

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2018/115739 A1**

(43) Date de la publication internationale  
28 juin 2018 (28.06.2018)

- (51) Classification internationale des brevets :  
B29B 15/12 (2006.01) B29K 101/12 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2017/053731
- (22) Date de dépôt international :  
20 décembre 2017 (20.12.2017)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1663199 22 décembre 2016 (22.12.2016) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue  
d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).
- (72) Inventeurs : HOCHSTETTER, Gilles ; 4 rue des Li-  
las, 94240 L'HAY LES ROSES (FR). BABEAU, Arthur,  
Pierre ; 46 avenue Lucien Lerousseau, 33130 BEGLES  
(FR). SAVART, Thibaut ; 11 bis chemin du grand carré,

33770 SALLES (FR). TANGUY, François ; 27 rue Mau-  
rice Braunstein, 78200 MANTES-LA-JOLIE (FR). HUZE,  
Denis ; 12, rue du Rosey, 27120 FONTAINE SOUS JOUY  
(FR). CAPELOT, Mathieu ; 6 Rue du Noyer, 27300 BER-  
NAY (FR). GAILLARD, Patrice ; 1480 chemin Larouyat,  
64370 HAGETAUBIN (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, 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,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A FIBROUS MATERIAL PRE-IMPREGNATED WITH THERMOPLASTIC POLYMER BY SPRAYING

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU FIBREUX PRE-IMPREGNE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE PAR PROJECTION

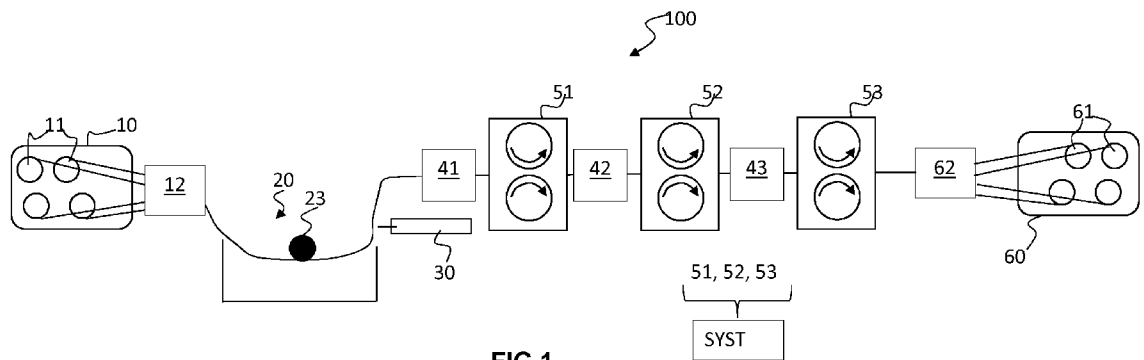


FIG. 1

(57) Abstract: A method for manufacturing a pre-impregnated fibrous material having continuous fibres and a thermoplastic polymer matrix, said pre-impregnated fibrous material being produced in a unidirectional strip or a plurality of parallel unidirectional strips. The method comprises a step of impregnating said fibrous material that is in the form of a strand (81a) or several parallel strands with said thermoplastic polymer in powder form. The impregnation step is carried out by spraying powder by means of one or more nozzle(s) or one or more spray gun(s), by dry means, in a vessel (20), onto said fibrous material, and the amount of the thermoplastic polymer matrix in said fibrous material is controlled by controlling the powder spraying rate.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-impregné à fibres continues et matrice polymère thermoplastique, ledit matériau fibreux pré-impregné étant réalisé en un ruban unidirectionnel ou en une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels. Le procédé comprend une étape d'imprégnation dudit matériau fibreux se présentant sous forme d'une mèche (81a) ou de plusieurs mèches parallèles par la matrice polymère thermoplastique sous forme de poudre. L'étape d'imprégnation est effectuée par projection de poudre par une (ou des) buse(s) ou un (ou des) pistolet(s) par voie sèche dans une cuve (20) sur ledit matériau fibreux et le contrôle du taux de la matrice polymère thermoplastique dans ledit matériau fibreux est effectué par contrôle du débit de projection de la poudre.

[Suite sur la page suivante]

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), eurasién (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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

## PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU FIBREUX PRE-IMPREGNE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE PAR PROJECTION

[Domaine de l'invention]

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

Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un  
matériau fibreux pré-imprégné comprenant une étape d'imprégnation pour la  
préparation d'un matériau fibreux pré-imprégné, notamment à cœur, de porosité  
réduite et contrôlée, en vue de l'obtention de rubans de matériau fibreux pré-  
10 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 mise en forme, il se présente sous forme de mèches.  
Après sa mise en forme, il se présente sous forme de bandes (ou tape), ou de  
15 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 non tissé.

De tels matériaux fibreux pré-imprégnés sont notamment destinés à la réalisation  
de matériaux composites légers pour la fabrication de pièces mécaniques ayant  
20 une structure à trois dimensions et possédant de bonnes propriétés mécaniques, et  
thermiques. Lorsque les fibres sont en carbone ou que la résine est chargée  
d'additifs adaptés, ces matériaux fibreux sont capables d'évacuer des charges  
électrostatiques. Ils possèdent donc des propriétés compatibles avec la fabrication  
de pièces notamment dans les domaines de la mécanique, de l'aéronautique civile  
25 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.

De tels matériaux fibreux pré-imprégnés sont également appelés matériaux  
composites. Ils comprennent le matériau fibreux, constitué des fibres de renfort, et  
30 d'une matrice constituée par le polymère d'imprégnation. Le premier rôle de cette  
matrice est de maintenir les fibres de renfort dans une forme compacte et de  
donner la forme voulue au produit final. Cette matrice assure également le transfert  
de charge entre les fibres et donc, conditionne la résistance mécanique du  
composite. Une telle matrice sert également à protéger les fibres de renfort contre

l'abrasion et un environnement agressif, à contrôler l'aspect de surface et à disperser d'éventuelles charges entre les fibres. Le rôle de cette matrice est important pour la tenue à long terme du matériau composite, notamment en ce qui concerne la fatigue et le fluage.

5

[Art antérieur]

Une bonne qualité des pièces composites tridimensionnelles fabriquées à partir de matériaux fibreux pré-imprégnés passe notamment par une maîtrise du procédé d'imprégnation des fibres de renfort par le polymère thermoplastique.

10 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.

15 Jusqu'à présent, la fabrication de bandes de matériaux fibreux renforcées par imprégnation de polymère thermoplastique ou de polymère thermodurcissable s'effectuait suivant plusieurs procédés qui dépendent notamment de la nature du polymère, du type de matériau composite final souhaité et de son domaine d'applications. Les technologies d'imprégnation par dépôt de poudre ou par  
20 extrusion en tête d'équerre de polymère fondu sont souvent utilisées pour imprégner les fibres de renfort par des polymères thermodurcissables, comme les résines époxy par exemple, tel que décrit dans le brevet WO2012/066241A2. Ces technologies ne sont généralement pas applicables directement à l'imprégnation  
25 par des polymères thermoplastiques, en particulier ceux à haute température de transition vitreuse qui ont une viscosité à l'état fondu trop importante pour obtenir une imprégnation satisfaisante des fibres et des produits semi-finis ou finis de bonne qualité.

Un autre procédé connu d'imprégnation est le passage en continu des fibres dans une dispersion aqueuse de poudre de polymère ou dispersion aqueuse de  
30 particules de polymère ou émulsion ou suspension aqueuse de polymère. On peut par exemple se référer au document EP0324680. On utilise dans ce procédé une dispersion de poudres de taille micrométrique (environ 20 µm). Après trempage dans la solution aqueuse, les fibres sont imprégnées par la poudre de polymère. Le procédé implique alors une étape de séchage consistant à faire passer les fibres

imprégnées dans un premier four afin d'évaporer l'eau absorbée pendant le trempage. Une étape de traitement thermique, consistant à faire passer les fibres imprégnées et séchées dans une seconde zone de chauffage, à haute température, est ensuite nécessaire pour fondre le polymère afin qu'il adhère, se répartisse et recouvre les fibres.

Le principal inconvénient de cette méthode est l'homogénéité du dépôt qui est parfois imparfaite. Un autre problème lié à ce procédé est le temps de séchage et la consommation en énergie qui affecte fortement le coût de production. En outre la granulométrie des poudres utilisées usuellement est fine (typiquement 20 $\mu$ m de D50 en volume) et cela augmente également le coût final du ruban ou de la nappe pré-imprégnées.

Par ailleurs, l'étape de séchage de cette méthode induit une porosité dans les fibres pré-imprégnées par évaporation de l'eau.

Le matériau fibreux pré-imprégné nécessite ensuite d'être mis en forme sous forme de rubans par exemple.

Des sociétés commercialisent des bandes de matériaux fibreux obtenues par une méthode d'imprégnation de fibres unidirectionnelles par passage des fibres, en continu, dans un bain fondu de polymère thermoplastique contenant un solvant organique tel que la benzophénone. On peut par exemple se référer au document US 4 541 884 de l'Imperial Chemical Industries. La présence du solvant organique permet notamment d'adapter la viscosité du mélange fondu et d'assurer une bonne enduction des fibres. Les fibres ainsi pré-imprégnées sont ensuite mises en forme. Elles peuvent par exemple être découpées en bandes de différentes largeurs puis disposées sous une presse, puis chauffées à une température supérieure à la température de fusion du polymère pour assurer la cohésion du matériau et notamment l'adhérence du polymère sur les fibres. Cette méthode d'imprégnation et de mise en forme permet de réaliser des pièces de structure à haute tenue mécanique.

Un des inconvénients de cette technique réside dans la température de chauffe nécessaire à l'obtention de ces matériaux. La température de fusion des polymères dépend notamment de leur nature chimique. Elle peut être relativement élevée pour des polymères de type poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), voire très élevée pour des polymères de type poly(sulfure de phénylène) (PPS), poly(éther éther cétone) (PEEK) ou poly(éther cétone cétone) (PEKK) par exemple. La température

de chauffe peut donc monter à des températures supérieures à 250°C, et même supérieures à 350°C, températures qui sont très supérieures à la température d'ébullition et au point éclair du solvant, qui sont respectivement de 305°C et 150°C pour la benzophénone. Dans ce cas, on assiste à un départ brusque du solvant induisant une forte porosité au sein des fibres et provoquant par conséquent l'apparition de défauts dans le matériau composite. Le procédé est donc difficilement reproductible et implique des risques d'explosion mettant en danger les opérateurs. Enfin, l'utilisation de solvants organiques est à éviter pour des raisons environnementales et d'hygiène et sécurité des opérateurs.

Le document EP 0 406 067, déposé aux noms conjoints d'Atochem et de l'Etat Français, ainsi que le document EP0 201 367 décrivent quant à eux une technique d'imprégnation sur lit fluidisé de poudre de polymère. Les fibres pénètrent dans une cuve de fluidisation fermée où, en ce qui concerne EP 0 406 067, elles sont éventuellement séparées les unes des autres au moyen de galets ou de cylindres cannelés, les fibres se chargeant électrostatiquement, par frottement au contact de ces galets ou cylindres. Cette charge électrostatique permet à la poudre de polymère de se coller en surface des fibres et ainsi de les imprégner.

La demande internationale WO 2016/062896 décrit un poudrage de mèche par un procédé électrostatique en charge volontaire, par mise à la masse de la mèche et application d'une différence de potentiel entre la pointe d'un pistolet ou buses de poudrage et la mèche.

Le document WO2008/135663 décrit, dans une troisième variante, la réalisation d'un ruban de fibres imprégné. Dans ce document, le ruban de fibres est déjà préformé préalablement à l'étape d'imprégnation, sous forme d'un ruban formé de fibres maintenues ensemble par des moyens de contention. Le ruban ainsi préformé est préalablement chargé en électricité statique et plongé dans une enceinte contenant un lit fluidisé de fines particules de polymère en suspension dans l'air comprimé, de manière à revêtir le ruban d'une couche de revêtement polymère. Un tel document ne permet pas de réaliser une imprégnation d'une ou plusieurs mèches de fibres en simultané ni une mise en forme, en continu, des mèches pré-imprégnées sous forme de rubans.

Le document EP2586585 décrit lui aussi le principe d'imprégner des fibres en les passant dans un lit fluidisé de particules de polymère. En revanche, il ne décrit pas

une mise en forme en continu d'une ou plusieurs mèches ainsi imprégnées, sous forme d'un ou plusieurs rubans parallèles unidirectionnels.

La demande US 2002/0197397 décrit un procédé d'imprégnation de fibres par un mélange de poudres de polymères, ledit mélange étant effectué sans compoundage préalable directement dans un lit fluidisé.

La demande internationale WO 2015/121583 décrit un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné par imprégnation dudit matériau en lit fluidisé puis calandrage à chaud de ladite mèche.

Le calandrage à chaud est effectué en aval du dispositif d'imprégnation et permet d'homogénéiser la répartition du polymère et l'imprégnation des fibres. La porosité obtenue est contrôlée et reproductible mais non quantifiée.

Le document EP0335186 décrit la possibilité d'utiliser une calandre ou une presse pour compacter un composite comprenant des fibres métalliques pré-imprégnées, utilisé pour la fabrication de corps moulé pour le blindage contre le rayonnement électromagnétique. Il ne décrit pas le fait d'imprégner une ou plusieurs mèches de fibres et de les mettre en forme, en continu, sous forme d'un ou plusieurs rubans parallèles unidirectionnels par calandrage à chaud.

