53) comprend (comprennent) un système de chauffage intégré par induction ou par microondes, de préférence par microondes, couplé à la présence de charges carbonées dans ledit polymère thermoplastique ou mélange de polymères thermoplastiques.

25

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que ladite (ou lesdites) calandre(s) chauffante(s) (51, 52, 53) est (sont) couplée(s) à un dispositif de chauffage complémentaire rapide (41, 42, 43), situé avant et/ou après ladite (chaque) calandre (51, 52, 53), en particulier un dispositif de chauffage par microondes ou induction couplé à la présence de charges carbonées dans ledit polymère ou dans ledit mélange de polymères, ou un

30

dispositif de chauffage infrarouge IR, ou Laser ou par contact direct avec une autre source de chaleur comme une flamme ou un gaz chaud.

- 5 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ladite ou lesdites étape(s) de pré-imprégnation est(sont) complétée(s) par une étape de recouvrement de ladite mèche (81a) unique ou de ladite pluralité de mèches parallèles après pré-imprégnation par la poudre, ladite étape de recouvrement étant réalisée avant ladite étape de calandrage, par un polymère thermoplastique fondu, pouvant être identique ou différent dudit polymère sous forme de poudre en lit fluidisé (22), ledit polymère fondu étant de préférence de même nature que ledit polymère sous forme de poudre en lit fluidisé (22), de préférence avec ledit recouvrement s'effectuant par extrusion en tête d'équerre par rapport à ladite mèche (81a) unique ou à ladite pluralité de mèches parallèles.
- 10 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que ledit polymère 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.
- 20 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le dit polymère thermoplastique comprend en outre des polymères à cristaux liquides ou du poly(butylène téréphtalate) cyclisé, ou des mélanges en contenant comme additifs.
- 25 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que ledit au moins polymère thermoplastique est sélectionné parmi : les polyaryl éther cétones (PAEK), en particulier le poly(éther éther cétone) (PEEK) ; les polyaryl éther cétone cétone (PAEKK), en particulier le poly(éther cétone cétone) (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
- 30

particulier polyamides aromatiques 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.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que ledit au moins polymère thermoplastique est un polymère dont la température de transition vitreuse est telle que $T_g \geq 80^\circ\text{C}$ ou un polymère semi-cristallin dont la température de fusion $T_f \geq 150^\circ\text{C}$.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, 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 polymère ou dudit mélange de polymères lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la T_f dudit polymère ou dudit mélange de polymères lorsque ce dernier est semi-cristallin, ou les fibres thermoplastiques semi-cristallines de température de fusion T_f supérieure à la T_g dudit polymère ou dudit mélange de polymères lorsque ce dernier est amorphe ou supérieure à la T_f dudit polymère ou dudit mélange de polymères 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.

25. Ruban unidirectionnel de matériau fibreux imprégné, en particulier ruban enroulé sur bobine, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 14 à 24.

26. Ruban selon la revendication 25, 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 15mm.
27. Ruban selon l'une des revendications 25 ou 26, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide choisi parmi notamment un polyamide aliphatique tel que choisi PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 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, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA MXDT/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, un PA 11/BACT/10T, un PA 11/BACT/6T, un PA 11/MPMDT/10T et un PA 11/MXDT/10T, un PVDF, un PEEK, PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.
28. Utilisation du procédé tel que défini selon l'une des revendications 14 à 24, pour la fabrication de rubans calibrés adaptés à la fabrication de pièces composites en trois dimensions, par dépose automatique desdits rubans au moyen d'un robot.
29. Utilisation du ruban de matériau fibreux imprégné, tel que défini selon l'une des revendications 25 à 27, dans la fabrication de pièces composites en trois dimensions.
30. Utilisation selon la revendication 29, 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 civile ou militaire, 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 médical, de la sécurité et de l'électronique.

- 5 31. 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 selon l'une des revendications 25 à 27.

