

(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
2 février 2017 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/017388 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 5/10 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051980

(22) Date de dépôt international :
29 juillet 2016 (29.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1557259 29 juillet 2015 (29.07.2015) FR

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

(72) Inventeurs : GAILLARD, Patrice; 1500 chemin Larrouyat, 64370 Hagetaubin (FR). HOCHSTETTER, Gilles; 4 rue des Lilas, 94240 L'Hay Les Roses (FR). SAVART, Thibaut; 11bis chemin du grand carré, 33770 Salles (FR). SALINIER, Axel; 6 rue André Bouloche, 64000 Pau (FR).

(74) Mandataire : JEANPETIT, Christian; Arkema France, DRD-DPI, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A FIBER MATERIAL, PRE-IMPREGNATED BY A THERMOPLASTIC POLYMER, USING A LIQUID CRYSTAL POLYMER

(54) Titre : PROCÉDÉ POUR MATÉRIAU FIBREUX PRE-IMPREGNE PAR UN POLYMÈRE THERMOPLASTIQUE A L'AIDE D'UN POLYMÈRE A CRISTAUX LIQUIDES

(57) Abstract : The present invention relates to a pre-impregnated fiber material, particularly a ribbon-shaped material, including a fiber reinforcement impregnated by a thermoplastic polymer matrix. Said pre-impregnated fiber material contains, in the composition thereof: a) a thermoplastic matrix polymer having a Tg of > 40°C if amorphous and a Tf of > 150°C if semi-crystalline, b) a fiber reinforcement, c) at least one liquid crystal polymer as an additive in a content of from 0.1 to 50 wt% based on said polymer a), said additive being pre-mixable with said polymer a) and dispersed in said polymer matrix, and d) optionally, carbon filler dispersed homogeneously and uniformly in said matrix. The invention also relates to a specific method for preparing said material, particularly a ribbon-shaped material, calibrated for use in composite material manufacture.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau fibreux pré-imprégné, en particulier sous forme de ruban, comprenant un renfort fibreux, imprégné par une matrice de polymère thermoplastique, ledit matériau fibreux pré-imprégné comprenant dans sa composition : a) un polymère matrice thermoplastique, si amorphe ayant une Tg > 40°C et si semi-cristallin ayant une Tf > 150°C, b) un renfort fibreux, c) au moins un polymère à cristaux liquides comme additif à un taux allant de 0,1 à 50 % en poids par rapport audit polymère a), ledit additif pouvant être pré-mélangé avec ledit polymère a) et dispersé dans ladite matrice polymère et d) en option, des charges carboniques dispersées dans ladite matrice de manière homogène et uniforme. L'invention concerne également un procédé spécifique de préparation dudit matériau en particulier sous forme de ruban calibré pour utilisation dans la fabrication de matériaux composites.

WO 2017/017388 A1

PROCEDE POUR MATERIAU FIBREUX PRE-IMPREGNE PAR UN POLYMERE
THERMOPLASTIQUE A L'AIDE D'UN POLYMERE A CRISTAUX LIQUIDES

La présente invention concerne un matériau fibreux pré-imprégné, en particulier
5 sous forme de ruban, comprenant un renfort fibreux, imprégné par une matrice de polymère
thermoplastique, comprenant au moins un polymère à cristaux liquides comme additif de
mise en œuvre et en option, des charges carboniques dispersées dans ladite matrice de
manière homogène et uniforme. L'invention concerne également un procédé spécifique de
préparation dudit matériau, en particulier sous forme de ruban calibré pour utilisation dans
10 la fabrication de pièces composites, en particulier en 3D.

Dans ce contexte, la présente invention cherche en particulier à améliorer l'état
d'imprégnation du renfort fibreux par ledit polymère thermoplastique, dans le cas de
polymères thermoplastiques semi-cristallins ayant des points de fusion (température de
fusion T_f) supérieurs à 200°C et plus particulièrement supérieurs à 250°C ou des
15 polymères thermoplastiques de haute T_g (Température de transition vitreuse) qui
présentent une viscosité à l'état fondu élevée et rendant par le fait de la viscosité élevée
l'imprégnation du renfort fibreux très difficile et nécessitant des températures de mise en
œuvre bien plus élevées que le point de fusion ou de ramollissement pour réduire la
viscosité mais avec le risque de dégradation thermique de la matrice polymère avec comme
20 conséquence une perte de performances mécaniques de ladite matrice polymère
thermoplastique. D'autre part, il est exclu l'utilisation de solvants pour réduire ladite
viscosité du polymère à l'état fondu lors de l'étape d'imprégnation pour des raisons à la fois
de sécurité (risque d'explosion), de santé et d'environnement (émission de vapeurs de
solvant à chaud) sans considérer l'effet plastifiant du solvant résiduel sur les performances
25 mécaniques de la matrice polymère et donc des performances du matériau composite final.
D'autre part, les microbulles de solvant qui risquent d'être générées dans la matrice
polymère thermoplastique à l'état fondu par volatilisation du solvant sont autant de défauts
dans la structure du matériau composite final. Par conséquent, l'utilisation d'un solvant ou
d'un plastifiant étant exclue, la question se pose de trouver d'autres moyens alternatifs ne
30 présentant pas ces risques qui permettent de réduire la viscosité du polymère matrice
thermoplastique à l'état fondu afin de permettre une imprégnation efficace et homogène du
renfort fibreux sans effet négatif sur les performances mécaniques finales de la matrice
polymère thermoplastique et par conséquent du matériau composite qui en résulte. Le
moyen proposé par la présente invention est l'utilisation d'un polymère à cristaux liquides
35 comme additif dudit polymère thermoplastique présentant ces difficultés de mise en œuvre
et de viscosité pour une imprégnation efficace et homogène du renfort fibreux.

Ensuite, l'autre objectif conjoint de la présente invention est l'obtention par un procédé spécifique d'un ruban pré-calibré lors de sa préparation, à la largeur nécessaire et en particulier inférieure à 100 mm de matériau fibreux pré-imprégné, convenable pour la fabrication de pièces composites en particulier en 3D, sans besoin de refendage pour la
5 fabrication de pièces composites en 3D, le ruban étant convenable pour la dépose automatique par robot.

La fabrication de rubans de faible largeur, c'est-à-dire de largeur inférieure à 100 mm, nécessite généralement une refente (c'est-à-dire une découpe) de bandes de largeur supérieure à 500 mm, encore dénommées nappes. Les rubans ainsi dimensionnés
10 sont ensuite repris pour être déposés par un robot à l'aide d'une tête. En outre, les rouleaux de nappes ne dépassant pas une longueur de l'ordre de 1 km, les rubans obtenus après découpe ne sont en général pas suffisamment longs pour fabriquer certains matériaux de taille importante lors de la dépose par robot. Les rubans doivent donc être raboutés pour obtenir une longueur plus importante, créant alors des surépaisseurs. Ces surépaisseurs
15 entraînent l'apparition d'hétérogénéités qui sont préjudiciables à l'obtention de matériaux composites de bonne qualité.

En effet, le refendage des bandes des pré-imprégnés de largeur supérieure (bande ayant une largeur bien supérieure à 100 mm) conduit à la destruction de fibres (performances moins homogènes aux points de refendage et aux jonctions de bandes
20 refendues) comme à des surépaisseurs affectant l'homogénéité des performances mécaniques des pièces composites. D'autre part, les poussières générées par ce refendage affectent le bon fonctionnement des robots. Ainsi, des problèmes et coûts supplémentaires sont générés en plus des inconvénients techniques cités.

US 5,070,157 et US 5,268,225 (continuation US du premier) décrivent des
25 composites auto renforcés à base d'un mélange de deux polymères à cristaux liquides (LCP) qui sont des polyesters aromatiques dont un sert de matrice thermoplastique (TP) de température de fusion T_f la plus basse et l'autre comme agent de renforcement sous forme de fibres longues unidirectionnelles créées in situ et éventuellement un autre agent de renforcement. US 5,070,157 décrit en particulier le mélange et US 5,268,225 le composite
30 auto renforcé, y compris sous forme de stratifié formé de feuilles superposées dudit mélange avec température de mise en œuvre inférieure à la T_f des fibres LCP et supérieure à la température du polymère de la matrice. Aucun procédé d'imprégnation de substrat fibreux avec mélange de polymère thermoplastique (TP) et de polymères à cristaux liquides (LCP) n'est décrit.

