

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-512439

(P2022-512439A)

(43)公表日 令和4年2月3日(2022.2.3)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 2 9 B 15/14 (2006.01)	B 2 9 B 15/14	4 F 0 7 2
B 2 9 K 105/10 (2006.01)	B 2 9 K 105:10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全62頁)

(21)出願番号	特願2021-533848(P2021-533848)	(71)出願人	505005522
(86)(22)出願日	令和1年12月16日(2019.12.16)		アルケマ フランス
(85)翻訳文提出日	令和3年8月12日(2021.8.12)		フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/085280		、デスティエンヌ、ドルブ、4 2 0
(87)国際公開番号	WO2020/126995	(74)代理人	110002077
(87)国際公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)		園田・小林特許業務法人
(31)優先権主張番号	18306719.8	(72)発明者	オックステッテル, ジル
(32)優先日	平成30年12月18日(2018.12.18)		フランス国 9 2 7 0 5 コロンブ セデ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		ックス, リュ デスティエンヌ ドルブ
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	4 2 0, コロンブ (アルケマ フラン ス) - シエージュ
			サヴァール, ティボー
			フランス国 6 4 1 7 0 ラック, ビー
			ビー 3 4, アールディー 8 1 7, ラ
			ック ジーアールエル (アルケマ) - 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリマーが含浸した繊維材料を製造する方法

(57)【要約】

一方向性テープから製造された連続繊維材料および熱可塑性ポリマーマトリックスを製造する方法であって、材料のローピングをマトリックスに予備含浸させる工程およびマトリックスを溶融する工程を含み、溶融工程は、熱伝導性テンション装置および加熱システムによって行われ、テンション装置は、半結晶性熱可塑性のポリマーでは $T_c - 30 \sim T_f + 50$ 、非晶質ポリマーでは、 $T_g + 50 \sim T_g + 250$ の温度でサーモスタットで制御され、ローピングは、加熱システム中のテンション装置の表面にわたって走行し、材料中の多孔率が10%未満である方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続繊維で作られた繊維材料および少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーマトリックスを含む含浸繊維材料を製造する方法であって、前記含浸繊維材料が単一の一方向性リボンまたは複数の一方向性平行リボンとして製造されることを特徴とし、前記方法が、ロービングまたは幾つかの平行ロービングの形態である前記繊維材料に前記熱可塑性ポリマーを予備含浸させる工程、および予備含浸後の前記熱可塑性ポリマーを溶融することまたは溶融状態に維持することを可能にする熱可塑性ポリマーマトリックスを加熱する少なくとも 1 つの工程を含むことを特徴とし、

少なくとも 1 つの加熱工程が、少なくとも 1 つの熱伝導性支持部品 (E)、および加熱カレンダを除く少なくとも 1 つの加熱システムによって行われ、

前記少なくとも 1 つの支持部品 (E) が、熱可塑性半結晶性ポリマーでは前記ポリマーの $T_c - 30 \sim T_m + 50$ 、好ましくは $T_c \sim T_m$ 、非晶性ポリマーでは前記ポリマーの $T_g + 50 \sim T_g + 250$ 、好ましくは $T_g + 100 \sim T_g + 200$ の温度で温度制御され、

前記ロービングまたは複数のロービングが前記少なくとも 1 つの支持部品 (E) の表面の全部または一部と接触し、加熱システムのレベルに存在する少なくとも 1 つの支持部品 (E) の表面上を部分的または全体的に通過し、

前記予備含浸繊維材料の多孔性レベルが 10% 未満、特に 5% 未満、特に 2% 未満である、方法。

10

20

【請求項 2】

前記温度制御された支持部品 (E) が、特に、支持体の表面での接線速度がロービングの速度の 2 倍より小さくまたは前記ロービングの速度の 2 倍より大きくなるように回転が制御されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記予備含浸繊維材料が可撓性ではないことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

予備含浸が、特に高速の、流動床、ガンを使用するスプレーおよび溶融経路から選ばれる系を用いて行われ、特に予備含浸が流動床で行われることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 5】

1 以上の支持体 (E') が前記系の上流に存在することを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