Concernant la mise en forme des matériaux fibreux pré-imprégnés sous forme de rubans calibrés, adaptés à la fabrication de pièces composites tridimensionnelles par dépose automatique au moyen d'un robot, celle-ci est en général réalisée en post-traitement.

Ainsi, le document WO92/20521 décrit la possibilité d'imprégner une mèche de fibres en la passant dans un lit fluidisé de particules de poudre thermoplastique. Les fibres ainsi recouvertes de particules de polymère sont chauffées dans un four ou un dispositif de chauffage pour que le polymère pénètre bien et recouvre les fibres.

Un post-traitement du renfort fibreux pré-imprégné obtenu, peut consister à le faire passer dans un ensemble de rouleau de polissage permettant d'améliorer l'imprégnation par la matrice encore liquide. Un ou plusieurs renforts fibreux superposés peuvent en outre être placés entre deux rouleaux de manière à former une bande. Un tel document ne permet pas de réaliser une imprégnation d'une ou plusieurs mèches de fibres et une mise en forme, en continu, des mèches pré-imprégnées sous forme d'un ou plusieurs rubans parallèles unidirectionnels.

La qualité des rubans de matériau fibreux pré-imprégné, et donc la qualité du matériau composite final, dépend non seulement de l'homogénéité de

l'imprégnation des fibres et donc du contrôle et de la reproductibilité de la porosité du matériau fibreux pré-imprégné, mais également de la dimension et plus particulièrement de la largeur et de l'épaisseur des rubans finaux. Une régularité et un contrôle de ces deux paramètres dimensionnels permettent en effet d'améliorer la tenue mécanique des matériaux.

Actuellement, quel que soit le procédé utilisé pour l'imprégnation des matériaux fibreux, la fabrication de rubans de faible largeur, c'est-à-dire de largeur inférieure à 400mm, nécessite généralement une refente (c'est-à-dire une découpe) de bandes de largeur supérieure à 400 mm, encore dénommées nappes. Les rubans ainsi dimensionnés 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 certaines pièces composites 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 entraînent l'apparition d'hétérogénéités qui sont préjudiciables à l'obtention de matériaux composites de bonne qualité constituant les dites pièces composites.

De plus, ces surépaisseurs nécessitent un arrêt machine et la relance du robot et donc perte de temps et de productivité.

Les techniques actuelles d'imprégnation de matériaux fibreux et de mise en forme de tels matériaux fibreux pré-imprégnés sous forme de rubans calibrés présentent donc plusieurs inconvénients. Il est par exemple difficile de chauffer de manière homogène un mélange fondu de polymères thermoplastiques dans une filière et en sortie de filière, jusqu'au cœur du matériau, ce qui altère la qualité de l'imprégnation. De plus, la différence de température existante entre les fibres et un mélange fondu de polymères au niveau de la filière d'imprégnation altère également la qualité et l'homogénéité de l'imprégnation. En outre, ce mode d'imprégnation par voie fondue ne permet pas l'obtention de fort taux de fibres ou de grandes vitesses de production à cause de la grande viscosité des résines thermoplastiques, notamment lorsqu'elles présentent des températures de transition vitreuse élevées, ce qui est nécessaire à l'obtention de matériaux composites de haute performance. L'utilisation de solvants organiques implique généralement l'apparition de défauts dans le matériau ainsi que des risques environnementaux, de santé et de sécurité en général. La mise en forme, par post-traitement à haute température du matériau

5 fibreux pré-imprégné sous forme de bandes, reste difficile car elle ne permet pas toujours une répartition homogène du polymère au sein des fibres ce qui entraîne l'obtention d'un matériau de moindre qualité, avec une porosité mal contrôlée. La refente de nappes pour l'obtention de rubans calibrés et le raboutage de ces rubans induit un coût supplémentaire de fabrication. La refente génère en outre des problèmes importants de poussières qui polluent les rubans de matériaux fibreux pré-imprégnés utilisés pour la dépose robot et peuvent entraîner des dysfonctionnements des robots et/ou des imperfections sur les composites. Ceci entraîne potentiellement des coûts de réparation des robots, un arrêt de la production et la mise au rebut des produits non conformes. Enfin, lors de l'étape de refente, une quantité non négligeable de fibres est détériorée, induisant une perte de propriétés, et notamment une réduction de la résistance mécanique et de la conductivité, des rubans de matériau fibreux pré-imprégné.

10 Par ailleurs, l'imprégnation ne s'effectue pas toujours à cœur et si lesdits documents cités ci-dessus indiquent une imprégnation à cœur, il s'avère que la porosité obtenue est trop importante, notamment pour les applications énumérées ci-dessus.

#### [Problème technique]

20 L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer un procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné, par une technique d'imprégnation associant un contrôle du débit de projection de la poudre dans le dispositif d'imprégnation et un contrôle de l'épanouissement dudit matériau fibreux au niveau dudit dispositif, et d'obtenir un matériau fibreux pré-imprégné présentant une imprégnation homogène des fibres, notamment à cœur, et des dimensions contrôlées, avec une porosité réduite, contrôlée et reproductible dont dépendent les performances de la pièce composite finale.

#### [Brève description de l'invention]

30 A cet effet, l'invention a 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 d'imprégnation, notamment à cœur, 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.

L'invention se rapporte également à un ruban unidirectionnel de matériau fibreux pré-imprégné, en particulier ruban enroulé sur bobine, caractérisé en ce qu'il est  
5 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 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  
10 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 balistique avec pièces pour arme ou missile, 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 pré-imprégné tel que défini ci-dessus.  
15

#### [Description détaillée de l'invention]

L'invention a 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, 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  
20 d'imprégnation, en particulier à cœur et homogène, dudit matériau fibreux se présentant sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches parallèles par ladite au moins une matrice polymère thermoplastique se présentant sous forme de poudre, ladite étape d'imprégnation étant effectuée par projection de ladite poudre par une (ou des) buse(s) ou un (ou des) pistolet(s) par voie sèche dans une cuve sur ledit  
25 matériau fibreux et le contrôle du taux de ladite au moins une matrice polymère thermoplastique dans ledit matériau fibreux étant effectué par contrôle du débit de projection de ladite poudre par ladite ou lesdites buse(s) ou ledit (ou lesdits) pistolet(s) sur ledit matériau fibreux, à l'exclusion de tout procédé électrostatique en charge volontaire.  
30

Les Inventeurs ont trouvé de manière inattendue que le contrôle du débit de projection de ladite buse (ou des dites buses) ou dudit pistolet (ou desdits pistolets) sur ledit matériau fibreux permettait d'imprégner le matériau fibreux par la matrice polymère thermoplastique, en particulier à cœur et homogène avec un taux de résine bien contrôlé.

Le terme « homogène » signifie que l'imprégnation est uniforme et qu'il n'existe pas de diminution de la largeur des rubans ni 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 d'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.

Le dispositif sous forme de cuve 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.

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.

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 meilleure pénétration au cœur des fibres. Selon la nature du polymère, ou mélange de polymères thermoplastiques, utilisé pour réaliser la matrice d'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 d'imprégnation du matériau fibreux, peuvent être choisis parmi :

- 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, 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,
- 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.

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

Avantageusement, il est additionné sous forme de poudre obtenue au préalable par « dry blend » ou directement dans la cuve sous forme de « dry blend » et le

10 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.

15 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 imprégnation, ou encore avec un allongeur de chaîne et notamment lors d'un

20 chauffage au niveau d'une calandre chauffante.

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

25 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),

30 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 : -NH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H et -OH, de préférence NH<sub>2</sub> et -CO<sub>2</sub>H 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 5 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 10 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 15 cétone) PEEK, le poly(éther cétone cétone) PEKK, le Poly(éther cétone éther cétone 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 :

- 20 - 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,
- 25 - 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 30 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, 66/6T, 6I/6T, MPMDT/6T, PA11/10T, 11/6T/10T, MXDT/10T ou MPMDT/10T, BACT/10T, MXD6 et MXD10 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. 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 Tg supérieure à la Tg du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la Tf du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Avantageusement, elles sont à base de polymère thermoplastique semi-cristallin et présentent une température de fusion Tf supérieure à la Tg du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la Tf du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Ainsi, il n'y a aucun risque de fusion pour les fibres organiques de constitution du matériau fibreux lors de l'imprégnation par la matrice thermoplastique du composite final. Parmi les fibres d'origine végétale, on peut citer les fibres naturelles à base de lin, de chanvre, de

lignine, de bambou, de soie notamment d'araignée, de sisal, et d'autres fibres cellulosiques, en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter l'adhérence et l'imprégnation de la matrice de polymère thermoplastique.

- 5 Le matériau fibreux peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres. Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien. Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être imprégnée de polymère thermoplastique et former le matériau fibreux pré-imprégné.
- 10 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
- 15 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
- 20 carbone. Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches. Dans les matériaux pré-imprégnés aussi appelés « prêts à l'emploi », le polymère ou mélange de polymères thermoplastiques d'imprégnation est réparti uniformément et de manière homogène autour des fibres. Dans ce type de matériau, le polymère thermoplastique d'imprégnation doit être réparti de manière la
- 25 plus homogène possible au sein des fibres afin d'obtenir un minimum de porosités, c'est à dire un minimum de vides entre les fibres. En effet, la présence de porosités dans ce type de matériaux peut agir comme des points de concentrations de contraintes, lors d'une mise sous contrainte mécanique de traction par exemple, et qui forment alors des points d'initiation de rupture du matériau fibreux pré-imprégné
- 30 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 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.

5 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  
10 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 pré-imprégné est compris de 0% et 30%, notamment de 1% à 10%, en particulier de 1% à 5%.

15 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 décrit dans la partie exemples de la présente invention.

#### **Etape d'imprégnation :**

20 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 d'imprégnation qui dans le cas de l'invention comprend une cuve munie d'une pièce d'embarrage qui peut être un rouleau de compression (figure 4) et de buse(s) ou pistolet(s) (figure 3)).

25 L'étape d'imprégnation du matériau fibreux est réalisée par passage d'une ou plusieurs mèches dans un dispositif d'imprégnation en continu par projection, comprenant une cuve (20), comprenant une ou des buses(s) ou un ou des pistolet(s) projetant la poudre de polymère sur le matériau fibreux en entrée de rouleau.

30 La poudre de polymère(s) ou polymère est projetée dans la cuve au moyen de buse(s) ou de pistolet(s) au niveau de la pièce d'embarrage notamment du rouleau de compression (en entrée) sur ledit matériau fibreux. La ou les mèches sont mises en circulation dans cette cuve.

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.

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

Cette étape d'imprégnation est donc effectuée par voie sèche, c'est à dire que la matrice polymère thermoplastique est sous forme de poudre, et projetée dans l'air, mais ne peut pas être en dispersion dans un solvant ou dans l'eau.

10 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

15 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.

20 La mèche de fibres ou les mèches de fibres parallèles passent alors dans une cuve (20), munie d'une pièce d'embarrage qui est un rouleau de compression (23) dans le cas de la figure 1.

Le rouleau de compression peut être fixe ou rotatif.

25 La mèche de fibres ou les mèches de fibres parallèles ressort(ent) ensuite de la cuve après imprégnation après contrôle du débit de projection de ladite poudre par ladite buse (ou les dites buses) ou ledit pistolet (ou lesdits) sur ledit matériau fibreux.

Les Inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que le contrôle du débit de projection de ladite poudre par ladite buse (ou lesdites buses) ou ledit pistolet (ou

30 lesdits pistolets) sur ledit matériau fibreux permettait d'imprégner le matériau fibreux par la matrice polymère thermoplastique, avec un taux de résine bien contrôlé et de manière homogène.

Ils ont également trouvé que grâce à l'utilisation d'au moins un embarrage l'imprégnation était améliorée par rapport aux procédés de l'art antérieur, en particulier, l'imprégnation est à cœur.

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

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

10 Cette imprégnation est réalisée afin de permettre à la poudre de 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.

15 De manière facultative, cette étape d'imprégnation peut être complétée par une étape de recouvrement de la mèche ou des mèches pré-imprégnées, juste en sortie de la cuve (20) d'imprégnation par la poudre par projection, et juste avant l'étape de mise en forme par calandrage. Pour cela, le sas de sortie de la cuve (20) peut être connecté à un dispositif de recouvrement (30) pouvant comporter une tête  
20 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 cuve. De préférence, il est de même nature. 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 et éviter  
25 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.

30 Le procédé de l'invention comme indiqué ci-dessus est 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 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 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, la cuve 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.

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 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 perdues.

Si le matériau fibreux, tel que la fibre de verre, présente un ensimage, une étape optionnelle de dé-ensimage peut être effectuée avant le passage du matériau fibreux dans la cuve. Le terme « ensimage » désigne les traitements de surface appliqués aux fibres de renfort en sortie de filière (ensimage textile) et sur les tissus (ensimage plastique).

L'ensimage "textile" appliqué sur les filaments, en sortie de filière consiste à déposer un agent de liaison assurant la cohésion des filaments entre eux, diminuant l'abrasion et facilitant les manipulations ultérieures (tissage, drapage, tricotage) et évitant la formation de charges électrostatiques.

L'ensimage "plastique" ou "finish" appliqué sur les tissus consiste à déposer un agent de pontage dont les rôles sont d'assurer une liaison physico-chimique entre les fibres et la résine et de protéger la fibre de son environnement.