35 US 4,728,698 décrit des composites auto renforcés à partir d'un mélange d'un polymère thermoplastique classique à chaîne flexible et d'un polymère à cristaux liquides

(LCP) qui est un copolyester aromatique, ledit mélange étant homogène à chaud et après refroidissement permet la création in situ des fibres orientées unidirectionnelles du polymère à cristaux liquides dispersées dans la matrice thermoplastique avec les performances mécaniques étant améliorées par rapport à la matrice sans LCP en résistance à la traction et aux chocs comme une amélioration de la tenue thermique. Il n'y a aucune référence à un procédé de matériau fibreux pré-imprégné à base de fibres différentes de LCP et avec présence de LCP agissant comme agent de réduction de la viscosité lors de l'imprégnation.

WO 92/011311 décrit des produits semi-finis tels que des tissus imprégnés pour composites exclusivement basés sur deux types de LCP dont un de Tf la plus basse sert de matrice et l'autre de Tf plus élevée sert de renfort fibreux substituant les renforts fibreux à base de fibres minérales ou organiques classiques longues et à un taux de 20-70 % en volume du produit fini. Le polymère de la matrice peut être sous différentes formes par rapport aux fibres de renfort LCP : sous forme enrobant (gainage) des fibres LCP de Tf la plus élevée ou sous forme de fibres regroupées avec celles du LCP servant de renfort fibreux sous forme de mèches tissées. Aucun usage d'autre renfort fibreux n'est décrit ni l'utilisation d'un polymère LCP comme agent d'aide à la mise en œuvre d'un polymère thermoplastique, lequel n'est pas un polymère LCP. L'article « Polymer Composites, Février 1990, n°1, p. 10-18 » décrit un procédé rapide de formation de structure composite en utilisant la formation in situ de fibres de LCP dans une matrice thermoplastique TP qui est le polystyrène, par une méthode de « filage » (« spinning ») sous haut cisaillement des fibres composites issues d'un mélange fondu du polymère thermoplastique TP et d'un polymère LCP qui est un copolymère aromatique polyester-amide. Un extrudeur monovis est utilisé pour la fabrication des fibres composites. Des fibrilles sont formées in situ dans la matrice TP lors de ce procédé de « filage ». Les fibres composites sont ensuite alignées pour former un tissu dans un moule et chauffées pour fondre la matrice thermoplastique TP sans fondre les fibrilles à une température inférieure à celle de la fusion de fibrilles LCP. La pièce composite ainsi obtenue est renforcée par la présence desdites fibrilles de polymère LCP. Le renfort fibreux dans ce cas est limité aux fibrilles LCP générées in situ et aucun autre renfort fibreux supplémentaire n'est utilisé et donc le problème d'imprégnation du renfort fibreux autre que fibres LCP ne se pose pas comme dans le cas de la présente invention.

Dans le cas de la présente invention, le polymère LCP sert d'agent de mise en œuvre du polymère thermoplastique matrice du matériau composite (pré-imprégné fibreux) en abaissant la viscosité du mélange polymère thermoplastique + polymère LCP par le mélange intime entre polymère thermoplastique (TP) et polymère LCP, ceci afin d'améliorer

l'efficacité et l'homogénéité d'imprégnation du renfort fibreux sous forme de mèches pour la fabrication de rubans pré calibrés en largeur, ces rubans étant obtenus par un procédé spécifique permettant des rubans calibrés avec des performances uniformes et homogènes, en particulier une porosité réduite du fait de la meilleure imprégnation du renfort fibreux et
5 du calandrage spécifique qui suit cette imprégnation. Ces rubans obtenus sous forme de bobines de longueur supérieure à 1 km de largeur pré-calibrée suivant l'usage et d'épaisseur uniforme sont convenables pour la fabrication de pièces composites 2D et 3D, en particulier 3D avec dépose automatique par robot.

La présente invention couvre d'abord un matériau fibreux pré-imprégné spécifique,
10 en particulier sous forme de ruban.

Ensuite, l'invention couvre un procédé spécifique pour la préparation dudit matériau fibreux pré-imprégné et l'utilisation d'un tel procédé pour la fabrication de rubans calibrés convenables à la fabrication de pièces composites en 3D.

L'invention couvre également un ruban de matériau fibreux pré-imprégné et une
15 pièce composite en 3D.

Le premier objet de l'invention concerne donc un matériau fibreux pré-imprégné, en particulier sous forme de ruban, comprenant un renfort fibreux, (en particulier) à base de fibres continues, imprégné par une matrice de polymère thermoplastique et comprenant dans sa composition :

- 20 a) un polymère thermoplastique formant ladite matrice thermoplastique avec ledit polymère, si amorphe ayant une $T_g > 40^\circ\text{C}$, de préférence supérieure à 100°C et si semi-cristallin ayant une $T_f > 150^\circ\text{C}$, de préférence supérieure à 200°C ,
- b) un renfort fibreux,
- c) comme additif, au moins un polymère à cristaux liquides à un taux allant de 0,1 à
25 50 %, de préférence de 0,2 à 20 %, plus préférentiellement de 0,2 à 15 %, encore plus préférentiellement de 5 à 15 % en poids par rapport audit polymère a), ledit additif pouvant être pré-mélangé avec ledit polymère a) et dispersé dans ladite matrice polymère,
- d) en option, des charges carboniques, de préférence des nanocharges carboniques
30 dispersées dans ladite matrice de manière homogène et uniforme.

Ledit polymère a) est en particulier sélectionné parmi les polyaryl éther cétones (PAEK), en particulier polyéther éther cétone (PEEK) ou parmi les polyaryl éther cétone cétones (PAEKK), en particulier le polyéther cétone cétone (PEKK) ou parmi les polyéther-imides (PEI) aromatiques ou les polyaryl sulfones, en particulier les polyphénylène sulfones
35 (PPS) ou parmi les polyarylsulfures, en particulier polyphénylène sulfures ou parmi les polyamides (PA) de haute T_g , de préférence de $T_g > 100^\circ\text{C}$.

Selon la présente invention, ledit polymère a) peut être un seul polymère ou un mélange de polymères thermoplastiques tels que définis ci-haut pour le polymère a). Par conséquent, le terme « polymère thermoplastique a) » ou « polymère a) » signifiera dans cette demande « un seul » ou « plusieurs polymères, c'est-à-dire un mélange de polymères ».

En particulier, la viscosité à l'état fondu dudit polymère thermoplastique est supérieure à 150 Pa.s, en particulier comprise de 250 Pa.s à 3000 Pa.s, notamment de 300 à 2000 Pa.s, en particulier de 300 à 1500, telle que déterminée par rhéologie plan plan à 350°C, 1 rad/sec, déformation 0,5%.

Avantageusement, le pré-mélange dudit additif avec ledit polymère thermoplastique présente une viscosité à l'état fondu diminuée de 15 à 90%, notamment de 40 à 65% par rapport à celle dudit polymère thermoplastique sans additif.

L'addition de l'additif (et donc du polymère à cristaux liquides) dans le polymère thermoplastique permet de diminuer la viscosité à l'état fondu par rapport à celle du polymère thermoplastique seul et d'obtenir ainsi une meilleure imprégnation dudit renfort fibreux.

Concernant ledit renfort fibreux b), il comprend ou est constitué de fibres continues sélectionnées parmi les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, fibres naturelles, en particulier de lin ou de chanvre, de sisal, de soie ou cellulosiques et en particulier de viscose ou des fibres thermoplastiques de Tg ou de Tf supérieure à la Tg ou la Tf dudit polymère si respectivement amorphe ou semi-cristallin ou parmi un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence ledit renfort fibreux comprenant ou étant constitué de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier de fibres de carbone. Il est utilisé sous forme de mèche(s).

Selon le ratio volumique de polymère a) par rapport au renfort fibreux b), il est possible de réaliser des matériaux pré-imprégnés dits « prêts à l'emploi » ou des matériaux pré-imprégnés dits « secs ».

Dans les matériaux pré-imprégnés dits « prêts à l'emploi », le polymère a) (y compris mélange de polymères thermoplastiques d'imprégnation) est réparti uniformément et de manière homogène autour des fibres. Dans ce type de matériau, le polymère thermoplastique a) d'imprégnation doit être réparti de manière la plus homogène possible au sein des fibres afin d'obtenir un minimum de porosités, c'est-à-dire 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 pré-imprégné et le fragilisent mécaniquement. Une répartition homogène du

polymère ou mélange de polymères 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 en volume du polymère a) par rapport au renfort fibreux b) varie de 40 à 250 %, de préférence de 45 à 125 % et plus préférentiellement de 45 à 80 %.