予備含浸工程および加熱工程は、予備含浸工程の直後に前記加熱工程を行うことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの加熱システムが赤外線ランプ、UV ランプおよび対流加熱から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの支持部品 (E) が、凸状、凹面状または円筒状の形状、好ましくは円筒状の、圧縮ローラー R'1 であることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの支持部品 (E) が 1 ~ 15 個の円筒状圧縮ローラー (R'1 ~ R'15)、好ましくは 3 ~ 15 個の圧縮ローラー (R'3 ~ R'15)、特に 6 ~ 10 個の圧縮ローラー (R'6 ~ R'10) からなることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ロービングが第 1 の圧縮ローラー R'1 および前記ローラー R'1 の水平接線と 0 . 1

50

～ 89°、特に 5～75°、特に 10～45°の角度 θ_1 を形成し、前記ローピングが前記第 1 の圧縮ローラーと接触して拡がることを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

第 2 のローラー R₂ が前記第 1 の圧縮ローラー R₁ の後に存在し、前記ローピングが前記第 2 の圧縮ローラー R₂ および前記ローラー R₂ の水平接線と 0～180°、特に 5～75°、特に 10～45°の角度 θ_2 を形成し、前記ローピングが前記第 2 の圧縮ローラーと接触して拡がることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

少なくとも 1 つの第 3 のローラー R₃ が前記第 2 のローラー R₂ の後に存在し、前記ローピングが前記第 3 の圧縮ローラー R₃ および前記圧縮ローラー R₃ の水平接線と 0～180°、特に 5～75°、特に 10～45°の角度 θ_3 を形成し、前記ローピングが前記第 3 の圧縮ローラー R₃ と接触して拡がることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 13】

6～10 個のローラーが同一レベルで存在することを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

最後の圧縮ローラー R_i の出口での拡大割合が第 1 の圧縮ローラー R₁ の入口での前記ローピングの拡大割合と比較して約 0～300%、特に 0～50%であることを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 15】

前記熱可塑性ポリマーが非反応性の熱可塑性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記熱可塑性ポリマーが反応性のプレポリマーであり、この反応性のプレポリマーがそれ自体と、または別のプレポリマーと前記プレポリマーが担う鎖末端に基づいて、またはそうでなければ鎖延長剤と反応することが可能であり、前記反応性ポリマーが場合により加熱工程中に重合することを特徴とする、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーがポリアリールエーテルケトン (PAEK)、特にポリエーテルエーテルケトン (PEEK)；ポリアリールエーテルケトンケトン (PAEEKK)、特にポリエーテルケトンケトン (PEKK)；芳香族ポリエーテルイミド (PEI)；ポリアリールスルホン、特にポリフェニレンスルホン (PPSU)；ポリアリールスルフィド、特にポリフェニレンスルフィド (PPS)；ポリアミド (PA)、特に場合により尿素単位により修飾されていてもよい半芳香族ポリアミド (ポリフタルアミド)；PEBA、ポリアクリレート、特にポリメチルメタクリレート (PMMA)；ポリオレフィン、特にポリプロピレン、ポリ乳酸 (PLA)、ポリビニルアルコール (PVA)、およびフッ素化ポリマー、特にポリフッ化ビニリデン (PVDF) またはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) またはポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)；なら

30

40

【請求項 18】

前記少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーが、T_g 80、特に 100、特に 120、特に 140 のようなガラス転移温度を有するポリマー、または熔融温度 T_m 150 の半結晶性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーがポリアミド、特に脂肪族ポリアミド、脂環式ポ

50

リアミドおよび半芳香族ポリアミド（ポリフタルアミド）、P V D F、P E E K、P E K K、P E I、およびP E K KとP E Iの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記含浸繊維材料の繊維レベルが 4 5 ~ 6 5 体積%、好ましくは 5 0 ~ 6 0 体積%、特に 5 4 ~ 6 0 %であることを特徴とする、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記予備含浸繊維材料の多孔性レベルが 1 0 %未満、特に 5 %未満、特に 2 %未満であることを特徴とする、請求項 1 から 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 2】

少なくとも 1 つの加熱カレンダーを用いて単一の一方向性リボンまたは複数の平行な一方向性リボンの形態に、後者の場合前記加熱カレンダーが前記リボンの数ならびに閉ループ制御系により調節される前記カレンダーのローラー間の圧力および/または分離に従って複数のカレンダー加工溝（7 3）、好ましくは 2 0 0 以下のカレンダー加工溝を含む、カレンダー加工することによって前記含浸繊維材料の前記ロービングまたは前記平行ロービングを成形する工程も含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 3】