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 débit de projection de la poudre par la (ou les) buse(s) ou le (ou les) pistolet(s) est compris de 10g/min à 400g/min, en particulier de 20 à 150 g/min.

5 Ce débit s'entend pour chaque pistolet ou buse et peut être identique ou différent pour chaque pistolet ou buse.

Le débit de projection de la poudre sur matériau fibreux est essentiel à l'imprégnation, notamment à cœur, dudit matériau fibreux.

En deçà de 10g/min, le flux d'air n'est pas suffisant pour véhiculer la poudre.

Au-delà de 400g/min, le régime est turbulent.

10 Avantageusement, ladite étape d'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 ladite cuve » correspond à la tangente verticale du bord de la cuve qui comprend le ou les rouleaux avec buse(s) ou pistolet(s).

15 L'expression « sortie de ladite cuve » correspond à la tangente verticale de l'autre bord de la cuve qui comprend le ou les rouleaux avec buse(s) ou pistolet(s).

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 parallépipède rectangle.

20 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 de la cuve et la sortie de la cuve et permet ainsi une imprégnation

25 améliorée, notamment à cœur du matériau fibreux.

La cuve peut être ouverte ou fermée, en particulier elle est ouverte.

Avantageusement, la cuve 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.

30 La figure 3 détaille une cuve (20) comprenant une pièce d'embarrage, réglable en hauteur (82).

La mèche (81a) correspond à la mèche avant 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 la cuve où l'imprégnation s'effectue. Ladite mèche ressort ensuite de la cuve (81b) après contrôle du débit de projection de la poudre en entrée de rouleau.

5 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).

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

10 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.

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

15 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 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.

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

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

25 L'épanouissement de la mèche s'effectue donc principalement au niveau de la pièce d'embarriage 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.

Dans un autre mode de réalisation, ladite au moins une pièce d'embarriage est un rouleau de compression de forme convexe, concave ou cylindrique.

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

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

Avantageusement, ledit au moins un rouleau de compression est de forme cylindrique et le pourcentage d'épanouissement de ladite mèche ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie de ladite cuve est compris de 1% à 400%,  
5 préférentiellement entre 30% et 400% préférentiellement entre 30% et 150%,  
préférentiellement entre 50% et 150%.

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.

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

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

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

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

Lorsque la pièce d'embarriage est au moins un rouleau de compression, selon une première variante, un seul rouleau de compression est présent dans la cuve et ladite imprégnation est effectuée au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou  
20 lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression et la tangente verticale audit rouleau de compression.

L'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression et la tangente verticale audit rouleau de compression permet la formation d'une zone dans laquelle la poudre va se concentrer conduisant ainsi à  
25 un « effet de coin » qui avec l'épanouissement simultané de la mèche par ledit rouleau de compression permet une imprégnation sur une largeur plus importante de mèche et donc une imprégnation améliorée comparée aux techniques de l'art antérieur améliorée. Le couplage avec le débit de projection contrôlé permet alors une imprégnation à cœur.

30 Avantageusement, l'angle  $\alpha_1$  est compris de 0 à 89°, préférentiellement 5° à 85°, préférentiellement de 5° à 45°, préférentiellement de 5° à 30°.

Néanmoins, un angle  $\alpha_1$  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  $\alpha_1$

compris de  $85^\circ$  à  $89^\circ$  ne crée pas suffisamment d'effort mécanique pour créer « l'effet de coin ».

Une valeur de l'angle  $\alpha_1$  égale à  $0^\circ$  correspond donc à une fibre verticale. Il est bien évident que la hauteur du rouleau de compression cylindrique est réglable  
5 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  
10 ainsi à un épanouissement préalable.

Avantageusement, un ou plusieurs embarrages sont présents en aval de la cuve 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).

15 L'épanouissement est alors maximum après passage au niveau du ou des rouleaux de compression.

La figure 4 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à un seul rouleau de compression, avec une cuve (20) comprenant un pistolet de projection (84) de poudre (85) et dans laquelle un seul rouleau de compression cylindrique est  
20 présent et montrant l'angle  $\alpha_1$ .

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

Avantageusement, le niveau de ladite poudre dans ladite cuve est au moins situé à la mi-hauteur dudit rouleau de compression.

Il est bien évident que « l'effet de coin » provoqué par l'angle  $\alpha_1$  favorise  
25 l'imprégnation sur une face mais l'épanouissement de ladite mèche obtenu grâce au rouleau de compression permet aussi d'avoir une imprégnation sur l'autre face de ladite mèche. Autrement dit, ladite imprégnation est favorisée sur une face de ladite mèche ou desdites mèches au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit au moins un rouleau de compression  $R_1$  et la  
30 tangente verticale au rouleau de compression  $R_1$  mais l'épanouissement permet aussi d'imprégner l'autre face.

L'angle  $\alpha_1$  est tel que défini ci-dessus.

Selon une deuxième variante, lorsque la pièce d'embarrage est au moins un rouleau de compression, alors deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$  sont dans

ladite cuve et ladite imprégnation est effectuée au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_1$  et la tangente verticale audit rouleau de compression  $R_1$  et/ou au niveau de l'angle  $\alpha_2$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_2$  et la tangente verticale audit rouleau de compression  $R_2$ , ledit rouleau de compression  $R_1$  précédant ledit rouleau de compression  $R_2$  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 de compression sont de forme identique ou différente et choisie parmi une forme convexe, concave ou cylindrique.

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

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

Avantageusement, le diamètre des deux rouleaux de compression est identique.

Les deux rouleaux de compression  $R_1$  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 de compression  $R_1$  étant supérieure ou inférieure à celle du rouleau de compression  $R_2$  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  $\alpha_2$  est compris de 0 à 90°.

Avantageusement, ladite imprégnation s'effectue donc au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_1$  et la tangente verticale audit rouleau de compression sur une face de ladite mèche et au niveau de l'angle  $\alpha_2$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_2$  et la tangente verticale audit rouleau de compression  $R_2$  sur la face opposée de ladite 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  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

La figure 6 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_1$  précédant  $R_2$ , avec une cuve (20) comprenant un pistolet de projection (84) de poudre (85) dans lequel les deux rouleaux de

compression cylindriques, au même niveau et côte à côte, sont présents et montrant le cas où ladite ou lesdites mèches ressortent entre lesdits rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$ .

5 Dans ce cas, l'angle  $\alpha_2$  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 de compression  $R_1$  et  $R_2$  et ressort(ent) après avoir été en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau de compression  $R_2$ .

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

Ladite imprégnation s'effectue donc au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_1$  et la tangente verticale audit rouleau de compression sur une face de ladite mèche et au niveau  
20 de l'angle  $\alpha_2$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_2$  et la tangente verticale audit rouleau de compression  $R_2$  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  
25 épanouissement au niveau de chaque angle  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

La figure 7 présente un exemple de mode de réalisation avec deux rouleaux de compression  $R_1$  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 de compression sont présents alors la distance entre les deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$  est comprise de 0,15 mm à la longueur équivalente à la  
30 dimension maximale de la cuve, préférentiellement comprise de 10mm à 50mm et la différence de hauteur entre les deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$  est comprise de 0 à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve soustraite des diamètres des deux rouleaux de compression, préférentiellement

comprise de 0,15mm à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve soustraite des diamètres des deux rouleaux de compression, plus préférentiellement à une différence de hauteur comprise entre 10mm et 300mm, R<sub>2</sub> étant le rouleau de compression supérieur.

5 La figure 8 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à deux rouleaux de compression R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> précédant R<sub>2</sub>, avec une cuve (20) comprenant chacun un pistolet de projection (84) de poudre (85) et dans laquelle deux rouleaux de compression cylindriques à des niveaux différents sont présents et montrant l'angle  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

10 Le débit de projection de ladite poudre par chaque pistolet sur ledit matériau fibreux est identique ou différent, en particulier identique.

Le diamètre des rouleaux de compression R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> est présenté comme identique sur les figures 5, 6, 7 et 8 mais le diamètre de chaque rouleau de compression cylindrique peut être différent, le diamètre du rouleau de compression R<sub>1</sub> pouvant  
15 être supérieur ou inférieur à celui du rouleau de compression R<sub>2</sub> dans la gamme telle que définie ci-dessus.

Avantageusement, le diamètre des deux rouleaux de compression est identique.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le rouleau de compression R<sub>1</sub> était supérieur au rouleau de compression R<sub>2</sub>.

20 Selon une troisième variante, lorsque deux rouleaux de compression sont présents et à des niveaux différents, alors au moins un troisième rouleau de compression R<sub>3</sub> est de plus présent et situé entre les rouleaux de compression R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> dans le sens de la hauteur (figure 9). Chaque rouleau de compression comprend un pistolet de projection (84) de poudre (85) et le débit de projection de ladite poudre par  
25 chaque pistolet sur ledit matériau fibreux en entrée de rouleau est identique ou différent, en particulier identique.

Avantageusement ladite mèche ou lesdites mèches est(sont) en contact en entrée avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau de compression R<sub>1</sub> puis avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau de compression R<sub>3</sub> et  
30 ressort(ent) après avoir été en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau de compression R<sub>2</sub>.

Avantageusement, ladite imprégnation est effectuée sur une face de ladite mèche ou desdites mèches au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit au moins un rouleau de compression R<sub>1</sub> et la tangente

verticale au rouleau de compression  $R_1$  ainsi qu'au niveau de l'angle  $\alpha_3$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches et la tangente verticale au rouleau de compression  $R_3$  et sur l'autre face qu'au niveau de l'angle  $\alpha_2$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches et la tangente verticale au rouleau de compression  $R_2$ .

- 5 Avantageusement, lorsque deux rouleaux de compression sont présents à des niveaux différents et qu'au moins un troisième rouleau de compression  $R_3$  est de plus présent, alors l'angle  $\alpha_2$  formé par ladite mèche ou lesdites mèches entre l'entrée dudit au moins un rouleau de compression  $R_2$  et la tangente verticale audit rouleau de compression  $R_2$ , est compris de  $180^\circ$  à  $45^\circ$ , en particulier de  $120^\circ$  à  $60^\circ$ .
- 10 Avantageusement, l'angle  $\alpha_3$  est compris de  $0^\circ$  à  $180^\circ$ , avantageusement de  $45^\circ$  à  $135^\circ$ .

La figure 9 décrit un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, avec une cuve (20) comprenant deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_1$  précédant  $R_2$ , et un troisième rouleau de compression  $R_3$  et montrant les angles  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ .

- 15 Le diamètre des rouleaux de compression  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  est présenté comme identique sur la figure 9 mais le diamètre de chaque rouleau de compression cylindrique peut être différent, ou deux rouleaux de compression peuvent avoir le même diamètre et le troisième un diamètre différent supérieur ou inférieur, dans la gamme telle que définie ci-dessus.
- 20 Avantageusement, le diamètre des trois rouleaux de compression 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 de compression  $R_3$  et un troisième contrôle de l'épanouissement est effectué au niveau du rouleau de compression  $R_3$ .
- 25 Le débit de projection dans cette troisième variante est tel que défini ci-dessus. 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 de compression  $R_1$  puis avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau de compression  $R_2$  et ressort(ent) après avoir été
- 30 en contact avec une partie ou la totalité de la surface dudit rouleau de compression  $R_3$ .
- Avantageusement, le débit de projection dans la cuve est compris de 10g/min à 400g/min, en particulier de 20 à 150 g/min.

Avantageusement, le diamètre en volume D90 des particules est compris 50 à 500  $\mu\text{m}$ , avantageusement de 120 à 300  $\mu\text{m}$ .

Avantageusement, le diamètre en volume D10 des particules est compris de 5 à 200  $\mu\text{m}$ , avantageusement de 35 à 100  $\mu\text{m}$ .

5 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 en volume des particules de poudre de polymère thermoplastique est compris de 30 à 300  $\mu\text{m}$ , notamment de 50 à 200  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement de 70 à 200 $\mu\text{m}$ .

10 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.

15 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 pour le contrôle de la tension de ladite mèche ou desdites mèches à l'entrée de la cuve.

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

### **Etape de mise en forme**

25 Dès sa (leur) sortie de la cuve (20), la mèche (les mèches parallèles) pré-imprégnées, éventuellement recouverte(s) d'un polymère fondu, est (sont) mise(s) en forme sous forme de ruban unique unidirectionnel ou d'une pluralité de rubans unidirectionnels parallèles, au moyen d'un dispositif de calandrage en continu comprenant une ou plusieurs calandres chauffantes.

30 De manière avantageuse, les calandres chauffantes du dispositif de calandrage sont couplées à des moyens de chauffage rapide qui permettent de chauffer le matériau non seulement en surface mais également à cœur.

La mèche épanouie en sortie de cuve (20) se rétracte alors sous l'effet du chauffage ce qui contribue à insérer le polymère fondu entre les fibres de la mèche

permettant ainsi de réduire la porosité de ladite mèche et favorisant une imprégnation, notamment à cœur de ladite mèche.

La contrainte mécanique des calandres couplée à ces moyens de chauffage rapide, permet d'éliminer la présence de porosités et de répartir de manière homogène le polymère, notamment lorsque le matériau fibreux est un matériau dit « prêt à l'emploi ».

De manière avantageuse ce calandrage à chaud permet non seulement de chauffer le polymère d'imprégnation pour qu'il pénètre, adhère et recouvre de manière uniforme les fibres, mais aussi de contrôler l'épaisseur et la largeur du ou des rubans de matériau fibreux pré-imprégné.