Les matériaux fibreux pré-imprégnés dits « secs », quant à eux, comprennent des porosités entre les fibres et une plus faible quantité de polymère thermoplastique a) d'imprégnation qui recouvre les fibres en surface pour les maintenir ensemble. Ces matériaux pré-imprégnés « secs » sont adaptés à la fabrication de préformes pour matériaux composites. Ces préformes peuvent ensuite être utilisées pour faire de l'infusion de résine thermoplastique ou de résine thermodurcissable par exemple. Les porosités permettent dans ce cas de faciliter le transport ultérieur de la résine polymère infusée au sein du matériau fibreux pré-imprégné afin d'améliorer les propriétés finales du matériau composite et notamment sa cohésion mécanique. Dans ce cas, la présence du polymère thermoplastique a) d'imprégnation sur le matériau fibreux pré-imprégné dit « sec » permet de rendre compatible la résine d'infusion.

Ainsi, dans le cas de matériaux pré-imprégnés dits « secs », le taux en volume du polymère a) par rapport au renfort fibreux b) varie avantageusement de 0,2 à 15 %, de préférence entre 0,2 et 10 % et plus préférentiellement entre 0,2 et 5 %. Dans ce cas, on parle de « voile polymère », de faible grammage, déposé sur le matériau fibreux pour maintenir les fibres ensembles.

Concernant ledit polymère à cristaux liquides c) (LCP), il peut être sélectionné parmi les polyesters aromatiques obtenus par polycondensation d'acide 4-hydroxy benzoïque ou d'acide hydroxy naphénique (6-hydroxy naphthalène-2 acide carboxylique), les copolyesters à base de deux hydroxy acides précédents ou parmi les copolyesters-amides aromatiques de structure analogue. Comme exemple connu de copolyester aromatique LCP, on peut citer le Vectran[®]. De préférence, lesdits copolyesters aromatiques à base d'acide hydroxy benzoïque et d'hydroxy naphénique ont un taux en hydroxy benzoïque (hydroxy benzoate) autour de 70 à 75 % en poids et de 25-30 % en poids d'acide hydroxy naphénique (hydroxy naphénate).

Avantageusement, les résines polyesters dendritiques sont exclues desdits polymères à cristaux liquides, en particulier celles décrites dans la demande JP 2010163552.

Avantageusement, ledit polymère à cristaux liquides est dépourvu de charges, en particulier de fibres de verre.

Avantageusement, les résines polyesters dendritiques sont exclues desdits polymères à cristaux liquides, en particulier celles décrites dans la demande JP 2010163552 et ledit polymère à cristaux liquides est dépourvu de charges, en particulier de fibres de verre.

- 5 Avantageusement, la proportion en poids de LCP est de 3 à 20% en poids, en particulier de 3 à 15% en poids, notamment de 4 à 11% en poids par rapport au polymère thermoplastique.

Les polymères à cristaux liquides ont une viscosité beaucoup plus faible que celle des polymères thermoplastiques a) dont on cherche à réduire la viscosité. Par conséquent, l'ajout et le mélange intime de polymères à cristaux liquides c) (LCP) avec ledit polymère thermoplastique a) permet d'abord de réduire la viscosité du mélange intime a) + c) par rapport à a). Ensuite, cet ajout et mélange intime a) + c) permet d'ajuster la viscosité des mélanges du polymère a) (en mélange intime avec c)) avec des charges carboniques d) choisies parmi les nanocharges de carbone en ajustant le taux de c) (LCP). Le choix de la nature du polymère c) (LCP) est fonction de la nature du polymère a) de la matrice thermoplastique afin d'optimiser la compatibilité entre le polymère c) (LCP) et la matrice polymère a). Les conditions de mise en œuvre par le mélange intime du polymère a) avec le polymère c) (LCP) permettent d'obtenir une microstructure polymère c) (LCP) / polymère a) de matrice qui favorise une réduction significative de viscosité par rapport au polymère a) seul et une bonne imprégnation des fibres du renfort fibreux b) mais permettent également une dispersion optimale dans le cas où lesdites charges carboniques d) sont des nanocharges carboniques et plus particulièrement des nanotubes de carbone. En effet, la dispersion desdites nanocharges dans ledit polymère a) est déjà difficile du fait de la viscosité initiale élevée du polymère a) fondu mais celle-ci (dispersion) devient encore plus difficile du fait de l'augmentation significative de la viscosité dudit polymère a) à cause des interactions très fortes avec lesdites nanocharges (du fait de leur taille nanométrique les surfaces d'interaction sont plus importantes et les interactions par conséquent plus fortes limitant ainsi le taux desdites nanocharges, l'homogénéité de dispersion sans réduction significative de la viscosité du mélange). Par conséquent, l'ajout dudit polymère c) (LCP) permet en réduisant la viscosité de mieux disperser lesdites nanocharges qui jouent un rôle d'agent de renforcement de la matrice polymère thermoplastique a) par interactions à l'échelle nanométrique.

Selon une option particulière et préférée de l'invention, ledit polymère a) comprend des charges carboniques d), en particulier parmi le noir de carbone et les nanocharges de carbone et plus particulièrement des nanocharges carboniques, de préférence des graphènes et/ou des nanotubes de carbone et/ou des nanofibrilles de carbone, plus

préférentiellement des nanotubes de carbone. Plus précisément, ledit polymère a) comprend lesdites charges carboniques d) pré-dispersées dans ledit polymère a) avant l'imprégnation dudit renfort fibreux b) et plus particulièrement lesdites charges carboniques d) sont dispersées dans ledit polymère a), après mélange intime dudit polymère à cristaux liquides c) (LCP) avec ledit polymère a). Le taux desdites charges carboniques d) et de préférence des nanocharges carboniques et plus préférentiellement des nanotubes de carbone (NTC) peut varier de 0,1 à 30 % et de préférence de 0,3 à 15 % en poids par rapport audit polymère a) constituant la matrice thermoplastique.

Ledit mélange intime a) + c) peut se faire par exemple dans un extrudeur avant mélange avec le composant c) et avant imprégnation dudit renfort fibreux b) pour obtenir ledit matériau fibreux pré-imprégné selon l'invention. Le procédé plus précis de préparation dudit matériau fibreux pré-imprégné, en particulier sous forme de ruban pré-calibré en largeur est décrit ci-dessous selon le deuxième objet de l'invention.

Ce procédé de préparation du matériau fibreux pré-imprégné, tel que défini ci-haut selon l'invention, en particulier sous forme de ruban unidirectionnel, comprend au moins l'étape suivante :

i) imprégnation dudit renfort fibreux, sous forme d'une mèche unique ou de plusieurs mèches parallèles, par ledit polymère a) à l'état fondu et en option ledit polymère a) comprenant ledit composant d), avec ledit composant c) étant présent dans ledit polymère en tant qu'agent d'aide à la mise en œuvre pour la réduction de la viscosité à l'état fondu dudit polymère a).

Selon une option particulière dudit procédé, ledit composant d) est présent dans ledit polymère a) à l'état fondu lors de ladite étape d'imprégnation i), ledit composant d) étant dispersé de manière homogène et uniforme dans ledit polymère a) fondu après une étape préalable de mélange intime dudit polymère avec ledit composant c).

De préférence, ledit procédé comprend en plus de l'étape i) les étapes supplémentaires suivantes :

ii) mise en forme de ladite mèche ou desdites mèches parallèles dudit renfort fibreux imprégné selon l'étape i), par calandrage par au moins une calandre chauffante, cette mise en forme étant sous forme de ruban unique unidirectionnel calibré ou sous forme de rubans multiples parallèles unidirectionnels calibrés, avec dans ce dernier cas, ladite calandre chauffante comportant des gorges multiples de calandrage, de préférence jusqu'à 200 gorges de calandrage, en conformité avec le nombre desdits rubans et avec une pression entre les rouleaux de ladite calandre maintenue constante par un système asservi,

iii) bobinage dudit ruban ou desdits rubans parallèles sur une ou plusieurs bobines en accord avec le nombre desdits rubans.

Selon une option particulière dudit procédé, ladite étape d'imprégnation i) est complétée par une étape de recouvrement de ladite mèche unique ou desdites mèches parallèles après imprégnation par ledit polymère a) fondu selon l'étape i), par un polymère fondu a') pouvant être identique ou différent dudit polymère a) d'imprégnation de l'étape i), avant ladite étape de calandrage ii), de préférence ledit polymère fondu a') étant de même nature que ledit polymère a) d'imprégnation de l'étape i), de préférence ledit recouvrement s'effectuant par extrusion en tête d'équerre par rapport à ladite mèche unique ou par rapport auxdites mèches parallèles.