カレンダー工程が、繊維ロービングの通過方向に対して並列および/または直列に装備された複数の加熱カレンダーを使用して行われることを特徴とする、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記加熱カレンダーが、前記熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物中の炭素をベースとする充填材の存在と組み合わせた、一体化された誘導またはマイクロ波加熱システム、好ましくはマイクロ波加熱システムを含むことを特徴とする、請求項 2 2 または 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

ベルトプレスが加熱システムとカレンダーとの間に存在することを特徴とする、請求項 1 から 2 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 6】

加熱ダイが加熱システムとカレンダーとの間に存在することを特徴とする、請求項 1 から 2 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 7】

ベルトプレスが加熱システムとカレンダーとの間に存在し、加熱ダイがベルトプレスとカレンダーとの間に存在することを特徴とする、請求項 1 から 2 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記予備含浸および含浸工程が、粉末による含浸後の前記単一のロービングまたは前記複数の平行ロービングを、前記予備含浸ポリマーと同じでも異なってもよい溶融した熱可塑性ポリマーで被覆する工程によって補完され、前記被覆工程が前記カレンダー工程の前に行われ、前記溶融ポリマーが好ましくは前記予備含浸ポリマーと同じ種類であり、好ましくは前記被覆が前記単一のロービングまたは前記複数の平行ロービングに対してクロスヘッドダイ押出により行われることを特徴とする、請求項 1 から 2 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記熱可塑性ポリマーがさらに炭素をベースとする充填材、特にカーボンブラックまたはカーボンナノ充填材、好ましくは炭素をベースとするナノ充填材、特にグラフェンおよび/またはカーボンナノチューブおよび/またはカーボンナノフィブリルまたはこれらの混合物から選択されるものを含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 8 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 30】

前記繊維材料が炭素、ガラス、炭化ケイ素、玄武岩、シリカ繊維、天然繊維、特に亜麻またはヘンプ、リグニン、竹、サイザル麻、絹、またはセルロース、特にビスコース繊維、または前記ポリマーもしくは前記ポリマー混合物が非晶質であるときはその T_g より高いかまたは前記ポリマーもしくは前記ポリマー混合物が半結晶性であるときはその T_m より高いガラス転移温度 T_g を有する非晶質の熱可塑性繊維、または前記ポリマーもしくは前記ポリマー混合物が非晶質であるときはその T_g より高いかまたは前記ポリマーもしくは前記ポリマー混合物が半結晶性であるときはその T_m より高い熔融温度 T_m を有する半結晶性の熱可塑性繊維、または前記繊維の 2 種以上の混合物、好ましくは炭素、ガラスまたは炭化ケイ素繊維の混合物、特に炭素繊維から選択される連続繊維を含むことを特徴とする、請求項 1 から 29 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 31】

請求項 1 から 30 のいずれか一項に記載の方法により得られることを特徴とする、予備含浸繊維材料の一方方向性リボン、特にスプールに巻き付けられたリボン。

【請求項 32】

スリッティングの必要なく、三次元の工作物の製造においてロボット応用に適した幅 (l) および厚さ (e p) を有し、好ましくは少なくとも 5 mm ~ 400 mm 以下、好ましくは 5 ~ 50 mm、さらにより好ましくは 5 ~ 15 mm の幅 (l) を有することを特徴とする、請求項 31 に記載のリボン。

20

【請求項 33】

熱可塑性ポリマーが PA6、PA11、PA12、PA66、PA46、PA610、PA612、PA1010、PA1012、PA11/1010 または PA12/1010 から選択される脂肪族ポリアミドまたは半芳香族ポリアミド、例えば PA MXD6 および PA MXD10 であるか、または PA6/6T、PA6I/6T、PA66/6T、PA11/10T、PA11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T および PA BACT/10T/6T、PA BACT/10T/11、PA BACT/6T/11、PVDF、PEEK、PEKK および PEI またはこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 31 または 32 に記載のリボン。

30

【請求項 34】

請求項 1 から 30 のいずれか一項に記載の方法の、ロボットを用いた較正リボンの自動化敷設による三次元複合部品の製造に適した前記リボンの製造のための使用。

【請求項 35】

三次元複合部品の製造における、請求項 31 から 33 のいずれか一項に記載の予備含浸繊維材料のリボンの使用。

【請求項 36】

前記複合部品の前記製造が輸送、特に自動車、石油ガス、特に海洋、ガス貯蔵、航空、船舶、鉄道；再生可能エネルギー、特に風力エネルギー、水力タービン、エネルギー蓄積装置、ソーラーパネル；断熱パネル；スポーツおよびレジャー、保健医療および電子工学の分野に関連することを特徴とする、請求項 34 または 35 に記載の使用。