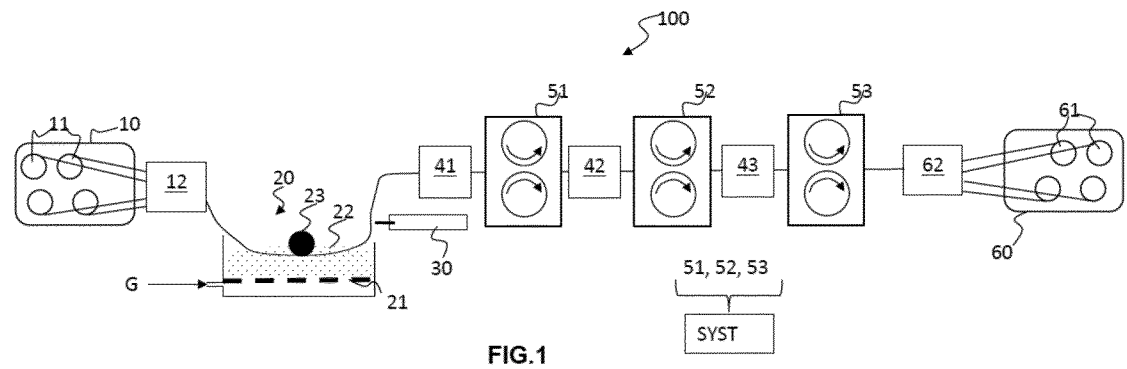


FIG.1

Figure 1

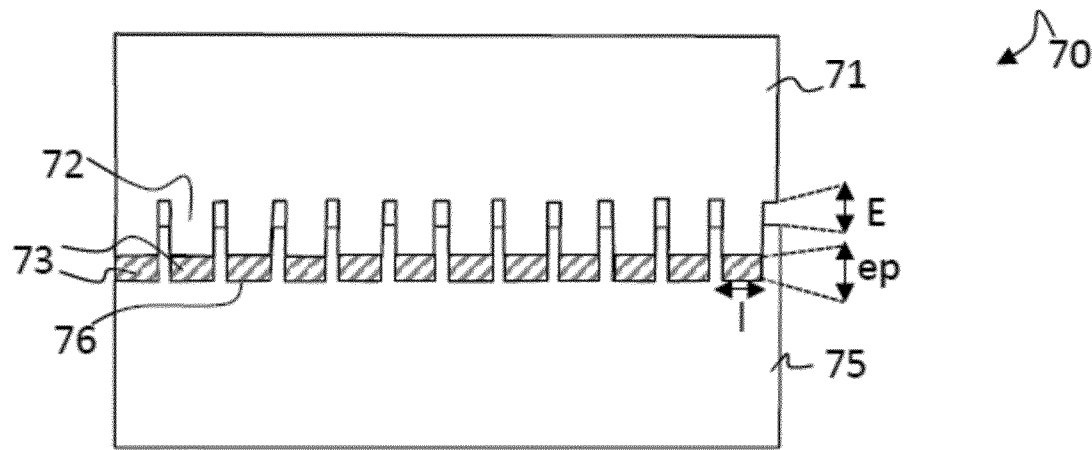


Figure 2

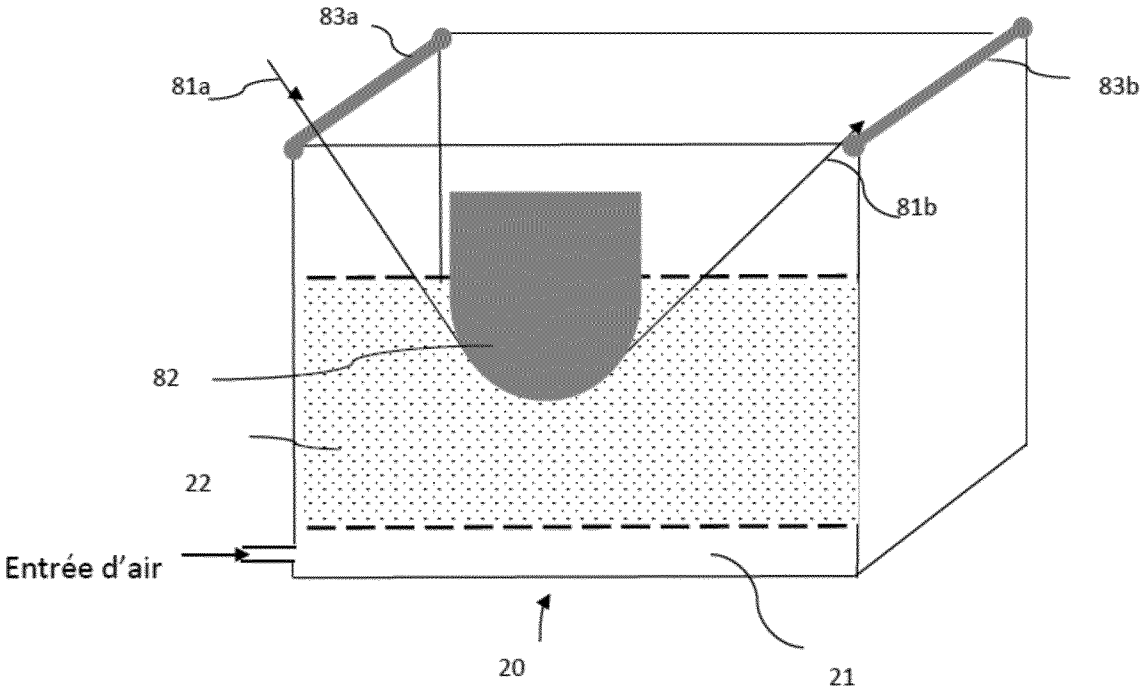


Figure 3

3/10

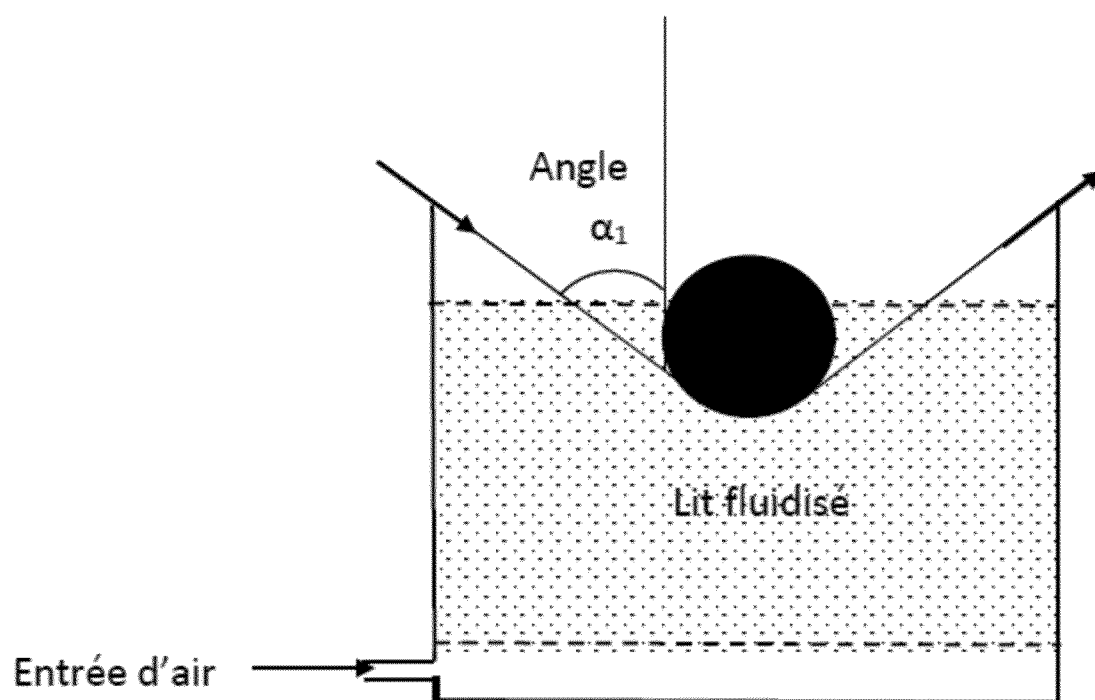


Figure 4

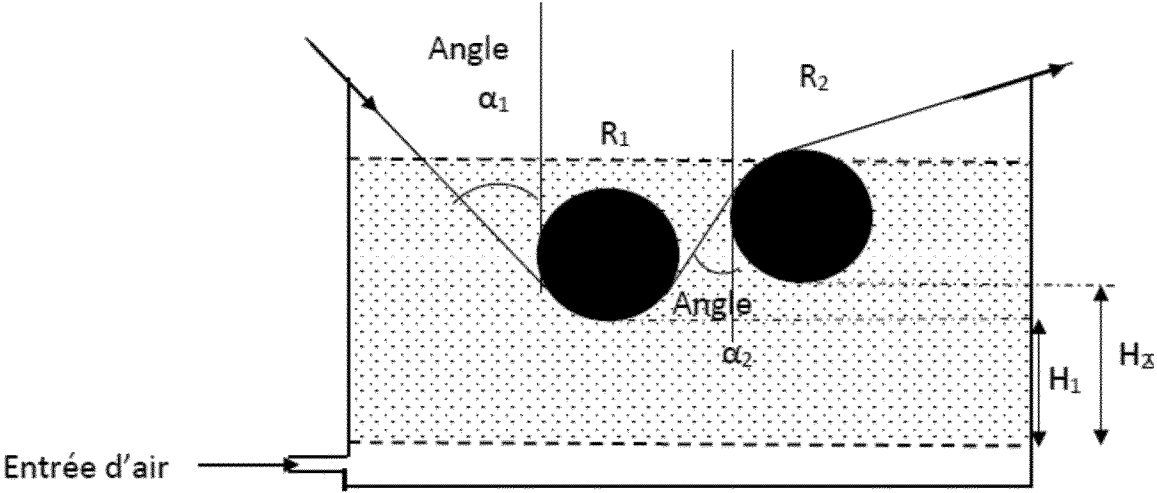


Figure 5

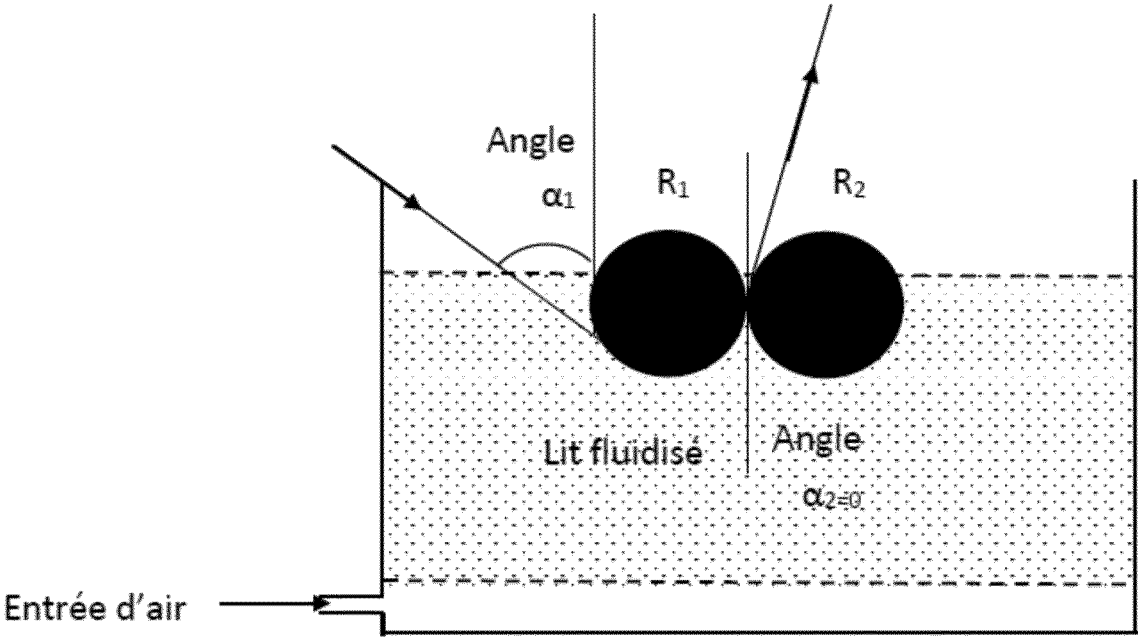


Figure 6

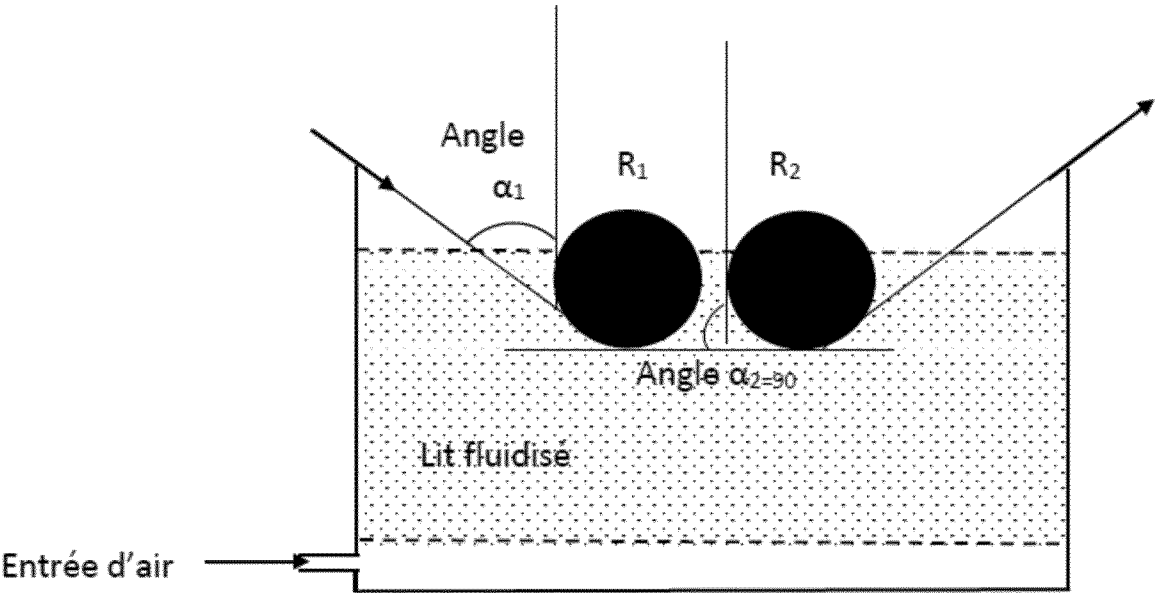


Figure 7

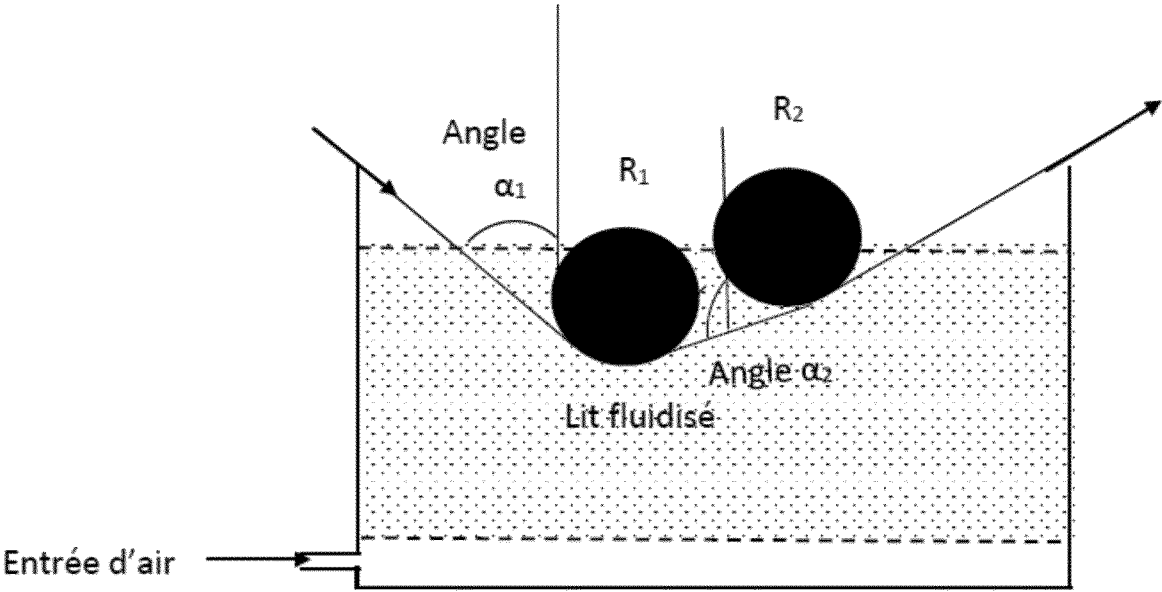


Figure 8

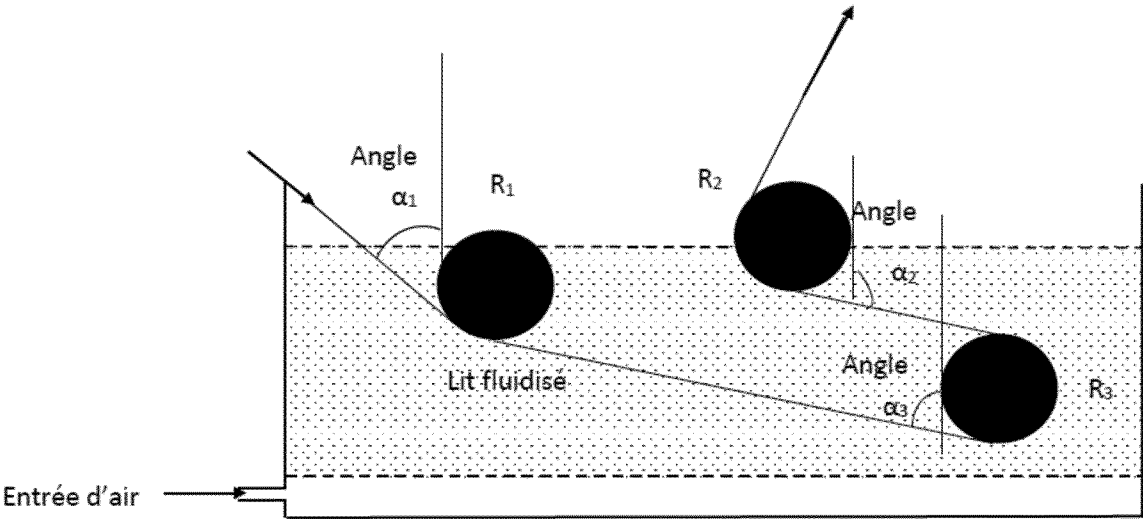


Figure 9

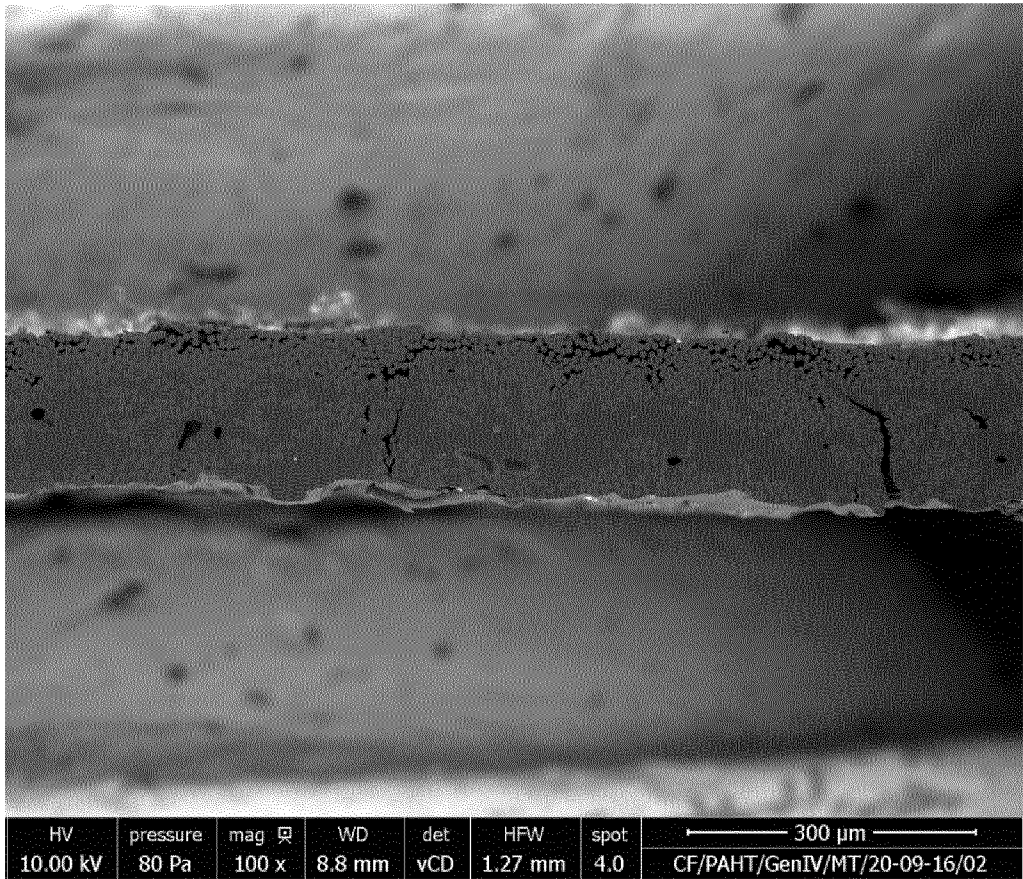


Figure 10

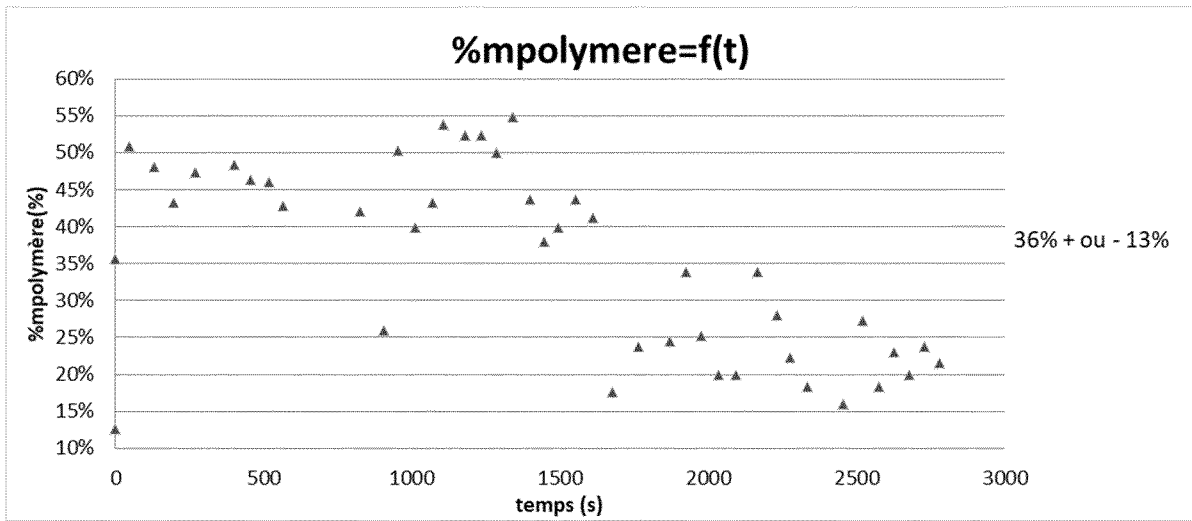