Dans ledit procédé selon l'invention, ledit renfort fibreux b) comprend ou est constitué de fibres continues sélectionnées parmi les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, de fibres naturelles, en particulier de lin ou de chanvre, de sisal, de soie ou parmi les fibres cellulosiques et en particulier de viscose ou des fibres thermoplastiques de Tg ou de Tf supérieure à la Tg ou la Tf dudit polymère si respectivement amorphe ou semi-cristallin ou un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier des fibres de carbone.

Plus particulièrement, dans ledit procédé, ladite calandre chauffante de l'étape ii) est couplée à un système de chauffage complémentaire rapide, en particulier parmi les microondes ou l'induction, système couplé (lié) à la présence de charges carboniques d) et en particulier de nanocharges carboniques dans ledit polymère a) où ladite calandre chauffante est couplée à un système de chauffage infrarouge (IR) ou à un laser ou à système de chauffage par contact direct avec une source de chaleur comme une flamme.

Ladite étape d'imprégnation i) dudit procédé est réalisée plus particulièrement en utilisant une technique choisie parmi : extrusion, pultrusion, injection-compression ou par poudrage préalable à la fusion dudit polymère a) ; ledit polymère a) étant sous forme de poudre avant fusion, ladite poudre étant éventuellement (en option) issue d'un compound (pré-mélange à l'état fondu) dudit polymère a) et desdites charges carboniques d). Plus particulièrement, ladite technique d'imprégnation de l'étape i) est l'extrusion et en particulier une extrusion en tête d'équerre par rapport à ladite mèche unique ou par rapport auxdites mèches parallèles ou une extrusion-couchage sur ledit renfort fibreux en une ou plusieurs mèches parallèles.

L'extrusion-couchage consiste à une extrusion (mise à l'état fondu) dudit polymère a) suivi de couchage (dépôt à l'état fondu) sur ledit renfort fibreux b). Dans ce cas, ledit

polymère a) peut être un mélange à l'état intime entre ledit polymère a) et ledit polymère à cristaux liquides c) (LCP) et éventuellement avec ledit composant d).

De manière avantageuse, l'imprégnation est réalisée par passage d'une ou plusieurs mèches dans un dispositif d'imprégnation en continu, ce dispositif d'imprégnation continu comprenant une tête d'imprégnation appelée également filière d'imprégnation.

Chaque mèche à imprégner est pour cela déroulée au moyen d'un dispositif à dévidoirs sous la traction continue engendrée. De préférence, le dispositif à dévidoirs comprend une pluralité de dévidoirs, chaque dévidoir permettant de dérouler une mèche à imprégner. Ainsi, il est possible d'imprégner plusieurs mèches de fibres simultanément.

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

De manière facultative, l'imprégnation peut être complétée par une étape de recouvrement de ladite mèche unique ou desdites mèches multiples parallèles après imprégnation par ledit polymère fondu, par un polymère fondu pouvant être identique ou différent dudit polymère d'imprégnation i), avant l'étape de calandrage ii). De préférence, le polymère fondu est identique au polymère d'imprégnation et de préférence le recouvrement s'effectue par extrusion en tête d'équerre par rapport à la mèche unique ou par rapport auxdites mèches multiples parallèles. L'utilisation d'un polymère différent peut permettre, par exemple, de rajouter des propriétés au matériau composite obtenu ou d'améliorer ses propriétés, par rapport à celles procurées avec le polymère d'imprégnation. La tête d'équerre est alors approvisionnée en polymère thermoplastique a) fondu par une extrudeuse. En effet, un tel recouvrement permet non seulement de compléter l'étape d'imprégnation des fibres pour obtenir un taux volumique final de polymère dans la gamme souhaitée, notamment pour l'obtention de matériaux fibreux dits « prêts à l'emploi » de bonne qualité, mais il permet en outre d'améliorer les performances du matériau composite obtenu.

Avant le passage dans la tête d'imprégnation, la mèche de fibres ou les mèches de fibres parallèles passent dans un dispositif de chauffage dont la température est contrôlée et variable, pouvant aller de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Cependant, cette température sera réduite pour les polymères organiques qui se dégraderaient complètement vers 500°C et devra rester dans les limites de la température à ne pas dépasser pour l'imprégnation. Cette température de chauffage restera inférieure à la température de début de dégradation thermique du polymère a) et ne dépasse pas 250°C.

Ce chauffage permet de porter les mèches de fibres à une température qui facilite leur imprégnation. En effet, ce chauffage préalable à l'imprégnation permet d'éviter ainsi une recristallisation trop rapide du polymère par contact avec les mèches. Ce dispositif de chauffage peut permettre aussi d'initier la polymérisation d'un matériau préalablement
5 déposé sur les mèches de fibres ou de modifier, voire dégrader totalement par voie thermique l'ensimage des fibres. L'ensimage correspond à la faible quantité de polymère qui recouvre généralement les mèches de fibres pour assurer le liant entre ces fibres au sein de la mèche, mais aussi une compatibilité avec la matrice polymère a) lors d'un procédé d'infusion de résine par exemple. Ce dispositif de chauffage peut, par exemple,
10 être choisi parmi les dispositifs suivants : un dispositif microondes ou d'induction, un dispositif infrarouge IR ou laser ou un autre dispositif permettant un contact direct à la source de chaleur tel qu'un dispositif à flamme. Un dispositif microondes ou par induction est très avantageux, en particulier lorsqu'il est couplé à la présence de nanocharges carbonées dans le polymère a) puisque les nanocharges carbonées amplifient l'effet de
15 chauffage et le transmettent jusqu'au cœur du matériau.

En sortie de ce dispositif de chauffage, les différentes mèches de fibres passent dans la tête d'imprégnation. Cette tête d'imprégnation est composée d'une partie supérieure et d'une partie inférieure permettant de régler l'ouverture de la filière au niveau de l'entrée des mèches de fibres et au niveau de la sortie. La tête d'imprégnation est reliée
20 à un dispositif d'extrusion de polymère a) de type vis sans fin, capable d'extruder le polymère a) pré-mélangé avec ledit polymère c) (LCP) à l'état fondu, le mélange intime de polymère a) et de polymère c) (LCP) donnant un mélange à l'état fondu de viscosité plus faible que celle du polymère a) seul.

Avantageusement, le dispositif d'extrusion du polymère est composé d'une
25 extrudeuse monovis comportant des zones de dégazage. Cette extrudeuse est préférentiellement reliée à un mélangeur statique, lui-même relié à une pompe à engrenages assurant un débit de polymère a) + c) constant dans la filière.

Après l'étape d'imprégnation i), il y a l'étape de mise en forme au moyen d'un dispositif de calandrage en continu comprenant une ou plusieurs calandres chauffantes.

30 Avec les techniques antérieures, le calandrage à chaud ne pouvait pas être envisagé pour une étape de mise en forme, mais seulement pour une étape de finition car il ne permettait pas de chauffer à des températures suffisantes, en particulier lorsque le polymère a) d'imprégnation est un polymère ou comprend des polymères à haute température de fusion ($> 200^{\circ}\text{C}$). Ledit calandrage à chaud permet non seulement de
35 chauffer le mélange d'imprégnation de polymère a) + polymère c) (LCP) et éventuellement avec présence du composant d) pré dispersé dans a) + c), pour que ledit mélange pénètre,

adhère et recouvre de manière uniforme les fibres dudit renfort b), mais aussi de contrôler l'épaisseur et la largeur du ou des rubans de matériau fibreux pré-imprégné et en particulier sa porosité.

Pour pouvoir réaliser une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels, c'est-à-dire
5 autant de rubans que de mèches parallèles pré-imprégnées par le dispositif d'imprégnation, les calendres chauffantes comprennent avantageusement une pluralité de gorges de calandrage, en conformité avec le nombre de rubans. Ce nombre de gorges peut par exemple aller jusqu'à 200. Un système asservi permet en outre de réguler la pression et/ou l'écartement entre les rouleaux des calendres. La régulation de la pression et/ou
10 l'écartement entre rouleaux de calendres est effectué de manière à contrôler l'épaisseur des rubans par un système d'asservissement piloté par un programme d'ordinateur prévu à cet effet.

Le dispositif de calandrage comprend au moins une calandre chauffante et, de préférence, il comprend plusieurs calendres chauffantes montées en série. Le fait d'avoir
15 plusieurs calendres en série permet de tasser les porosités dans le matériau et de diminuer le taux de porosité (moins de défauts). Cette pluralité de calendres est donc importante lorsque l'on souhaite réaliser des matériaux fibreux dits « prêts à l'emploi ». En revanche, pour fabriquer des matériaux fibreux dits « secs », on peut se contenter d'un nombre de calendres inférieur, voire d'une seule calandre.