Pour pouvoir réaliser une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels, c'est-à-dire autant de rubans que de mèches parallèles pré-imprégnées, passées dans la cuve, les calandres chauffantes, référencées (51), (52), (53) sur le schéma de la Figure 1, comprennent avantageusement une pluralité de gorges (73) de calandrage, en conformité avec le nombre de rubans. Ce nombre de gorges peut par exemple aller jusqu'à 200. Un système asservi SYST permet en outre de réguler la pression et/ou l'écartement E entre les rouleaux (71), (75) de la calandre (70), de manière à contrôler l'épaisseur ep des rubans. Une telle calandre (70) est schématisée sur la Figure 2 décrite ci-dessous.

Le dispositif de calandrage comprend au moins une calandre chauffante (51). De préférence, il comprend plusieurs calandres chauffantes (51), (52), (53) montée en parallèle et/ou en série par rapport au sens de défilement des mèches de fibres.

En particulier, procédé caractérisé en ce que l'étape de calandrage successif s'effectue de manière progressive avec des pressions entre les rouleaux qui sont croissantes (dans le sens de défilement du procédé) et/ou un écartement entre les rouleaux qui décroît (dans le sens de défilement du procédé).

Le fait d'avoir plusieurs calandres en série permet de compacter le matériau et réduire le taux de porosités dans le matériau et de diminuer leur taux. Cette pluralité de calandres est donc importante lorsque l'on souhaite réaliser des matériaux fibreux dits « prêts à l'emploi ».

Le fait d'avoir plusieurs calandres en parallèle permet d'augmenter le nombre de mèches pré-imprégnées.

De manière avantageuse chaque calandre du dispositif de calandrage dispose d'un système de chauffage intégré par induction ou par microondes, de préférence par

microondes, afin de chauffer le polymère ou mélange de polymères thermoplastiques. De manière avantageuse, lorsque le polymère ou mélange de polymères comprend des charges carbonées, telles que 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, l'effet de chauffage par induction ou par microondes est amplifié par la présence de ces charges qui conduisent alors la chaleur jusqu'au cœur du matériau.

De manière avantageuse, chaque calandre (51), (52), (53) du dispositif est couplée à un dispositif de chauffage rapide (41), (42), (43), situé avant et/ou après chaque calandre, afin de transmettre rapidement de l'énergie thermique au matériau et de parfaire l'imprégnation des fibres par le polymère fondu. 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 dispositif à une flamme ou un gaz chaud. Un dispositif microondes ou par induction est très avantageux, en particulier lorsqu'il est couplé à la présence de nanocharges carbonées dans le polymère ou mélange de polymères puisque les nanocharges carbonées amplifient l'effet de chauffage et le transmettent jusqu'au cœur du matériau.

Selon une variante de réalisation, il est en outre possible de combiner plusieurs de ces dispositifs de chauffage.

Le procédé peut en outre comprendre une étape de chauffage des mèches des fibres, avant ladite imprégnation avec, comme moyen de chauffage préféré, le chauffage par micro-ondes comme pour le système de chauffage de ladite calandre chauffante.

De manière facultative, une étape ultérieure consiste à bobiner le ou les rubans pré-imprégnés et mis en forme. Pour cela, l'unité (100) de mise en œuvre du procédé comprend un dispositif d'embobinage (60) comportant autant de bobines (61) que de rubans, une bobine (61) étant affectée à chaque ruban. Un répartiteur (62) est en général prévu pour dévier les rubans pré-imprégnés vers leurs bobines (61) respectives, tout en évitant que les rubans se touchent afin d'éviter toute dégradation.

La Figure 2 schématise le détail des gorges (73) d'une calandre (70) vue en coupe. Une calandre (70) comprend un rouleau supérieur (71) et un rouleau inférieur (75).

Un des rouleaux, par exemple le rouleau supérieur (71), comprend une partie crénelée (72), tandis que l'autre rouleau, c'est-à-dire le rouleau inférieur (75) dans l'exemple, comprend une partie rainurée (76), la forme des rainures étant complémentaire de la forme des parties en saillie (72) du rouleau supérieur.

5 L'écartement E entre les rouleaux (71), (75) et/ou la pression exercée par les deux rouleaux l'un contre l'autre, permet de définir les dimensions des gorges (73), et notamment leur épaisseur  $e_p$  et de largeur l. Chaque gorge (73) 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 parallèles dont l'épaisseur  
10 et la largeur sont calibrées par les gorges (73) des calandres. Chaque calandre comprend avantageusement 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 un dispositif central, référencé SYST sur la Figure 1, piloté par un programme  
15 d'ordinateur prévu à cet effet, qui permet de réguler simultanément la pression et/ou l'écartement des rouleaux de calandrage de toutes les calandres de l'unité 100.

Le ou les ruban(s) unidirectionnel(s) ainsi fabriqué(s) présente(nt) une largeur l et une épaisseur  $e_p$  adaptées pour une dépose par robot dans la fabrication de pièces en trois dimensions, sans besoin d'être refendus à la bonne largeur. La largeur du  
20 ou des ruban(s) est avantageusement comprise entre 5 et 400mm, de préférence entre 5 et 50mm, et de manière encore plus préférée entre 5 et 15mm.

Le procédé de fabrication d'un matériau fibreux pré-imprégné qui vient d'être décrit permet donc de réaliser des matériaux fibreux pré-imprégnés avec une grande productivité, tout en permettant une imprégnation homogène des fibres et le  
25 contrôle et la reproductibilité de la porosité, permettant ainsi le contrôle et la reproductibilité des performances de l'article composite final visé. L'imprégnation homogène autour des fibres et l'absence de porosités sont assurées par l'étape d'imprégnation dans la cuve par contrôle du débit de projection de ladite poudre par le ou les pistolet(s) sur ledit matériau fibreux, et « effet de coin », couplé à  
30 l'épanouissement simultané de la mèche au niveau du ou des rouleaux de compression. Les matériaux obtenus sont des produits semi-finis sous forme de rubans calibrés en épaisseur et en largeur, et présentant une faible porosité.

Le procédé permet donc de réaliser des rubans calibrés de matériau fibreux pré-imprégné adaptés à la fabrication de pièces composites en trois dimensions, par dépose automatique desdits rubans au moyen d'un robot.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est sélectionné parmi des polymères amorphes dont la température de transition vitreuse est telle que  $T_g \geq 80^\circ\text{C}$  et/ou parmi des polymères semi-cristallins dont la température de fusion  $T_f$  est  $\geq 150^\circ\text{C}$ .

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), les mélanges de ceux-ci et les copolyamides de ceux-ci, en particulier 1010/11, 1010/12 etc...

- un polyamide aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, en particulier un polyphthalamide, 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 ;

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, 66/6T, 6I/6T, PA11/10T, 11/6T/10T, MXDT/10T ou MPMDT/10T, BACT/10T l'aramide, et les copolymères blocs, notamment polyamide/polyéther (PEBA).

Avantageusement, le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est un polyamide semi-aromatique, notamment choisi parmi PA 11, PA 12, PA 11/1010, PA 12/1010, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA

MPMDT/10T et PA BACT/10T et le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, ledit ruban dont le polymère thermoplastique est un polyamide choisi parmi PA 11, PA 12, PA 11/1010, PA 12/1010, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA  
5 MXDT/10T, PA MPMDT/10T et PA BACT/10T est utilisé pour l'aéronautique civile ou militaire ou l'automobile.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est du PEKK.

Avantageusement, le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon  
10 l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est du PEKK et le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé  
15 selon l'invention est du PEI.

Avantageusement, le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est du PEI et le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé  
20 selon l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est un mélange de PEKK et PEI, de préférence 90-10% à 60-40% en particulier de 90-10% à 70-30% en poids. Avantageusement, le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est en fibre de carbone.

Avantageusement, le polymère thermoplastique du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est un mélange de PEKK et PEI et le matériau fibreux du ruban obtenu avec le procédé selon l'invention est en fibre de carbone.

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

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, 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 balistique avec pièces pour arme ou missile, de la sécurité et de l'électronique.

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 pré 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.

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

15 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 11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, ou PA BACT/10T, un PEKK et un PEI ou un mélange de ceux-ci.

20 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.

25 Le tableau I suivant regroupe des modes de réalisation avantageux selon le procédé de l'invention effectué dans une cuve pour une mèche en fibre de carbone ou en fibre de verre avec un ou des rouleau(x) de compression cylindrique(s) non cannelés:

Mode de réalisation n°	Matériau fibreux (fibre de ..)	Polymère	Nombre de rouleaux de compression	Débit de projection (g/min)	Angle $\alpha_1$ (°)
1	Carbone	Polyamide	1	10 à 400	5 à 85
2	Carbone	Polyamide	1	10 à 400	5 à 45
3	Carbone	Polyamide	1	10 à 400	5 à 30

4	Carbone	Polyamide	1	25 à 150	5 à 85
5	Carbone	Polyamide	1	25 à 150	5 à 45
6	Carbone	Polyamide	1	25 à 150	5 à 30
7	Carbone	Polyamide	2	10 à 400	5 à 85
8	Carbone	Polyamide	2	10 à 400	5 à 45
9	Carbone	Polyamide	2	10 à 400	5 à 30
10	Carbone	Polyamide	2	25 à 150	5 à 85
11	Carbone	Polyamide	2	25 à 150	5 à 45
12	Carbone	Polyamide	2	25 à 150	5 à 30
13	Carbone	Polyamide	3	10 à 400	5 à 85
14	Carbone	Polyamide	3	10 à 400	5 à 45
15	Carbone	Polyamide	3	10 à 400	5 à 30
16	Carbone	Polyamide	3	25 à 150	5 à 85
17	Carbone	Polyamide	3	25 à 150	5 à 45
18	Carbone	Polyamide	3	25 à 150	5 à 30
19	Carbone	PEKK	1	10 à 400	5 à 85
20	Carbone	PEKK	1	10 à 400	5 à 45
21	Carbone	PEKK	1	10 à 400	5 à 30
22	Carbone	PEKK	1	25 à 150	5 à 85
23	Carbone	PEKK	1	25 à 150	5 à 45
24	Carbone	PEKK	1	25 à 150	5 à 30
25	Carbone	PEKK	2	10 à 400	5 à 85
26	Carbone	PEKK	2	10 à 400	5 à 45
27	Carbone	PEKK	2	10 à 400	5 à 30
28	Carbone	PEKK	2	25 à 150	5 à 85
29	Carbone	PEKK	2	25 à 150	5 à 45
30	Carbone	PEKK	2	25 à 150	5 à 30
31	Carbone	PEKK	3	10 à 400	5 à 85
32	Carbone	PEKK	3	10 à 400	5 à 45
33	Carbone	PEKK	3	10 à 400	5 à 30
34	Carbone	PEKK	3	25 à 150	5 à 85
35	Carbone	PEKK	3	25 à 150	5 à 45
36	Carbone	PEKK	3	25 à 150	5 à 30

37	Carbone	PEI	1	10 à 400	5 à 85
38	Carbone	PEI	1	10 à 400	5 à 45
39	Carbone	PEI	1	10 à 400	5 à 30
40	Carbone	PEI	1	25 à 150	5 à 85
41	Carbone	PEI	1	25 à 150	5 à 45
42	Carbone	PEI	1	25 à 150	5 à 30
43	Carbone	PEI	2	10 à 400	5 à 85
44	Carbone	PEI	2	10 à 400	5 à 45
45	Carbone	PEI	2	10 à 400	5 à 30
46	Carbone	PEI	2	25 à 150	5 à 85
47	Carbone	PEI	2	25 à 150	5 à 45
48	Carbone	PEI	2	25 à 150	5 à 30
49	Carbone	PEI	3	10 à 400	5 à 85
50	Carbone	PEI	3	10 à 400	5 à 45
51	Carbone	PEI	3	10 à 400	5 à 30
52	Carbone	PEI	3	25 à 150	5 à 85
53	Carbone	PEI	3	25 à 150	5 à 45
54	Carbone	PEI	3	25 à 150	5 à 30
55	Carbone	PEI	1	10 à 400	5 à 85
56	Carbone	PEI	1	10 à 400	5 à 45
57	Carbone	PEI	1	10 à 400	5 à 30
58	Carbone	PEI	1	25 à 150	5 à 85
59	Carbone	PEI	1	25 à 150	5 à 45
60	Carbone	PEI	1	25 à 150	5 à 30
61	Carbone	PEI	2	10 à 400	5 à 85
62	Carbone	PEI	2	10 à 400	5 à 45
63	Carbone	PEI	2	10 à 400	5 à 30
64	Carbone	PEI	2	25 à 150	5 à 85
65	Carbone	PEI	2	25 à 150	5 à 45
66	Carbone	PEI	2	25 à 150	5 à 30
67	Carbone	PEI	3	10 à 400	5 à 85
68	Carbone	PEI	3	10 à 400	5 à 45
69	Carbone	PEI	3	10 à 400	5 à 30