Figure 11

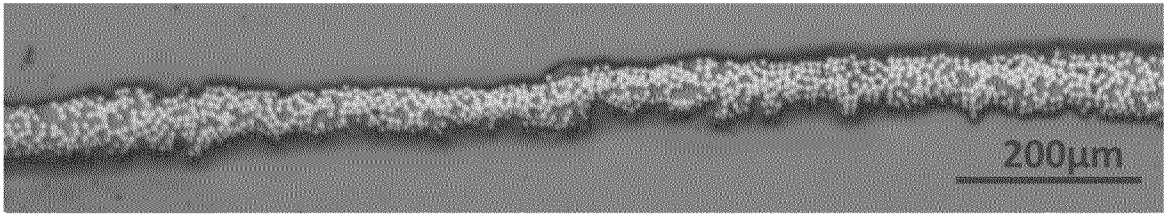


Figure 12

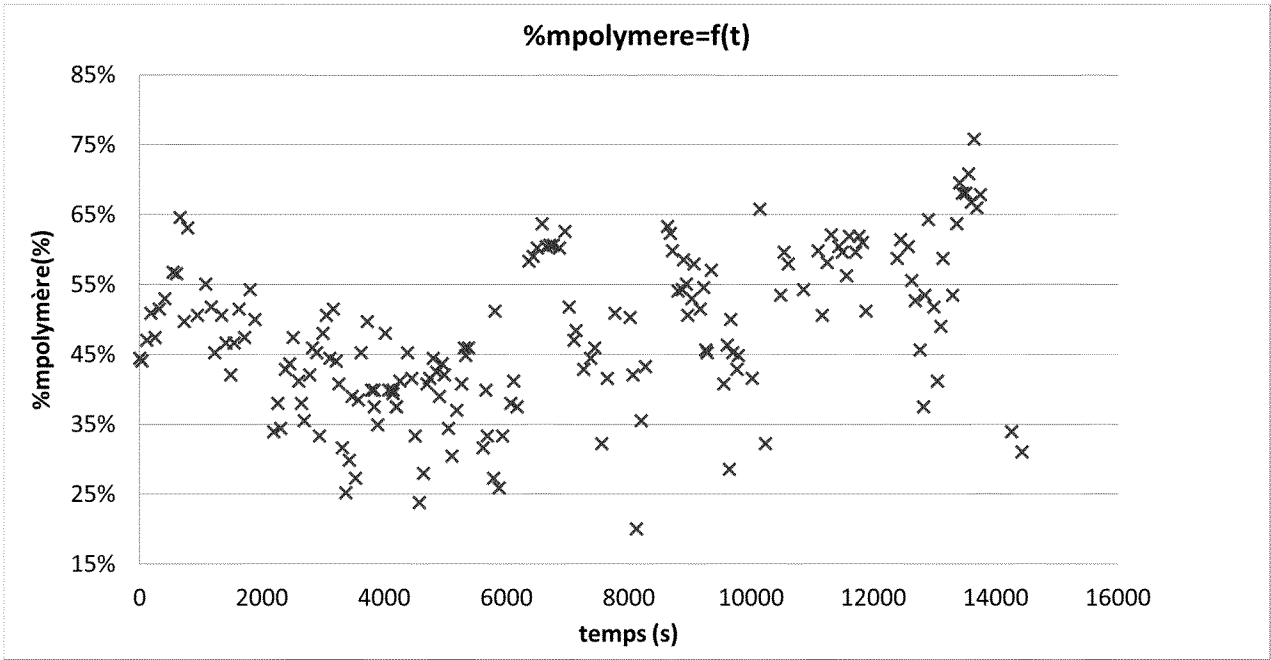


Figure 13

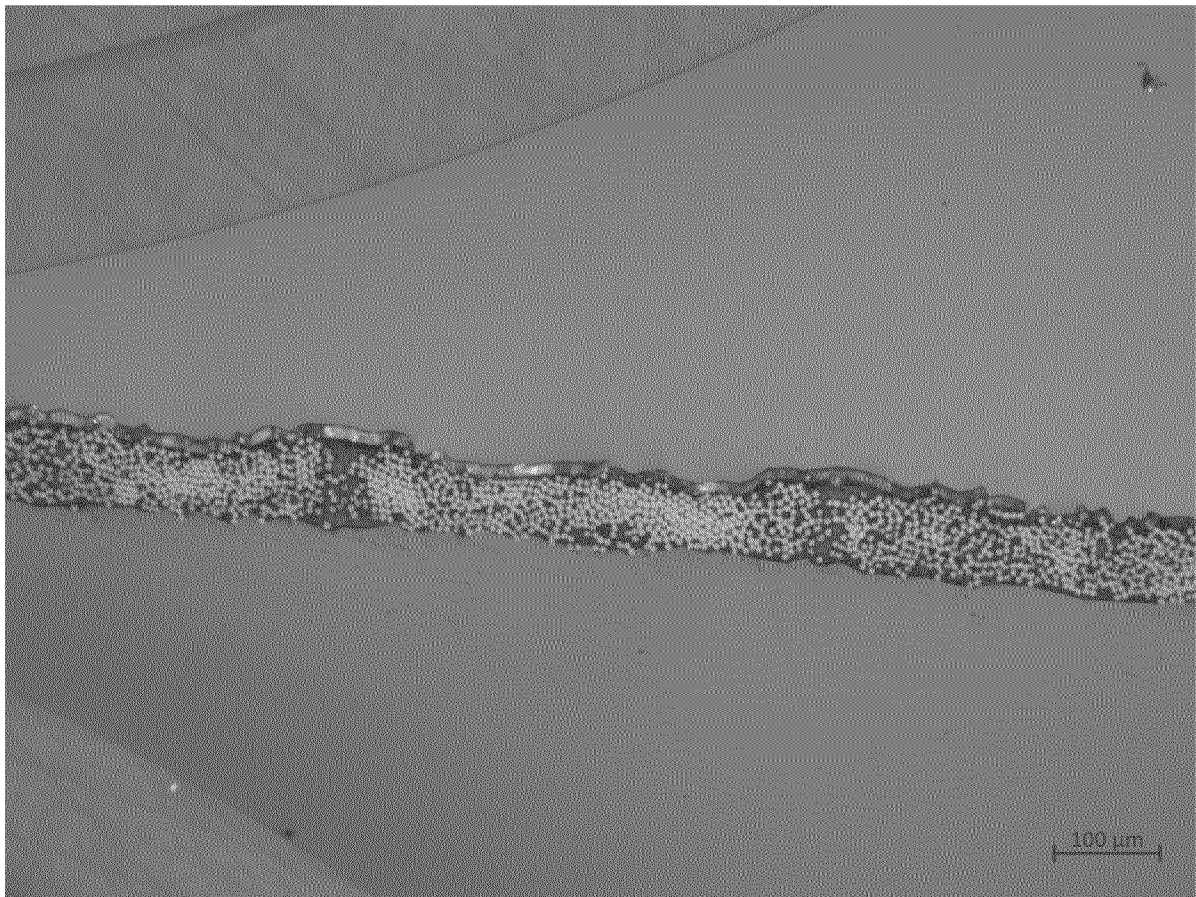


Figure 14

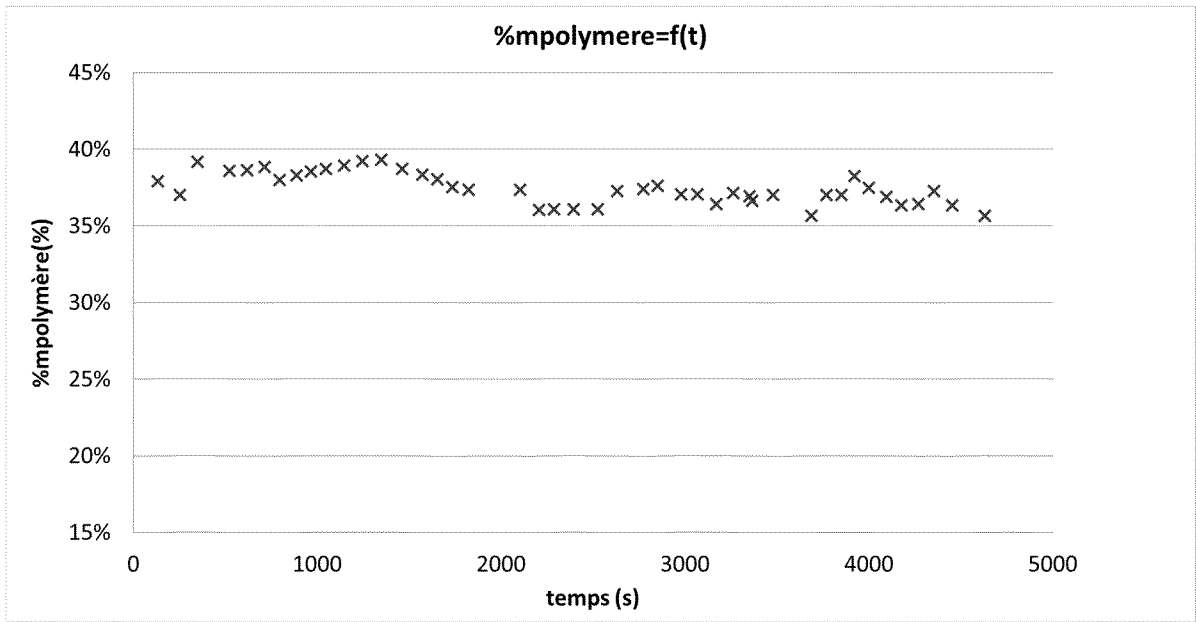


Figure 15

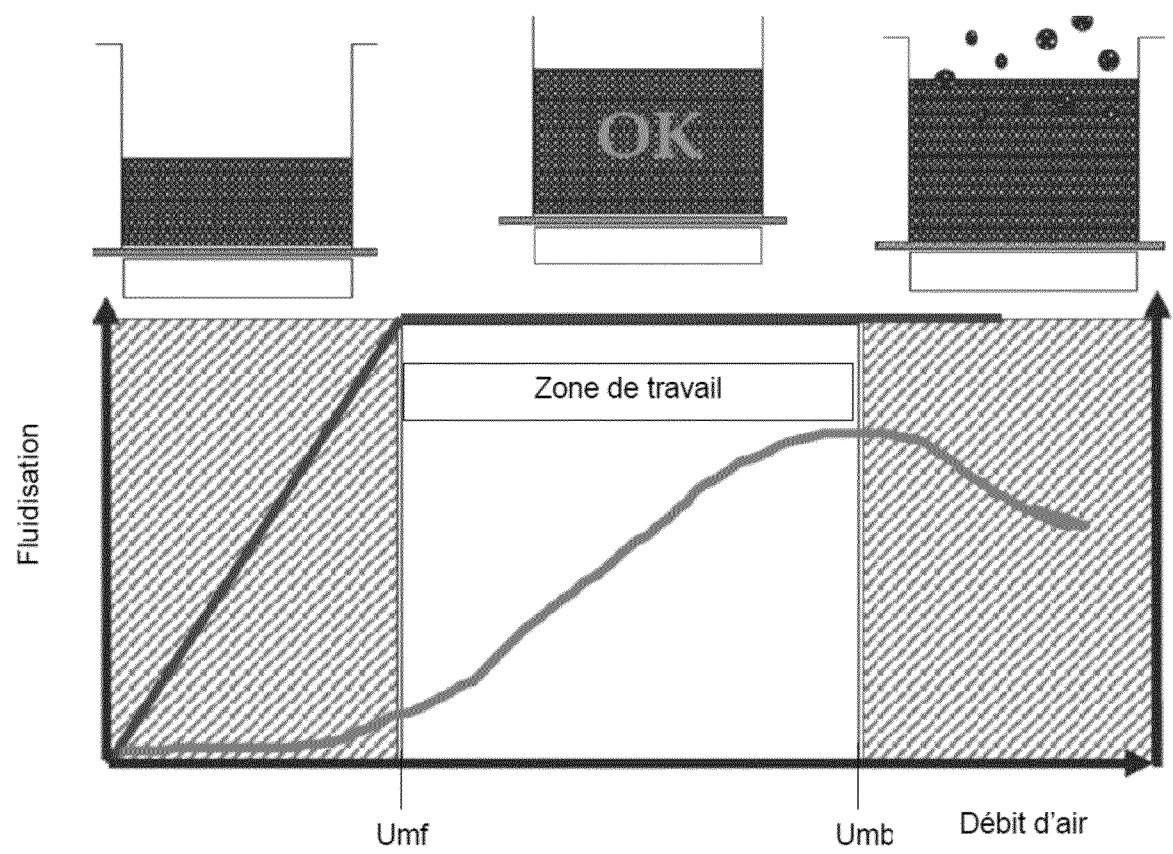


Figure 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/085283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B29B 15/12**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018115736 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 June 2018 (2018-06-28) cited in the application