De manière avantageuse, chaque calandre du dispositif de calandrage dispose d'un système de chauffage intégré par induction ou par microondes et de préférence par microondes, afin de chauffer le mélange de polymères a) et c) impliqués dans l'imprégnation du renfort fibreux b). De manière avantageuse, lorsque ledit mélange de polymères a) + c) comprend des charges carbonées, telles que du noir de carbone ou des
25 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, l'effet de chauffage par microondes ou par induction est amplifié par la présence de ces charges qui conduisent alors la chaleur jusqu'au cœur du matériau.

De manière avantageuse, les calendres chauffantes du dispositif de calandrage sont
30 couplées à un dispositif de chauffage rapide qui permet de chauffer le matériau non seulement en surface mais également à cœur. La contrainte mécanique des calendres couplée à ces dispositifs de chauffage rapide permet d'abord de contrôler les porosités et plus particulièrement de réduire au minimum jusqu'à éliminer la présence de porosités et
35 de répartir de manière homogène le polymère, notamment lorsque le matériau fibreux pré-imprégné est un matériau dit « prêt à l'emploi ». Ces dispositifs de chauffage rapide sont

situés avant et/ou après chaque calandre, afin de transmettre rapidement de l'énergie thermique au matériau. Le dispositif de chauffage rapide peut par exemple être choisi parmi les dispositifs suivants : un dispositif microondes ou d'induction, un dispositif infrarouge IR ou laser ou un autre dispositif permettant un contact direct à la source de chaleur tel qu'un
5 dispositif à flamme. Selon une variante de réalisation, il est en outre possible de combiner plusieurs de ces dispositifs de chauffage.

De manière facultative, une étape ultérieure consiste à bobiner le ou les rubans pré-imprégnés et mis en forme. Pour cela, le procédé comprend un dispositif d'embobinage comportant autant de bobines que de rubans, une bobine étant affectée à chaque ruban.
10 Un répartiteur est en général prévu pour dévier les rubans pré-imprégnés vers leurs bobines respectives, tout en évitant que les rubans se touchent afin d'éviter toute dégradation.

Concernant la calandre chauffante, elle comprend un rouleau supérieur et un rouleau inférieur. Un des rouleaux, par exemple le rouleau supérieur, comprend une partie crénelée, tandis que l'autre rouleau inférieur comprend une partie rainurée, la forme des
15 rainures étant complémentaire de la forme des parties en saillie du rouleau supérieur. L'écartement entre les rouleaux et/ou la pression exercée par les deux rouleaux l'un contre l'autre permet de définir les dimensions des gorges et notamment leur épaisseur et la largeur. Chaque gorge est prévue pour y loger une mèche de fibres qui est alors pressée et chauffée entre les rouleaux. Les mèches se transforment alors en rubans unidirectionnels
20 parallèles dont les dimensions, l'épaisseur et la largeur sont calibrées de façon précise par lesdites gorges des calandres. Chaque calandre comprend en particulier une pluralité de gorges dont le nombre peut aller jusqu'à 200, de manière à réaliser autant de rubans qu'il y a de gorges et de mèches pré-imprégnées. Le dispositif de calandrage comprend en outre le système d'asservissement permettant de réguler simultanément la pression et/ou
25 l'écartement des rouleaux de calandrage de toutes les calandres de l'unité.

Le ou les ruban(s) unidirectionnel(s) ainsi fabriqué(s) présente(nt) une largeur et une épaisseur adaptées à une dépose par robot dans la fabrication de pièces composites, en particulier en trois dimensions (3D), sans besoin de refendage. La largeur du ou des ruban(s) peut être comprise entre 5 et 100 mm, de préférence entre 5 et 50 mm et de
30 manière encore plus préférée entre 5 et 10 mm.

Le procédé de préparation d'un matériau fibreux pré-imprégné qui vient d'être décrit permet ainsi de réaliser des matériaux fibreux pré-imprégnés avec une grande productivité tout en permettant une imprégnation homogène des fibres et le contrôle et la reproductibilité de la porosité et ainsi le contrôle et la reproductibilité des performances de l'article
35 composite final visé. L'imprégnation homogène autour des fibres et l'absence de porosités sont assurées par l'étape d'imprégnation au moyen du polymère a) à l'état fondu en

mélange intime avec le polymère à cristaux liquides c) (LCP) qui aide à la mise en œuvre par réduction de la viscosité à l'état fondu dudit polymère a) et l'utilisation d'un dispositif de mise en forme sous contrainte mécanique (calandrage chauffant), lui-même couplé à des dispositifs de chauffage rapide qui permettent de chauffer la matière aussi bien en surface qu'à cœur. Les matériaux fibreux pré-imprégnés ainsi obtenus sont des produits semi-finis sous forme de rubans calibrés en épaisseur et en largeur et qui sont utilisés pour la fabrication de pièces de structure en trois dimensions dans les secteurs des transports comme l'automobile, aéronautique civile ou militaire, nautique ou ferroviaire, des énergies renouvelables, des sports et loisirs, de la santé et du médical, des armes et missiles, de la sécurité et de l'électronique, par un procédé comprenant la dépose assistée par une tête de robot par exemple et connu sous le nom de procédé AFP (de l'acronyme anglais « Automatic Fiber Placement »).

Ce procédé permet donc de fabriquer en continu des rubans de dimensions calibrées et de grande longueur, si bien qu'il permet d'éviter des étapes de refendage et de raboutage coûteuses et préjudiciables à la qualité des pièces composites fabriquées ultérieurement. L'économie liée à la suppression de l'étape de refendage représente environ 30-40 % du coût total de la production d'un ruban de matériau fibreux pré-imprégné.

L'association des dispositifs de chauffages rapide aux calandres chauffantes facilite la mise en forme des rubans aux dimensions souhaitées et permet d'augmenter de manière significative la cadence de production de ces rubans par rapport à des procédés conventionnels de mise en forme. De plus, cette association permet de densifier le matériau en supprimant totalement les porosités dans les matériaux fibreux dits « prêts à l'emploi ».

Ce procédé spécifique combinant une composition spécifique avec des étapes spécifiques d'imprégnation et de mise en forme par calandrage spécifique rend possible en outre l'utilisation de nombreux grades de polymères, même les plus visqueux, ce qui permet de couvrir toutes les gammes de résistance mécanique souhaitées.

Pour la fabrication spécifique de rubans de matériaux fibreux dits « secs », l'étape d'imprégnation selon la présente invention permet d'obtenir un grammage de polymère réparti de manière homogène, avec un taux préférentiel de polymère déposé de l'ordre de 5 à 7 g/m ce qui permet une bonne pénétration des résines utilisées pour faire par exemple de l'infusion sur des préformes.

Un autre objet de l'invention concerne un ruban de matériau fibreux pré-imprégné, en particulier ruban enroulé sur bobine, lequel est à base d'un matériau fibreux pré-imprégné tel que défini ci-haut selon l'invention ou qu'il est obtenu par un procédé tel que défini selon l'invention ci-dessus. Plus particulièrement, ledit ruban a une largeur et une épaisseur convenables pour la dépose par robot de placement de fibre, dans la fabrication

de pièces en 2D ou 3D, en particulier 3D, sans besoin de refendage et de préférence il a une largeur ne dépassant pas 20 mm, de préférence ne dépassant pas 12,70 mm (0,5 pouce), plus préférentiellement ne dépassant pas 6,35 mm (0,25 pouce).

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation du procédé tel que décrit ci-haut
5 selon l'invention pour la fabrication de rubans calibrés convenables à la fabrication de pièces composites en 2D ou en 3D, de préférence en 3D, par dépose automatique par robot desdits rubans. Lesdits rubans pré-calibrés en largeur lors de leur préparation selon le procédé de l'invention ne nécessitent plus aucun refendage, comme c'est le cas avec des bandes de pré-imprégné de largeur bien supérieure à 100 mm.

10 Fait également partie de l'invention, l'utilisation du ruban de matériau fibreux pré-imprégné tel que défini selon l'invention dans la fabrication de pièces composites en 2D ou en 3D et de préférence en 3D. De préférence, ladite fabrication desdites pièces composites concerne l'automobile, l'aéronautique civile ou militaire, l'énergie et en particulier l'énergie éolienne et hydrolienne, les dispositifs de stockage de l'énergie, les panneaux de protection
15 thermique, les panneaux solaires, la balistique, en particulier des pièces pour armes ou missiles, le nautisme, les sports et loisirs.