40

【請求項 37】

請求項 31 から 33 のいずれか一項に記載の予備含浸繊維材料の少なくとも 1 つの一方方向性リボンの使用に由来することを特徴とする三次元複合部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性ポリマーが含浸した繊維材料を製造する方法に関する。

【0002】

より詳細には、本発明は、含浸繊維材料の製造のために熱可塑性ポリマーを繊維材料に予備含浸させる工程、および熱可塑性マトリックスを加熱して、三次元複合部品の製造する

50

のに直接使用できる、低減され制御された多孔性、較正された寸法の、特にコアに均一に含浸した繊維材料のリボンを得る工程を含む、含浸繊維材料を製造する方法に関する。

【0003】

本発明において、「繊維材料」とは強化用繊維の集合体を指す。成形される前にはローピングの形態をとる。成形された後は、リボン（またはテープ）、ストリップまたは層の形態である。強化用繊維が連続であると、その集合体は一方向強化材またはファブリックもしくは不織布（NCF）を構成する。繊維が短いと、その集合体はフェルトまたは繊維マットを構成する。

【0004】

本明細書中、用語「ストリップ」は、400mm以上の幅を有する繊維材料の細片を指して使用される。用語「リボン」は、400mm以下の較正された幅を有する細片を指して使用される。

10

【0005】

かかる含浸繊維材料は、特に、三次元構造を有し、かつ良好な機械的および熱的性質を有する機械的部品を製造するための軽い複合材料を生産するのに適している。繊維が炭素から構成されているかまたは樹脂が適切な添加剤で充填されていると、これらの繊維材料は静電荷を放電することができる。難燃性の樹脂または難燃性でない樹脂中に難燃性添加剤を使用すると、含浸繊維材料は火に耐えることが可能になり、したがって特に機械、航空、船舶、自動車、石油ガス、特に海洋、ガス貯蔵、エネルギー、保健医療、スポーツおよびレクリエーション、ならびに電子工学分野における部品の製造と適合する特性を有する。

20

【0006】

かかる含浸繊維材料は複合材料とも呼ばれ、強化用繊維から構成される繊維材料、および繊維に含浸したポリマーから構成されるマトリックスを含む。このマトリックスの第1の役割は、強化用繊維をコンパクトな形状に保ち、最終の生成物に所望の形状を付与することである。また、このマトリックスは繊維間の電荷移動を確実にし、したがって複合材の機械的強度を調整する。かかるマトリックスはまた、摩耗および浸食性環境から強化用繊維を保護し、表面外観を制御し、繊維間の電荷を消散させる役目も果たす。このマトリックスの役割は、特に疲労およびクリープに関して、複合材料の長期の保持にとって重要である。

30

【背景技術】

【0007】

含浸繊維材料から製造される三次元複合部品の良好な質は特に強化用繊維に熱可塑性ポリマーを含浸させる方法の熟達度に関連する。

【0008】

本明細書中、用語「ストリップ」は、400mm以上の幅を有する繊維材料の細片を指して使用される。用語「リボン」は、400mm以下の較正された幅を有する細片を指して使用される。

【0009】

用語「ローピング」は、繊維状の材料を指して使用される。

40

【0010】

今日まで、熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーによる含浸によって強化された繊維材料のストリップの製造は、特にポリマーの種類、最終の複合材料の所望の型およびその応用分野に依存する幾つかの方法を用いて行われており、これらの方法の幾つかは含浸工程とその後の含浸繊維材料の熱間圧延の工程または乾燥工程、場合によりその後の熱可塑性ポリマーの溶融の工程によって構成されている。

【0011】

それ故、例えば特許WO2012/066241A2に記載されているように、エポキシ樹脂のような熱硬化性ポリマーによる強化用繊維に含浸させるには、湿式含浸技術または*in situ*で重合する液体前駆体もしくは極めて低粘度の前駆体を用いる技術が使用

50

されることが多い。これらの技術は、一般に、熱可塑性ポリマーには液体前駆体がめったにないので、熱可塑性ポリマーによる含浸に直接適用することができない。

【0012】

溶融ポリマーのクロスヘッドダイ押出による含浸方法は低粘度熱可塑性ポリマーの使用にのみ適している。熱可塑性ポリマー、特にガラス転移温度が高いものは、溶融状態で粘度が高過ぎて繊維の十分な含浸ができず、良好な品質の半製品または最終製品が得られない。