claims 1-30 page 19, line 14 - line 16 page 9, line 11 - line 14 page 28, line 22 - line 24	1-31
X	WO 2018115737 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 June 2018 (2018-06-28) claims 1-34	1-31
X	WO 2018115738 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 June 2018 (2018-06-28) claims 1-34	1-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 March 2020

Date of mailing of the international search report

17 March 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Jouannon, Fabien

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/085283

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018115736	A1	28 June 2018	CN	109070391	A	21 December 2018
				EP	3393738	A1	31 October 2018
				FR	3061066	A1	29 June 2018
				JP	2019511593	A	25 April 2019
				KR	20180104706	A	21 September 2018
				US	2019084252	A1	21 March 2019
				WO	2018115736	A1	28 June 2018
WO	2018115737	A1	28 June 2018	CN	110087846	A	02 August 2019
				EP	3558612	A1	30 October 2019
				FR	3061068	A1	29 June 2018
				JP	2020501950	A	23 January 2020
				KR	20190095292	A	14 August 2019
				WO	2018115737	A1	28 June 2018
WO	2018115738	A1	28 June 2018	CN	110099776	A	06 August 2019
				EP	3558613	A1	30 October 2019
				FR	3061069	A1	29 June 2018
				JP	2020501949	A	23 January 2020
				KR	20190095291	A	14 August 2019
				WO	2018115738	A1	28 June 2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/085283

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B29B15/12
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2018/115736 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 juin 2018 (2018-06-28) cité dans la demande revendications 1-30 page 19, ligne 14 - ligne 16 page 9, ligne 11 - ligne 14 page 28, ligne 22 - ligne 24 -----	1-31
X	WO 2018/115737 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 juin 2018 (2018-06-28) revendications 1-34 -----	1-31
X	WO 2018/115738 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 juin 2018 (2018-06-28) revendications 1-34 -----	1-31



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mars 2020

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/03/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Jouannon, Fabien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/085283

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018115736 A1	28-06-2018	CN 109070391 A EP 3393738 A1 FR 3061066 A1 JP 2019511593 A KR 20180104706 A US 2019084252 A1 WO 2018115736 A1	21-12-2018 31-10-2018 29-06-2018 25-04-2019 21-09-2018 21-03-2019 28-06-2018
WO 2018115737 A1	28-06-2018	CN 110087846 A EP 3558612 A1 FR 3061068 A1 JP 2020501950 A KR 20190095292 A WO 2018115737 A1	02-08-2019 30-10-2019 29-06-2018 23-01-2020 14-08-2019 28-06-2018
WO 2018115738 A1	28-06-2018	CN 110099776 A EP 3558613 A1 FR 3061069 A1 JP 2020501949 A KR 20190095291 A WO 2018115738 A1	06-08-2019 30-10-2019 29-06-2018 23-01-2020 14-08-2019 28-06-2018