Finalement, l'invention concerne une pièce composite en 2D ou en 3D, en particulier en 3D, laquelle résulte de l'utilisation d'au moins un ruban de matériau fibreux pré-imprégné, tel que défini ci-haut selon l'invention.

20 Concernant la méthode utilisée pour la détermination de la Température de transition vitreuse T_g , celle-ci est mesurée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC) après un deuxième passage en chauffe suivant la norme ISO 11357-2 avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

Concernant la Température de fusion T_f , celle-ci est mesurée par DSC selon la
25 norme ISO 11357-3 avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

EXEMPLES :

Des mélanges de polymères avec LCP ont été préparés sur extrudeuse bi-vis.

La viscosité à l'état fondu avec ou sans LCP a été déterminée en rhéologie plan
30 plan à 350°C en fonction de la fréquence à une déformation de 0,5%.

Les propriétés mécaniques des polymères avec et sans LCP ont également été déterminées.

Un matériau fibreux (fibres de carbone TORAY T700, 12k ensimage M0E) pré-imprégné par un PEKK (Kepstan® série 7000) en présence ou non de LCP (Vectra® A950
35 (Ticona, Celanese)) a été préparé par voie fondue selon les techniques bien connues de l'homme du métier.

Description des figures

La Figure 1 présente l'influence de la concentration en poids de LCP sur la viscosité à l'état fondu du PEKK (Kepstan® série 7000) sous N2 à 350°C en fonction de la fréquence à une déformation de 0,5%.

Le LCP utilisé est le Vectra® A950 (Ticona, Celanese).

Le mélange PEKK-LCP est effectué sur extrudeuse bi-vis.

Abscisse : fréquence en rad/s

Ordonnée : Viscosité en Pa.s

De haut en bas : LCP 0%, LCP 5% et LCP 10%

La Figure 2 présente l'influence de la concentration en poids de LCP sur les propriétés mécaniques (Module d'Young) du polymère thermoplastique :

Abscisse : % en poids de LCP dans le polymère thermoplastique

Ordonnée : Module de Young en MPa.

Le LCP utilisé est le Vectra® A950 (Ticona, Celanese).

Pour chaque valeur de LCP, de gauche à droite : PEI (Ultem® 1000), PEKK (Kepstan® série 7000), PA66 (Ascend Vydine).

Les figures 3A et 3B présentent la microscopie électronique (MEB) de matériau fibreux (fibres de carbone TORAY T700, 12k ensimage M0E) pré-imprégné par un PEKK (Kepstan® série 7000) en présence ou non de LCP (Vectra® A950 (Ticona, Celanese))

Figure 3A : MEB sans LCP (grossissement X100)

Figure 3B : MEB avec LCP (grossissement X500)

La figure 3B montre que l'imprégnation avec LCP est améliorée par rapport à celle sans LCP et se fait sans porosité ni amas de matrice.

REVENDICATIONS

1. Matériau fibreux pré-imprégné, en particulier sous forme de ruban, comprenant un renfort fibreux, (en particulier) à base de fibres continues, imprégné par une matrice de polymère thermoplastique et comprenant dans sa composition :
- 5 a) un polymère thermoplastique formant ladite matrice thermoplastique avec ledit polymère, si amorphe ayant une $T_g > 40^\circ\text{C}$, de préférence supérieure à 100°C et si semi-cristallin ayant une $T_f > 150^\circ\text{C}$, de préférence supérieure à 200°C ,
- b) un renfort fibreux,
- 10 c) comme additif, au moins un polymère à cristaux liquides à un taux allant de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,2 à 20 %, plus préférentiellement de 0,2 à 15 % et encore plus préférentiellement de 5 à 15 % en poids par rapport audit polymère a), ledit additif pouvant être pré-mélangé avec ledit polymère a) et dispersé dans ladite matrice polymère,
- 15 d) en option, des charges carboniques, de préférence des nanocharges carboniques dispersées dans ladite matrice de manière homogène et uniforme.
2. Matériau fibreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère a) est sélectionné parmi les polyaryl éther cétones (PAEK), en particulier polyéther éther cétone (PEEK) ou parmi les polyaryl éther cétone cétones (PAEKK), en particulier le polyéther cétone cétone (PEKK) ou parmi les polyéther-imides (PEI) aromatiques ou les polyaryl sulfones, en particulier les polyphénylène sulfones (PPS) ou parmi les polyarylsulfures, en particulier polyphénylène sulfures ou parmi les polyamides (PA) de haute T_g , de préférence de $T_g > 100^\circ\text{C}$.
- 25 3. Matériau fibreux selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit polymère a) est un polymère ou un mélange de polymères thermoplastiques comme définis selon la revendication 1 ou 2.
- 30 4. Matériau fibreux selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit renfort fibreux b) comprend ou est constitué de fibres continues sélectionnées parmi les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, fibres naturelles, en particulier de lin ou de chanvre, de sisal, de soie ou cellulosiques et en particulier de viscose ou des fibres thermoplastiques de T_g ou de T_f supérieure à la T_g ou la T_f dudit polymère si
- 35 respectivement amorphe ou semi-cristallin ou parmi un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence ledit renfort fibreux comprenant ou étant constitué de fibres

de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier de fibres de carbone.

5. Matériau fibreux selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit polymère comprend des charges carboniques, en particulier parmi le noir de carbone et les nanocharges de carbone et plus particulièrement des nanocharges carboniques, de préférence des graphènes et/ou des nanotubes de carbone et/ou des nanofibrilles de carbone, plus préférentiellement des nanotubes de carbone.
6. Procédé de préparation d'un matériau fibreux pré-imprégné, tel que défini selon l'une des revendications 1 à 5, en particulier sous forme de ruban unidirectionnel, caractérisé en ce qu'il comprend au moins l'étape suivante :
- i) imprégnation dudit renfort fibreux, sous forme d'une mèche unique ou de plusieurs mèches parallèles, par ledit polymère a) à l'état fondu et en option ledit polymère a) comprenant ledit composant d), avec ledit composant c) étant présent dans ledit polymère en tant qu'agent d'aide à la mise en œuvre pour la réduction de la viscosité à l'état fondu dudit polymère a).
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit composant d) est présent dans ledit polymère a) à l'état fondu lors de ladite étape d'imprégnation i), ledit composant d) étant dispersé de manière homogène et uniforme dans ledit polymère fondu après une étape préalable de mélange intime dudit polymère avec ledit composant c).
8. Procédé selon les revendications 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il comprend en plus de l'étape i) les étapes supplémentaires suivantes :
- ii) mise en forme de ladite mèche ou desdites mèches parallèles dudit renfort fibreux imprégné selon l'étape i), par calandrage par au moins une calandre chauffante, cette mise en forme étant sous forme de ruban unique unidirectionnel calibré ou sous forme de rubans multiples parallèles unidirectionnels calibrés, avec dans ce dernier cas ladite calandre chauffante comportant des gorges multiples de calandrage, de préférence jusqu'à 200 gorges de calandrage, en conformité avec le nombre desdits rubans et avec une pression entre les rouleaux de ladite calandre maintenue constante par un système asservi,
- iii) bobinage dudit ruban ou desdits rubans parallèles sur une ou plusieurs bobines en accord avec le nombre desdits rubans.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite étape d'imprégnation i) est complétée par une étape de recouvrement de ladite mèche unique ou desdites mèches parallèles après imprégnation par ledit polymère a) fondu selon l'étape i), par un polymère fondu a') pouvant être identique ou différent dudit polymère a) d'imprégnation i), avant ladite étape de calandrage ii), de préférence ledit polymère fondu a') étant de même nature que ledit polymère a) d'imprégnation i), de préférence ledit recouvrement s'effectuant par extrusion en tête d'équerre par rapport à ladite mèche unique ou par rapport auxdites mèches parallèles.
10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que ledit renfort fibreux b) comprend ou est constitué de fibres continues sélectionnées parmi les fibres de carbone, de verre, de carbure de silicium, de basalte, fibres naturelles, en particulier de lin ou de chanvre, de sisal, de soie ou parmi les fibres cellulosiques et en particulier de viscose ou des fibres thermoplastiques de Tg ou de Tf supérieure à la Tg ou la Tf dudit polymère si respectivement amorphe ou semi-cristallin ou un mélange de deux ou de plusieurs desdites fibres, de préférence de fibres de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier des fibres de carbone.
11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que ladite calandre chauffante de l'étape ii) est couplée à un système de chauffage complémentaire rapide, en particulier parmi les microondes ou induction, système couplé à la présence de charges carboniques d) et en particulier de nanocharges carboniques dans ledit polymère a) ou à un système de chauffage infrarouge (IR) ou à un laser ou par contact direct avec une source de chaleur comme une flamme.
12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que ladite étape d'imprégnation i) est réalisée en utilisant une technique parmi : extrusion, pultrusion ou injection-compression ou par poudrage préalable à la fusion dudit polymère a), ledit polymère a) étant sous forme de poudre avant fusion, ladite poudre étant éventuellement issue d'un compound dudit polymère a) et desdites charges carboniques d).
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite technique d'imprégnation i) est l'extrusion et en particulier une extrusion en tête d'équerre par rapport à ladite mèche unique ou par rapport auxdites mèches parallèles ou une extrusion-couchage sur ledit renfort fibreux en une ou plusieurs mèches parallèles.