70	Carbone	PEI	3	25 à 150	5 à 85
71	Carbone	PEI	3	25 à 150	5 à 45
72	Carbone	PEI	3	25 à 150	5 à 30
73	Verre	Polyamide	1	10 à 400	5 à 85
74	Verre	Polyamide	1	10 à 400	5 à 45
75	Verre	Polyamide	1	10 à 400	5 à 30
76	Verre	Polyamide	1	25 à 150	5 à 85
77	Verre	Polyamide	1	25 à 150	5 à 45
78	Verre	Polyamide	1	25 à 150	5 à 30
79	Verre	Polyamide	2	10 à 400	5 à 85
80	Verre	Polyamide	2	10 à 400	5 à 45
81	Verre	Polyamide	2	10 à 400	5 à 30
82	Verre	Polyamide	2	25 à 150	5 à 85
83	Verre	Polyamide	2	25 à 150	5 à 45
84	Verre	Polyamide	2	25 à 150	5 à 30
85	Verre	Polyamide	3	10 à 400	5 à 85
86	Verre	Polyamide	3	10 à 400	5 à 45
87	Verre	Polyamide	3	10 à 400	5 à 30
88	Verre	Polyamide	3	25 à 150	5 à 85
89	Verre	Polyamide	3	25 à 150	5 à 45
90	Verre	Polyamide	3	25 à 150	5 à 30
91	Verre	PEKK	1	10 à 400	5 à 85
92	Verre	PEKK	1	10 à 400	5 à 45
93	Verre	PEKK	1	10 à 400	5 à 30
94	Verre	PEKK	1	25 à 150	5 à 85
95	Verre	PEKK	1	25 à 150	5 à 45
96	Verre	PEKK	1	25 à 150	5 à 30
97	Verre	PEKK	2	10 à 400	5 à 85
98	Verre	PEKK	2	10 à 400	5 à 45
99	Verre	PEKK	2	10 à 400	5 à 30
100	Verre	PEKK	2	25 à 150	5 à 85
101	Verre	PEKK	2	25 à 150	5 à 45
102	Verre	PEKK	2	25 à 150	5 à 30

103	Verre	PEKK	3	10 à 400	5 à 85
104	Verre	PEKK	3	10 à 400	5 à 45
105	Verre	PEKK	3	10 à 400	5 à 30
106	Verre	PEKK	3	25 à 150	5 à 85
107	Verre	PEKK	3	25 à 150	5 à 45
108	Verre	PEKK	3	25 à 150	5 à 30
109	Verre	PEI	1	10 à 400	5 à 85
110	Verre	PEI	1	10 à 400	5 à 45
111	Verre	PEI	1	10 à 400	5 à 30
112	Verre	PEI	1	25 à 150	5 à 85
113	Verre	PEI	1	25 à 150	5 à 45
114	Verre	PEI	1	25 à 150	5 à 30
115	Verre	PEI	2	10 à 400	5 à 85
116	Verre	PEI	2	10 à 400	5 à 45
117	Verre	PEI	2	10 à 400	5 à 30
118	Verre	PEI	2	25 à 150	5 à 85
119	Verre	PEI	2	25 à 150	5 à 45
120	Verre	PEI	2	25 à 150	5 à 30
121	Verre	PEI	3	10 à 400	5 à 85
122	Verre	PEI	3	10 à 400	5 à 45
123	Verre	PEI	3	10 à 400	5 à 30
124	Verre	PEI	3	25 à 150	5 à 85
125	Verre	PEI	3	25 à 150	5 à 45
126	Verre	PEI	3	25 à 150	5 à 30
127	Verre	PEI	1	10 à 400	5 à 85
128	Verre	PEI	1	10 à 400	5 à 45
129	Verre	PEI	1	10 à 400	5 à 30
130	Verre	PEI	1	25 à 150	5 à 85
131	Verre	PEI	1	25 à 150	5 à 45
132	Verre	PEI	1	25 à 150	5 à 30
133	Verre	PEI	2	10 à 400	5 à 85
134	Verre	PEI	2	10 à 400	5 à 45
135	Verre	PEI	2	10 à 400	5 à 30

136	Verre	PEI	2	25 à 150	5 à 85
137	Verre	PEI	2	25 à 150	5 à 45
138	Verre	PEI	2	25 à 150	5 à 30
139	Verre	PEI	3	10 à 400	5 à 85
140	Verre	PEI	3	10 à 400	5 à 45
141	Verre	PEI	3	10 à 400	5 à 30
142	Verre	PEI	3	25 à 150	5 à 85
143	Verre	PEI	3	25 à 150	5 à 45
144	Verre	PEI	3	25 à 150	5 à 30

TABLEAU I

Dans les modes de réalisation comprenant du PEKK ou du PEI, le PEKK peut être en mélange avec du PEI et le PEI peut être en mélange avec du PEKK dans les proportions ci-dessus définies.

- 5 Avantageusement, dans les compositions du tableau I ci-dessus définies dans lesquelles deux rouleaux de compression sont présents dans la cuve, le rouleau R<sub>2</sub> est au-dessus du rouleau R<sub>1</sub> par rapport au fond de la cuve, en particulier H<sub>2</sub>-H<sub>1</sub> est compris de 1 cm à 30 cm, préférentiellement de 1 à 10cm, en particulier de 1cm à 3cm, notamment environ 2 cm et l'angle  $\alpha_2$  est compris de 0 à 90°, en particulier de 25 à 45°C, en particulier de 25 à 35° et la mèche passe au-dessus de R<sub>2</sub>.

10 Ces modes de réalisation correspondent à la figure 5.

- Avantageusement, dans les compositions du tableau I ci-dessus définies dans lesquelles deux rouleaux de compression sont présents dans la cuve, le rouleau R<sub>2</sub> est au-dessus du rouleau R<sub>1</sub> par rapport au fond de la cuve, en particulier H<sub>2</sub>-H<sub>1</sub> est 15 compris de 1cm à 30cm, notamment environ 2cm et l'angle  $\alpha_2$  est compris de 90 à 180°C, en particulier de 115 à 135°, notamment de 115 à 125°, et la mèche passe en dessous de R<sub>2</sub>.

### Description des figures

- 20 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) avec une pièce d'embarrage, 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.

- 5 La figure 4 présente décrit un mode de réalisation à un seul rouleau de compression, avec une cuve (20) comprenant un pistolet de projection (84) de poudre (85) dans laquelle un seul rouleau de compression cylindrique est présent et montrant l'angle  $\alpha_1$ .

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

- 10 La figure 5 présente un mode de réalisation, sans être limité à celui-ci, à deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_1$  précédant  $R_2$ , avec une cuve (20) comprenant chacun un pistolet de projection (84) de poudre (85) et dans laquelle les deux rouleaux de compression 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  $H_1$ )  
15 sont présents et montrant l'angle  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

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 pistolet de projection (84) de poudre (85) dans laquelle les deux  
20 rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$  sont cylindriques, au même niveau l'un par rapport à l'autre et côte à côte et montrant l'angle  $\alpha_1$ , 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 chacun un pistolet de projection (84) de poudre (85) et dans laquelle  
25 les deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$  sont cylindriques, au même niveau l'un par rapport à l'autre et côte à côte et montrant l'angle  $\alpha_1$ , 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 chacun un pistolet de projection (84) de poudre (85) et dans laquelle  
30 deux rouleaux de compression cylindriques  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_1$  précédant  $R_2$ , à des niveaux différents sont présents et montrant l'angle  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  et la mèche passant sous le rouleau  $R_2$ .

La figure 9 présente un mode de réalisation avec une cuve (20) à deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_1$  précédant  $R_2$ , comprenant chacun un pistolet de

projection (84) de poudre (85) et un rouleau de compression  $R_3$  comprenant un pistolet de projection (84) de poudre (85) et montrant les angles  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ .

La figure 10 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une mèche de fibre de carbone ¼" Fibre carbone Toray, 12K T700S M0E imprégnée par une poudre de polyamide PA11/6T/10T de  $D_{50} = 100\mu\text{m}$  selon le procédé décrit dans WO 2015/121583 (après calandrage).

Le procédé selon WO 2015/121583 fait apparaître un manque d'homogénéité à plusieurs endroits de la mèche pré-imprégnée schématisés par les flèches blanches.

La figure 11 présente une photo prise au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe d'une mèche de fibre de carbone ¼" (fibre Toray 12K T700S M0E), imprégnée par une poudre de polyamide PA MPMDT/10T de  $D_{50} = 115\mu\text{m}$  selon le procédé de l'invention (tel que décrit dans l'exemple 2, après calandrage).

La figure 12 présente l'imprégnation de fibres de lin par du PA11 obtenue par voie fondue en tant qu'exemple comparatif avec le procédé de l'invention (l'exemple 2).

La figure 13 présente l'imprégnation de fibres de carbone Toray T700 S 24K 60E par du MPMDT/10T ( $D_{50} = 115\mu\text{m}$ ) obtenue par voie fondue en tant qu'exemple comparatif avec le procédé de l'invention (l'exemple 2).

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

**Exemple 1 (exemple comparatif):**

Une mèche de fibre de carbone de 12K, a été imprégnée avec du PA 11/6T/10T tel que décrit dans WO 2015/121583.

$D_{50} = 100\mu\text{m}$ .

**Résultats :**

Les résultats sont présentés en figure 10 et montrent un manque d'homogénéité à plusieurs endroits de la mèche pré-imprégnée schématisés par les flèches blanches.

**Exemple 2 : mode opératoire générale d'imprégnation d'un matériau fibreux par une poudre de polyamide en cuve avec un seul rouleau**

Le mode opératoire suivant a été effectué:

- Un rouleau de compression cylindrique dans la cuve ( $L = 500\text{ mm}$ ,  $l = 500\text{ mm}$ ,  $H = 600\text{ mm}$ ), diamètre 25 mm.

- Débit de projection 25-30g/min
- Angle  $\alpha_1$  de 25°
- Epanouissement environ 100 % (soit une largeur multipliée par 2) pour une mèche en fibre de carbone de carbone 1/4" Toray, 12K T700S M0E
- 5 - D50 =115  $\mu\text{m}$ .(D10=49 $\mu\text{m}$ , D90= 207 $\mu\text{m}$ ) pour la poudre de MPMDT/10T.
- bord de la cuve équipé d'un rouleau fixe.

Le matériau fibreux (mèche de fibre de carbone 1/4") pré-imprégné par un polyamide (MPMDT/10T) a été préparé selon ce mode opératoire et est présenté figure 11.

- 10 Cela démontre l'efficacité du procédé d'imprégnation par une poudre sèche en cuve avec un rouleau de compression et contrôle du débit de projection de la poudre.

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

- 15 a) Les données requises sont :

- La densité de la matrice thermoplastique
- La densité des fibres
- Le grammage du renfort :
  - masse linéique (g/m) par exemple pour une tape 1/4 de pouce (issu d'un seul rowing)
  - 20 • masse surfacique (g/m<sup>2</sup>) 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.

- 25 Les mesures à réaliser sont :

- La dimension des échantillons prélevés:
  - Longueur (si masse linéique connue).
  - Longueur et largeur (si masse surfacique connue).
- La densité expérimentale des échantillons prélevés :
  - 30 ○ Mesures de masse dans l'air et dans l'eau.

- La mesure du taux de fibres est déterminée selon ISO 1172 :1999 ou par analyse thermogravimétrique (ATG) telle que déterminé par exemple dans le document B. Benzler, Applikationslabor, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001. La mesure du taux de fibres de carbone peut être déterminée selon ISO 5 14127 :2008.

Détermination du taux de fibres massique théorique :

- a) Détermination du taux de fibres massique théorique :

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

- 10 Avec

$m_l$  la masse linéique de la tape,

$L$  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.

- b) Détermination de la densité théorique :

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

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

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

- c) Evaluation de la porosité :

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

## REVENDEICATIONS

- 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  
10 d'imprégnation, en particulier à cœur et 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 d'imprégnation étant effectuée par  
projection de ladite poudre par une (ou des) buse(s) ou un (ou des)  
pistolet(s) par voie sèche dans une cuve (20) sur ledit matériau fibreux et le  
15 contrôle du taux de ladite au moins une matrice polymère thermoplastique  
dans ledit matériau fibreux étant effectué par contrôle du débit de projection  
de ladite poudre par ladite ou lesdites buse(s) ou ledit (ou lesdits) pistolet(s)  
sur ledit matériau fibreux, à l'exclusion de tout procédé électrostatique en  
charge volontaire.
- 20
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite cuve (20)  
comprend au moins une pièce d'embarrage (82), 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 (82), et la projection de poudre est  
25 effectuée en entrée de ladite pièce d'embarrage (82).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, 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%.
- 30
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le débit  
de projection de ladite poudre par ladite ou lesdites buse(s) ou ledit (ou  
lesdits) pistolet(s) sur ledit matériau fibreux est compris de 10 g/min à 400  
g/min, en particulier de 20 à 150 g/min.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite étape d'imprégnation est effectuée avec épanouissement simultané de ladite mèche (81a) ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie de ladite cuve (20).
- 5
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit épanouissement de ladite mèche (81a) ou desdites mèches est effectué au moins au niveau de ladite au moins une pièce d'embarrage (82).
- 10
7. Procédé selon la revendication 2 ou 6, caractérisé en ce que ladite au moins une pièce d'embarrage (82) est un rouleau de compression de forme convexe, concave ou cylindrique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit au moins un rouleau de compression est de forme cylindrique et le pourcentage d'épanouissement de ladite mèche (81a) ou desdites mèches entre l'entrée et la sortie de ladite cuve (20) étant compris de 1% à 400%, préférentiellement entre 30% et 400% préférentiellement entre 30% et 150%, préférentiellement entre 50% et 150%.
- 15
- 20
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que un seul rouleau de compression est présent dans ladite cuve (20) et ladite imprégnation est effectuée au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche (81a) ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression et la tangente verticale audit rouleau de compression.
- 25
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'angle  $\alpha_1$  est compris de 0 à 89°, préférentiellement 5° à 85°, préférentiellement de 5° à 45°, préférentiellement de 5° à 30°.
- 30
11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que deux rouleaux de compression  $R_1$  et  $R_2$  sont présents dans ladite cuve (20) et ladite imprégnation est effectuée au niveau de l'angle  $\alpha_1$  formé par ladite mèche (81a) ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_1$  et