14. Ruban de matériau fibreux pré-imprégné, en particulier ruban enroulé sur bobine, caractérisé en ce qu'il est à base d'un matériau fibreux pré-imprégné tel que défini selon l'une des revendications 1 à 5 ou qu'il est obtenu par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 6 à 13.

5

15. Ruban selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il a une largeur et une épaisseur convenables pour la dépose par robot de placement de fibre, dans la fabrication de pièces en 2D ou 3D, en particulier 3D, sans besoin de refendage et de préférence il a une largeur ne dépassant pas 20 mm, de préférence ne dépassant pas 12,70 mm (0,5
10 pouce), plus préférentiellement ne dépassant pas 6,35 mm (0,25 pouce).

16. Utilisation du procédé tel que défini selon l'une des revendications 6 à 13, pour la fabrication de rubans calibrés convenables à la fabrication de pièces composites en 2D ou en 3D, de préférence en 3D, par dépose automatique par robot desdits rubans.

15

17. Utilisation du ruban de matériau fibreux pré-imprégné tel que défini selon les revendications 14 ou 15, dans la fabrication de pièces composites en 2D ou en 3D, en particulier en 3D.

20 18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que ladite fabrication desdites pièces composites concerne l'automobile, l'aéronautique civile ou militaire, l'énergie et en particulier l'énergie éolienne et hydrolienne, les dispositifs de stockage de l'énergie, les panneaux de protection thermique, les panneaux solaires, la balistique, en particulier des pièces pour armes ou missiles, le nautisme, les sports et loisirs.

25

19. Pièce composite en 2D ou en 3D, en particulier en 3D, caractérisée en ce qu'elle résulte de l'utilisation d'au moins un ruban de matériau fibreux pré-imprégné, tel que défini selon la revendication 14 ou 15.

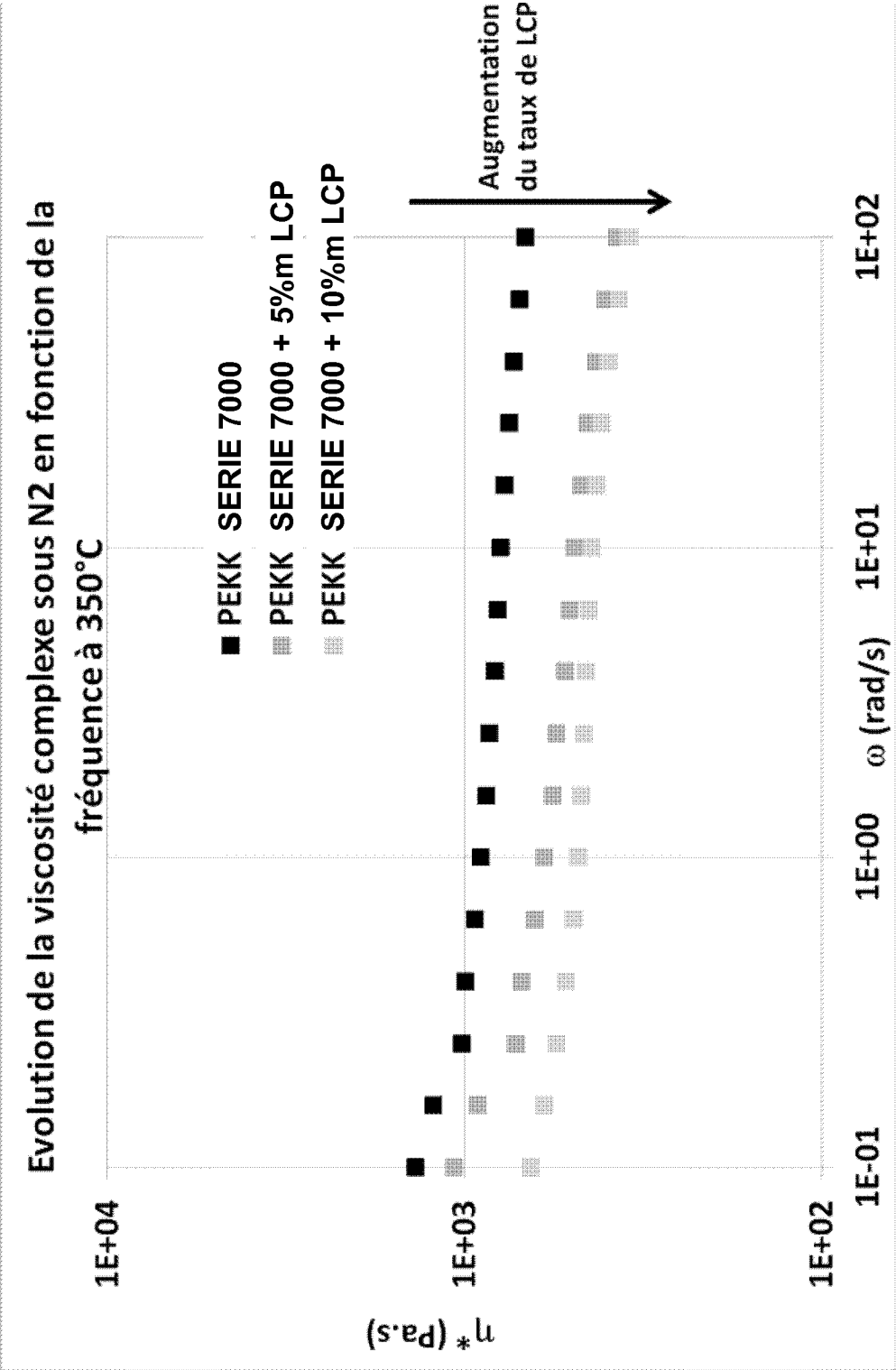


Figure 1

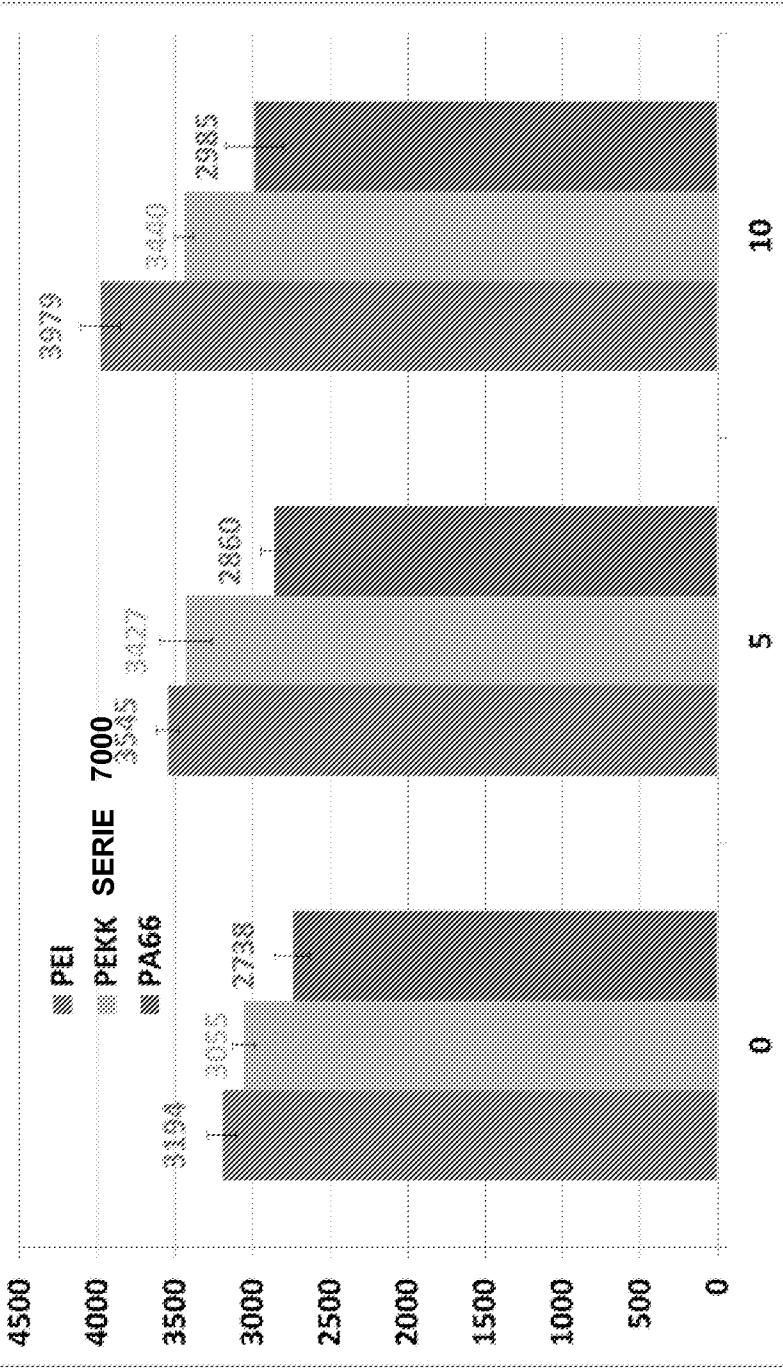


Figure 2

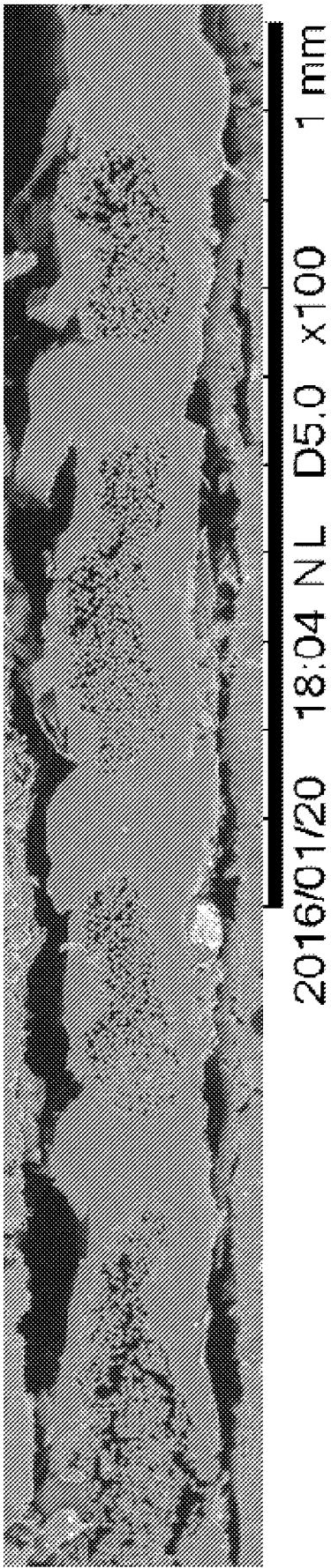


Figure 3A

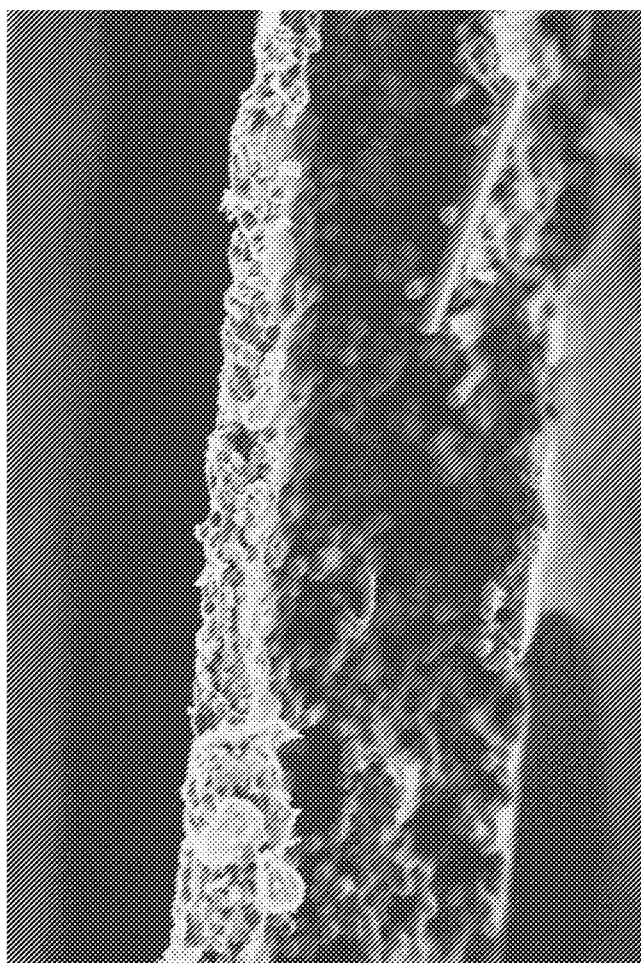


Figure 3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051980A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J5/10 C08J5/24
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J B29C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201054 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-J62103 XP002758794, & JP 2010 163552 A (TORAY IND INC) 29 July 2010 (2010-07-29) abstract	1-19
X	----- JP 2015 094995 A (FUJITSU LTD) 18 May 2015 (2015-05-18) abstract ----- -/-	1-13



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

27 October 2016

Date of mailing of the international search report

07/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Pamies Olle, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051980

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 039 572 A (BOBSEIN REX L [US] ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) column 1, lines 8-12; claims 1,22,24,29,32 column 2, lines 40-66 column 7, lines 55-60 column 8, lines 11-19,45-52 -----	1-13
X	GB 2 424 890 A (VICTREX MFG LTD [GB]) 11 October 2006 (2006-10-11) page 13, lines 4-6; claims 1,4,5,10,11,14-22 page 15, lines 8-11 page 17, line 1 - last line page 21, lines 20-23 page 23, line 20 - page 24, line 11 -----	1-13
A	JP H02 140267 A (DAICEL CHEM) 29 May 1990 (1990-05-29) abstract -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2010163552	A	29-07-2010	NONE
JP 2015094995	A	18-05-2015	NONE
US 5039572	A	13-08-1991	EP 0469181 A2 05-02-1992 US 5039572 A 13-08-1991
GB 2424890	A	11-10-2006	CN 101151322 A 26-03-2008 EP 1866372 A1 19-12-2007 GB 2424890 A 11-10-2006 JP 5528697 B2 25-06-2014 JP 2008534766 A 28-08-2008 KR 20070120128 A 21-12-2007 TW I428388 B 01-03-2014 US 2008315156 A1 25-12-2008 WO 2006106338 A1 12-10-2006
JP H02140267	A	29-05-1990	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051980

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08J5/10 C08J5/24
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)
C08J B29C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 201054 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-J62103 XP002758794, & JP 2010 163552 A (TORAY IND INC) 29 juillet 2010 (2010-07-29) abrégé	1-19
X	----- JP 2015 094995 A (FUJITSU LTD) 18 mai 2015 (2015-05-18) abrégé ----- -/-	1-13



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

27 octobre 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/11/2016

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

Pamies Olle, Silvia

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 039 572 A (BOBSEIN REX L [US] ET AL) 13 août 1991 (1991-08-13) colonne 1, lignes 8-12; revendications 1,22,24,29,32 colonne 2, lignes 40-66 colonne 7, lignes 55-60 colonne 8, lignes 11-19,45-52 -----	1-13
X	GB 2 424 890 A (VICTREX MFG LTD [GB]) 11 octobre 2006 (2006-10-11) page 13, lignes 4-6; revendications 1,4,5,10,11,14-22 page 15, lignes 8-11 page 17, ligne 1 - dernière ligne page 21, lignes 20-23 page 23, ligne 20 - page 24, ligne 11 -----	1-13
A	JP H02 140267 A (DAICEL CHEM) 29 mai 1990 (1990-05-29) abrégé -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051980

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2010163552	A	29-07-2010	AUCUN	
JP 2015094995	A	18-05-2015	AUCUN	
US 5039572	A	13-08-1991	EP 0469181 A2 US 5039572 A	05-02-1992 13-08-1991
GB 2424890	A	11-10-2006	CN 101151322 A EP 1866372 A1 GB 2424890 A JP 5528697 B2 JP 2008534766 A KR 20070120128 A TW I428388 B US 2008315156 A1 WO 2006106338 A1	26-03-2008 19-12-2007 11-10-2006 25-06-2014 28-08-2008 21-12-2007 01-03-2014 25-12-2008 12-10-2006
JP H02140267	A	29-05-1990	AUCUN	