la tangente verticale audit rouleau de compression et/ou au niveau de l'angle  $\alpha_2$  formé par ladite mèche (81a) ou lesdites mèches entre l'entrée dudit rouleau de compression  $R_2$  et la tangente verticale audit rouleau de compression  $R_2$ , ledit rouleau de compression  $R_1$  (dans le sens de défilement du procédé) précédant ledit rouleau de compression  $R_2$  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 de compression  $R_1$  et  $R_2$  sont distants de 0,15 mm à la longueur équivalente à la dimension maximale de la cuve (20), préférentiellement distants de 10 mm à 50 mm et en ce que la différence de hauteur entre les deux rouleaux de compression  $R_1$  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 de compression, préférentiellement comprise de 0,15 mm à la hauteur correspondant à la hauteur maximale de la cuve (20) soustraite des diamètres des deux rouleaux de compression, plus préférentiellement à une différence de hauteur comprise entre 10 mm et 300 mm,  $R_2$  étant le rouleau de compression supérieur.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape de mise en forme de ladite mèche (81a) ou desdites mèches parallèles dudit matériau fibreux imprégné, par calandrage au moyen d'au moins une calandre (51, 52, 53) chauffante sous forme de ruban unique unidirectionnel ou d'une pluralité de rubans parallèles unidirectionnels avec, dans ce dernier cas, ladite calandre chauffante comportant une pluralité de gorges (73) 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 réglés par un système asservi.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape de calandrage est réalisée au moyen d'une pluralité de calendres (51, 52, 53)

chauffantes, montées en parallèle et/ou en série par rapport au sens de défilement des mèches (81a) de fibres.

- 5 15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que 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.
- 10 16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que ladite (ou lesdites) calandre(s) chauffante(s) 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
- 15 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 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que ladite ou lesdites étape(s) d'imprégnation est (sont) complétée(s) par une étape de recouvrement de ladite mèche (81a) unique ou de ladite pluralité de mèches parallèles après imprégnation par la poudre, ladite étape de recouvrement étant réalisée avant ladite étape de calandrage, par un polymère
- 25 thermoplastique fondu, pouvant être identique ou différent dudit polymère sous forme de poudre en cuve (20), ledit polymère fondu étant de préférence de même nature que ledit polymère sous forme de poudre en cuve (20), 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
- 30 mèches parallèles.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, 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.

5 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, 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.

10 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, 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 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 90-10% à 60-40% en particulier de 90-10% à 70-30% en poids.

25 21. Procédé selon la revendication 20, 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  $T_f \geq 150^\circ\text{C}$ .

30 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, 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 viscosité, 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.

23. Ruban unidirectionnel de matériau fibreux pré-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 1 à 22.

24. Ruban selon la revendication 23, 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 400 mm, de préférence comprise entre 5 et 50 mm et de manière encore plus préférée comprise entre 5 et 15mm.

25. Ruban selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide choisi parmi notamment un polyamide aliphatique tel que PA 11, PA 12, 11/1010 ou 12/1010 ou un polyamide semi-aromatique choisi parmi PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T et PA BACT/10T.

26. Utilisation du procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 22, 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.

27. Utilisation du ruban de matériau fibreux pré-imprégné, tel que défini selon la revendication 23 ou 24, dans la fabrication de pièces composites en trois dimensions.
- 5 28. Utilisation selon la revendication 27, 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
- 10 de stockage d'énergie, les panneaux solaires ; des panneaux de protection thermique ; des sports et loisirs, de la santé et du médical, de la balistique avec pièces pour arme ou missile, de la sécurité et de l'électronique.
- 15 29. Pièce composite en trois dimensions, caractérisée en ce qu'elle résulte de l'utilisation d'au moins un ruban unidirectionnel de matériau fibreux pré imprégné tel que défini selon la revendication 23 ou 24.

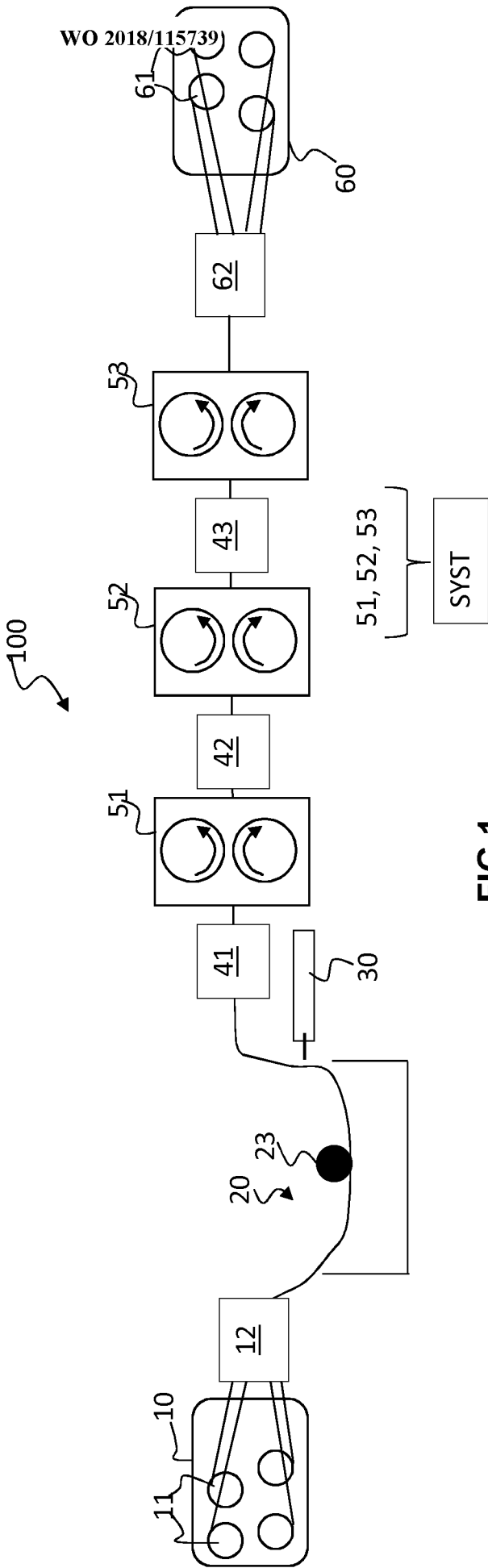


FIG.1

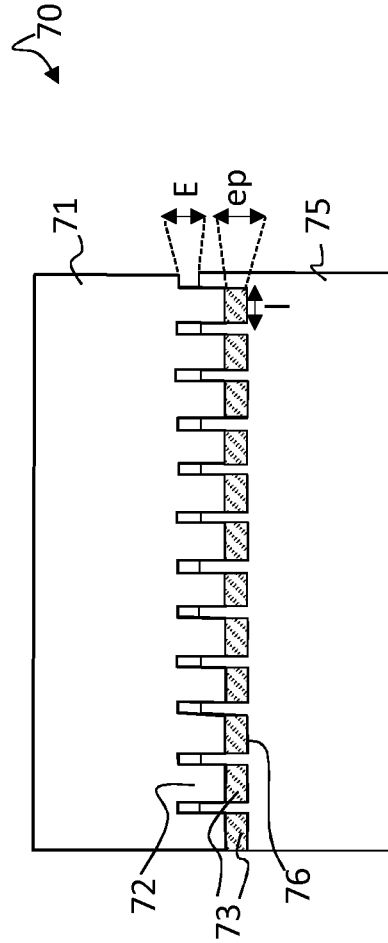


FIG.2

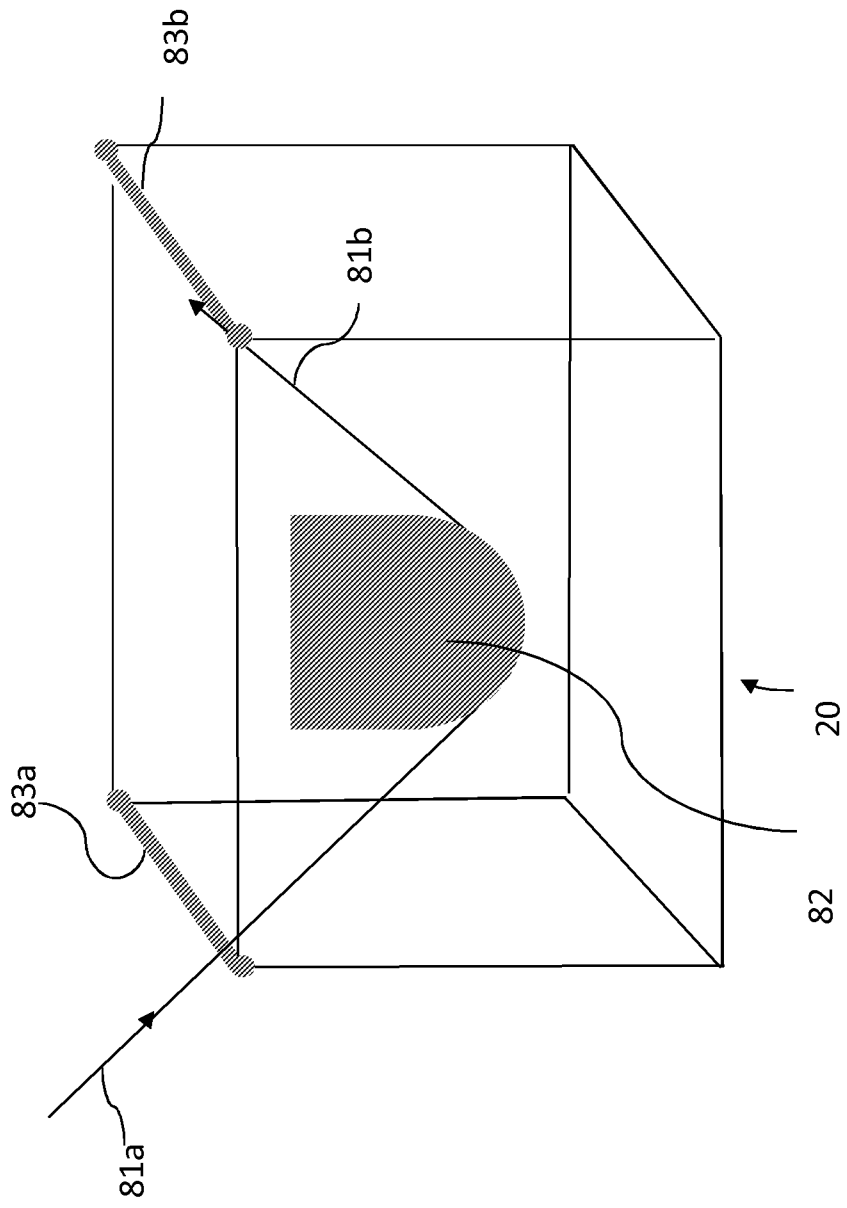


FIG.3

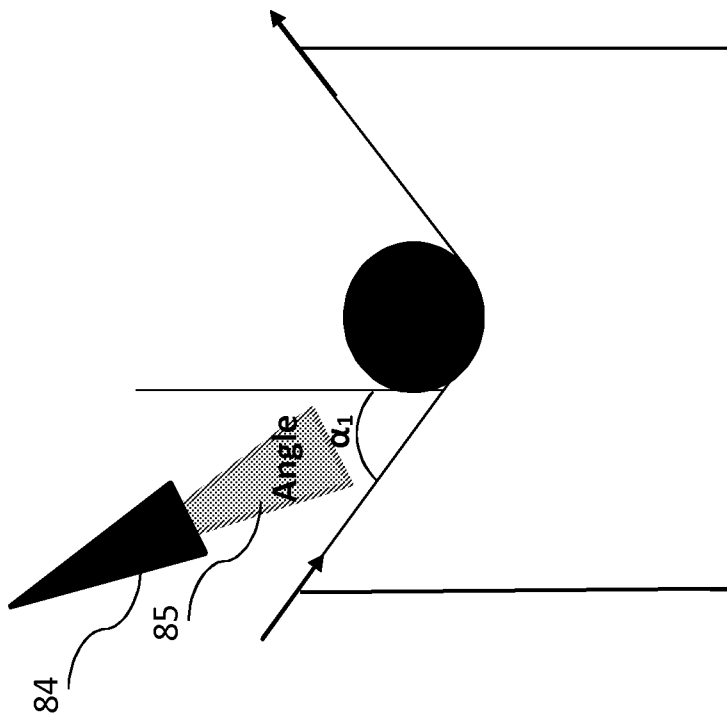


FIG.4

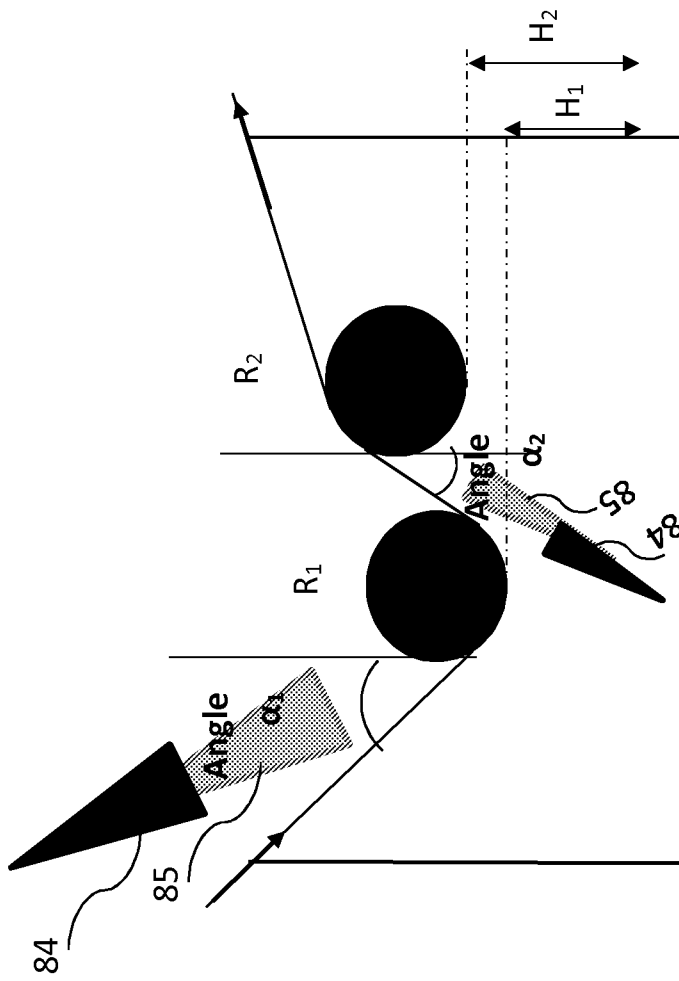


FIG.5

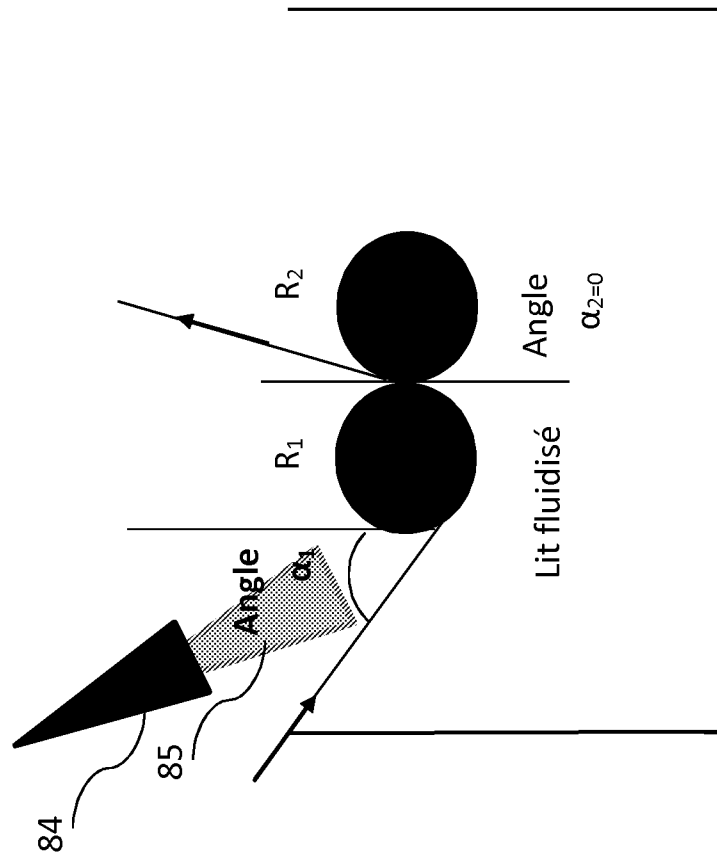


FIG.6

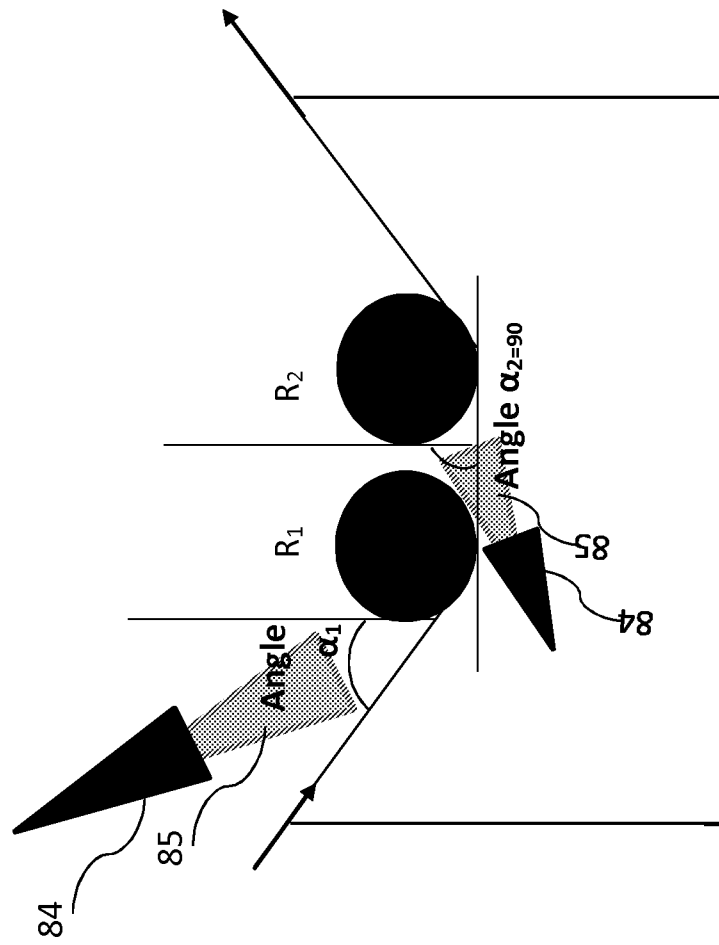


FIG.7

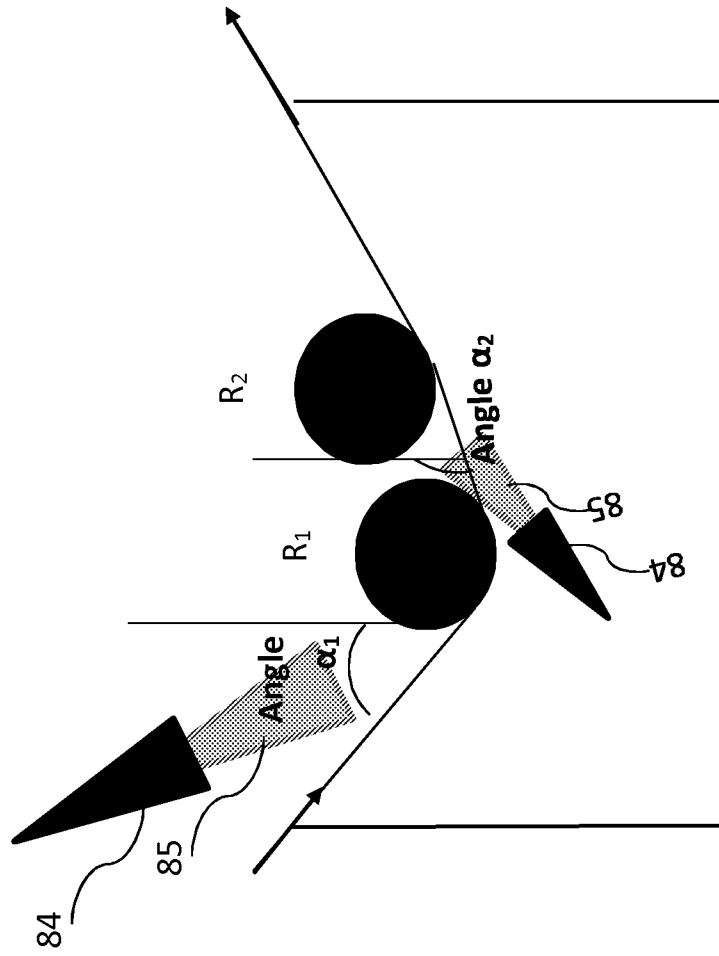


FIG.8

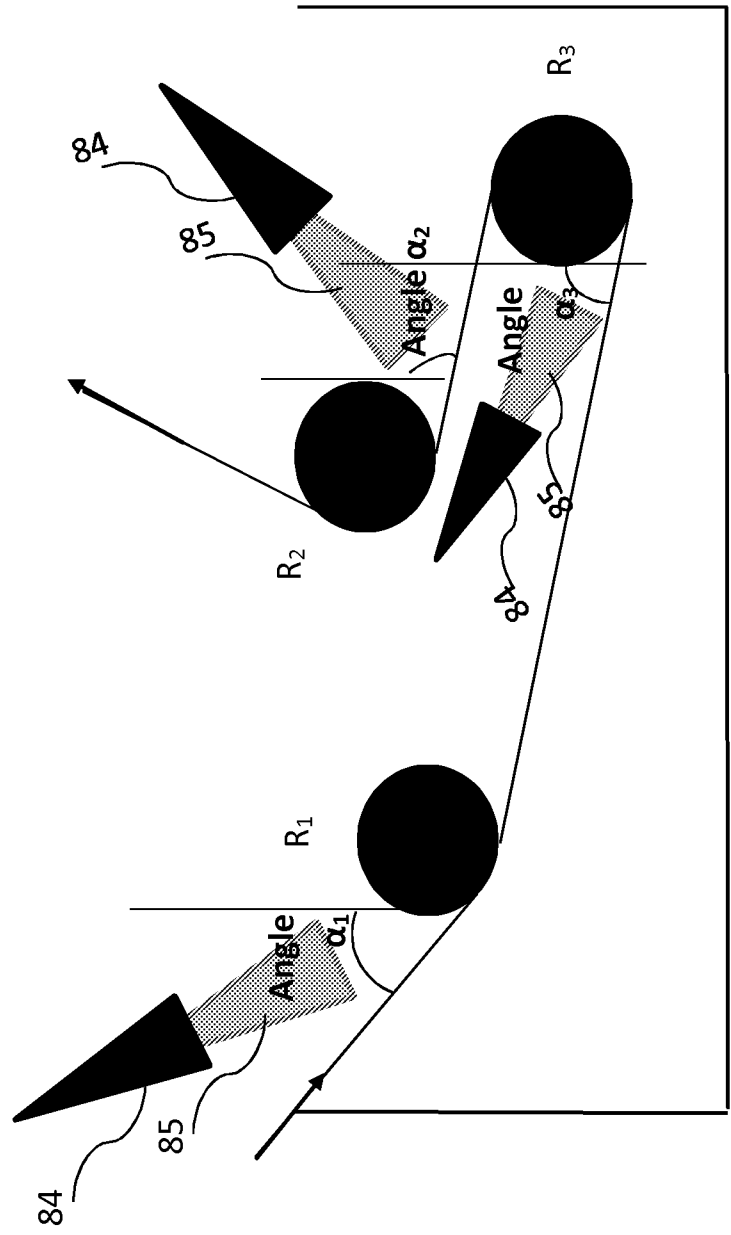


FIG.9

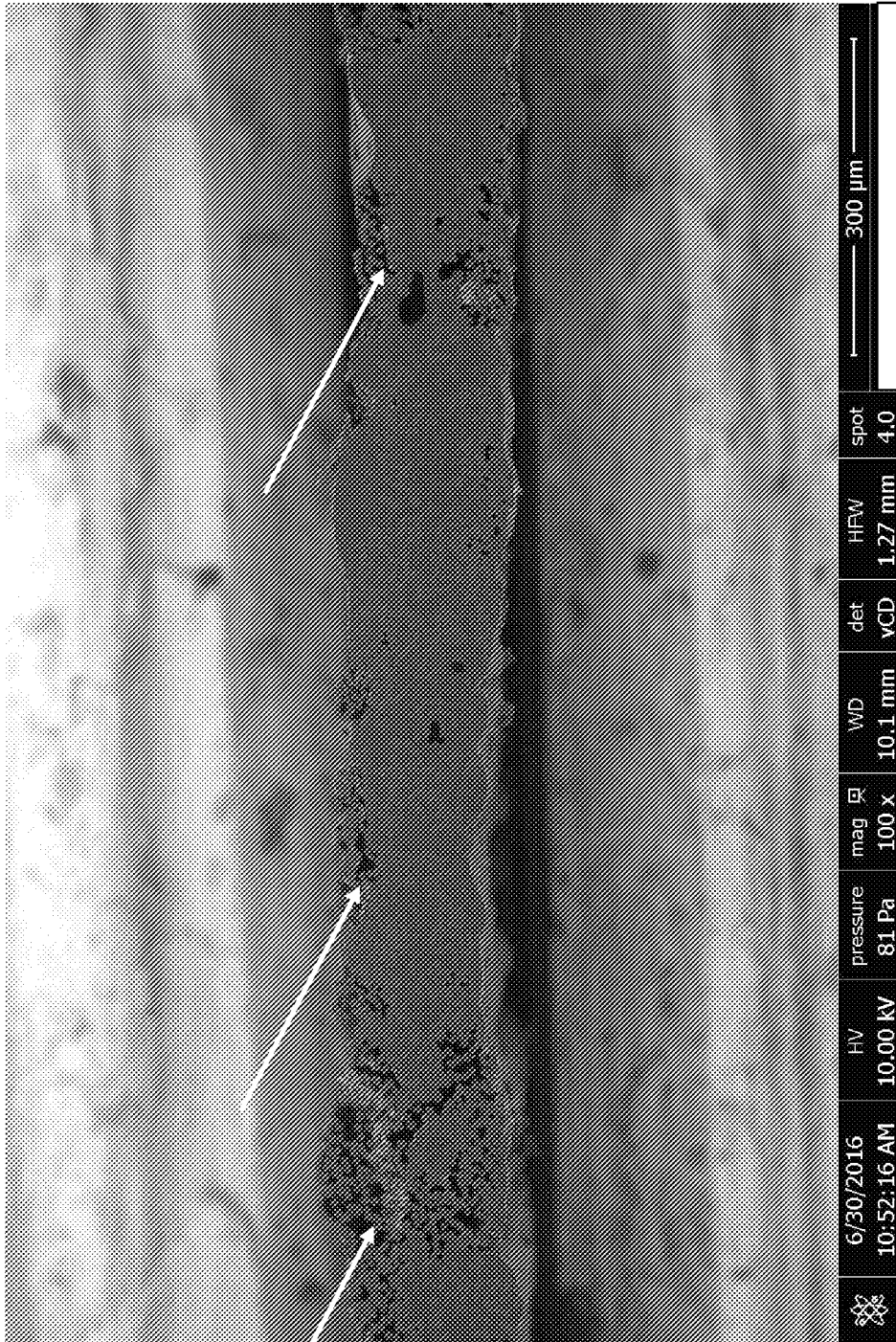


FIG.10

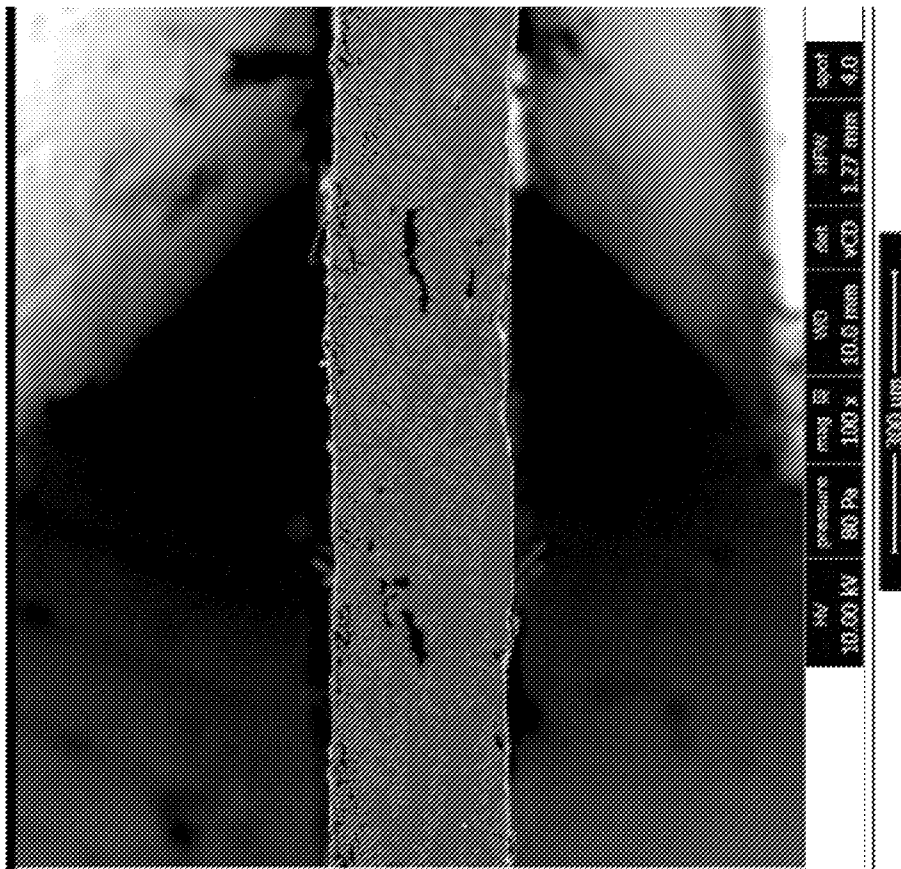


FIG.11

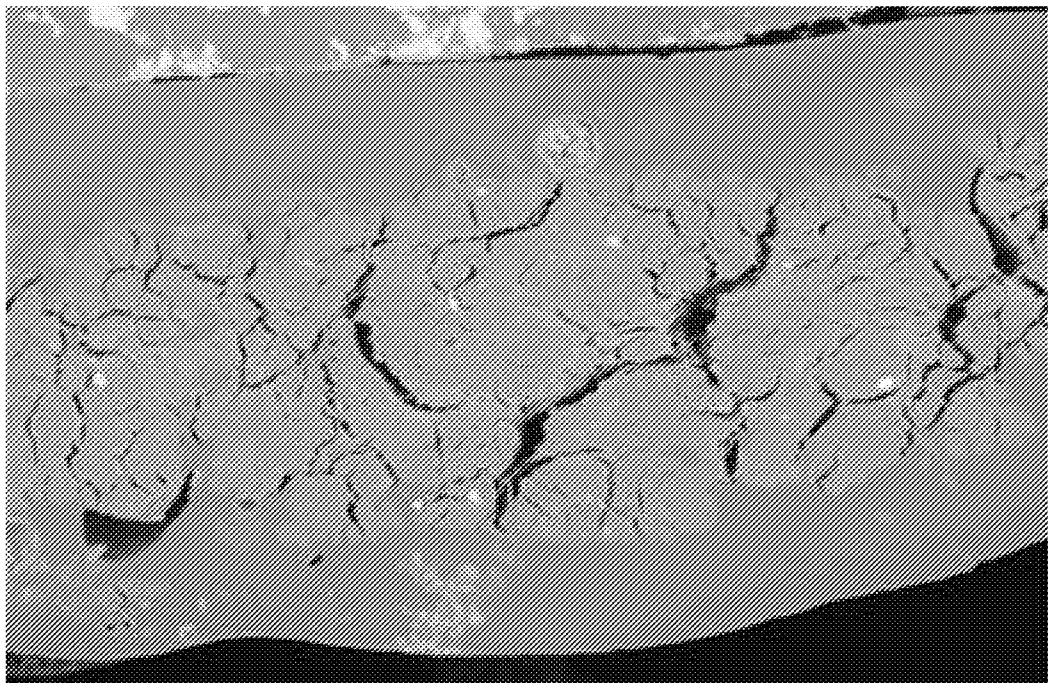


FIG.12

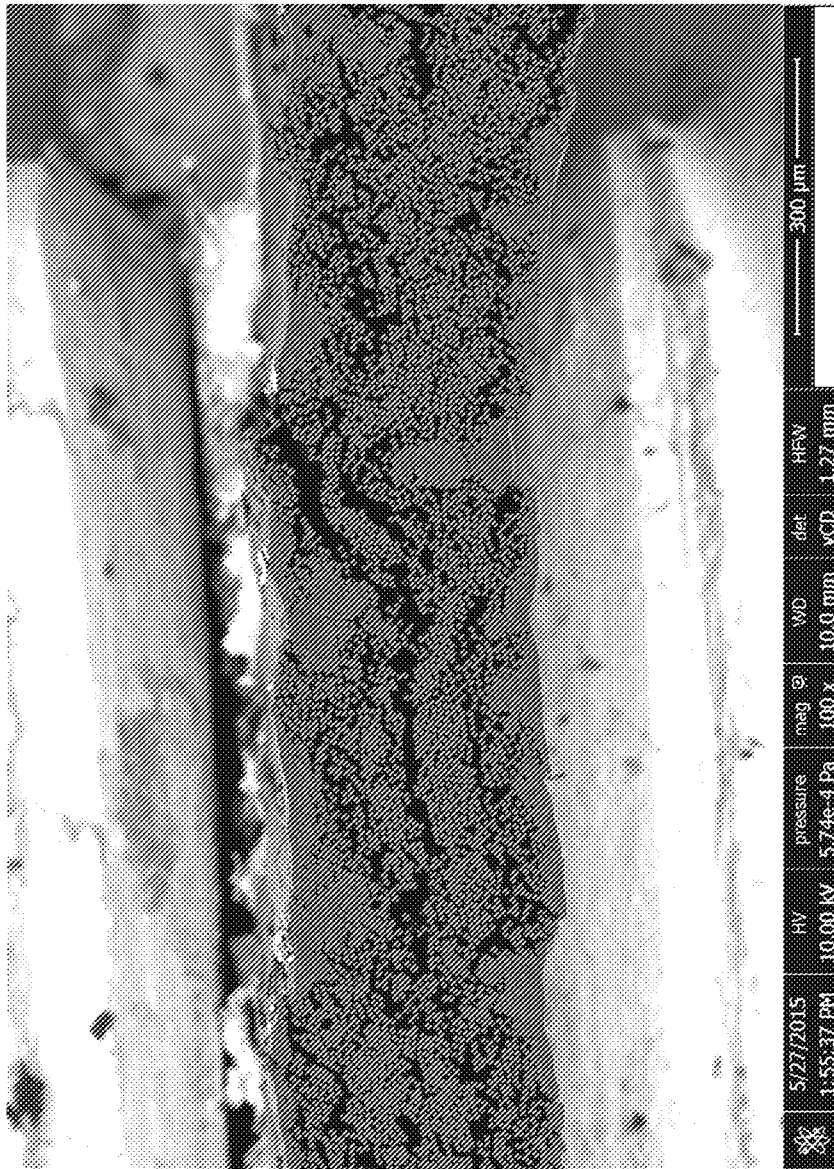


FIG.13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2017/053731

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B29B15/12  
 ADD. B29K101/12

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 B29K

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 2016/062896 A1 (PORCHER IND [FR]) 28 April 2016 (2016-04-28) cited in the application	23-29
A	page 2, line 17 - page 9, line 24 -----	1-22
X	FR 3 017 329 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 August 2015 (2015-08-14) paragraphs [0001], [0002], [0003], [0004], [0005], [0024], [0025] -----	23-29
A	US 5 370 911 A (THRONE JAMES L [US] ET AL) 6 December 1994 (1994-12-06) figure 2 column 3 - column 5 column 7 -----	1-22
	-/--	

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  9 April 2018	Date of mailing of the international search report  17/04/2018
---	--

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  Jouannon, Fabien
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2017/053731

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MILLER A ET AL: "IMPREGNATION TECHNIQUES FOR THERMOPLASTIC MATRIX COMPOSITES", POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES, RAPRA TECHNOLOGY, vol. 4, no. 7, 1 January 1996 (1996-01-01), pages 459-481, XP000658227, ISSN: 0967-3911 page 470  -----	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053731

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2016062896	A1	28-04-2016	CA 2965448 A1	28-04-2016
			CN 107107395 A	29-08-2017
			EP 3209473 A1	30-08-2017
			FR 3027546 A1	29-04-2016
			JP 2017533983 A	16-11-2017
			US 2017334094 A1	23-11-2017
			WO 2016062896 A1	28-04-2016
FR 3017329	A1	14-08-2015	CN 106163756 A	23-11-2016
			EP 3105025 A2	21-12-2016
			FR 3017329 A1	14-08-2015
			JP 2017507045 A	16-03-2017
			KR 20160110445 A	21-09-2016
			US 2017165875 A1	15-06-2017
			WO 2015121583 A2	20-08-2015
US 5370911	A	06-12-1994	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053731

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B29B15/12 ADD. B29K101/12				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B29B B29K				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2016/062896 A1 (PORCHER IND [FR]) 28 avril 2016 (2016-04-28) cité dans la demande	23-29		
A	page 2, ligne 17 - page 9, ligne 24 -----	1-22		
X	FR 3 017 329 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 août 2015 (2015-08-14) alinéas [0001], [0002], [0003], [0004], [0005], [0024], [0025] -----	23-29		
A	US 5 370 911 A (THRONE JAMES L [US] ET AL) 6 décembre 1994 (1994-12-06) figure 2 colonne 3 - colonne 5 colonne 7 -----	1-22		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"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  <p style="text-align: center;">9 avril 2018</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <p style="text-align: center;">17/04/2018</p>			
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  <p style="text-align: center;">Jouannon, Fabien</p>			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MILLER A ET AL: "IMPREGNATION TECHNIQUES FOR THERMOPLASTIC MATRIX COMPOSITES", POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES, RAPRA TECHNOLOGY, vol. 4, no. 7, 1 janvier 1996 (1996-01-01), pages 459-481, XP000658227, ISSN: 0967-3911 page 470</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053731

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016062896	A1	28-04-2016	CA 2965448	A1 28-04-2016
			CN 107107395	A 29-08-2017
			EP 3209473	A1 30-08-2017
			FR 3027546	A1 29-04-2016
			JP 2017533983	A 16-11-2017
			US 2017334094	A1 23-11-2017
			WO 2016062896	A1 28-04-2016
			-----	
FR 3017329	A1	14-08-2015	CN 106163756	A 23-11-2016
			EP 3105025	A2 21-12-2016
			FR 3017329	A1 14-08-2015
			JP 2017507045	A 16-03-2017
			KR 20160110445	A 21-09-2016
			US 2017165875	A1 15-06-2017
			WO 2015121583	A2 20-08-2015
-----				
US 5370911	A	06-12-1994	AUCUN	
-----				