【0013】

出願US2014/0005331A1にはポリマー樹脂を含浸させた繊維を製造する方法が記載されており、得られるストリップは非対称であり、すなわち、ポリマーに富む1つの面と繊維に富む反対側の面を有する。

10

【0014】

本方法は、大部分の含浸をその面の一方にのみ可能にする装置を用いて溶融経路により行われる。

【0015】

もう1つ別の公知の予備含浸方法は、ポリマー粉末の水性分散液またはポリマー粒子の水性分散液または水性ポリマー乳濁液もしくは懸濁液中の繊維の連続通過である。例えば文書EP0324680を参照することができる。この方法では、マイクロメートル級粉末の分散液を使用する(約20 μ m)。水溶液中でクエンチした後、繊維にポリマー粉末を含浸させる。方法は次に、含浸させた繊維を第1の炉に通して、クエンチの間に吸収した水を蒸発させることからなる乾燥工程を含む。次に、ポリマーを溶融させて、接着し、分布し、繊維を覆うように、含浸させ乾燥した繊維を高温の第2の加熱ゾーンに通すことからなる熱処理工程が必要である。

20

【0016】

この方法の主要な欠点は、時には不完全であり、被覆が表面のみで起こる、付着の均一性である。また、使用する粉末の粒度は通常細かく(通例体積で20 μ mのD50)、このため含浸リボンまたは層の最終価格が上昇する。

【0017】

その上、この方法の乾燥工程は水の蒸発により含浸繊維中に多孔性を生じさせる。

【0018】

含浸繊維材料は次に、例えばリボンの形態に成形しなければならない。

30

【0019】

WO2018/115739は、複合部品の製造において10%未満の多孔性レベルを有する予備含浸繊維材料のリボンおよびその使用を記載している。

【0020】

EP3418019もまた、複合部品の製造において10%未満の多孔性レベルを有する予備含浸繊維材料のリボンおよびその使用を記載している。

【0021】

熱可塑性ポリマーが溶解しているベンゾフェノンのような有機溶媒を含有する浴中の繊維の連続通過により一方向繊維に含浸させる方法を用いて得られた繊維材料のストリップが上市されている。例えばImperial Chemical Industriesによる文書US4,541,884を参照することができる。有機溶媒の存在により、特に、ポリマーの粘度を適応させ繊維の良好な被覆を確保することが可能になる。このように含浸させた繊維は次に成形し、例えばいろいろな幅のストリップに切断した後、プレスの下に配置し、次いでポリマーの溶融温度より高い温度に加熱して、材料の凝集、特に繊維上へのポリマーの付着を確実にすることができる。この含浸および成形方法によって、高い機械的強度を有する構造の部品を生産することが可能になる。

40

【0022】

この技術の欠点の1つは、これらの材料を得るために必要な加熱温度にある。ポリマーの溶融温度は特にそれらの化学的性質に依存する。ポリアミド6のようなポリマーでは比較

50

的高く、または例えばポリフェニレンスルフィド（PPS）、HTポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）もしくはポリエーテルケトンケトン（PEKK）のようなポリマーではなおさらに極めて高い可能性がある。したがって、加熱温度は250を超え、なおさらには350を超える温度、ベンゾフェノンの場合それぞれ305および150である溶媒の沸騰温度および引火点よりずっと高い温度に上昇する可能性がある。この場合、溶媒は急速に消失し、繊維内に激しい多孔性を引き起こし、したがって複合材料内に欠陥を出現させる。したがって、方法は再現するのが困難であり、火災の危険を被り、オペレーターを危険にさらす。最後に、環境上の理由、ならびにオペレーターの健康および安全性の理由から有機溶媒の使用は避けるべきである。

【0023】

10

Atocchemとフランス国の共願で出願された文書EP0,406,067、ならびに文書EP0,201,367には流動床でのポリマー粉末含浸技術が記載されている。繊維は閉鎖された流動槽を貫通するが、そこでEP0,406,067に関しては場合によりリブ付きのローラーまたはシリンダーを用いて互いに分離させられることがあり、繊維はこれらのローラーまたはシリンダーとの摩擦により静電的に帯電する。この静電荷により、ポリマー粉末は繊維の表面に付着することが可能になり、こうして繊維に含浸することができる。

【0024】

国際出願WO2016/062896は、ロービングを接地し、スプレーガンまたは粉末化ノズルの先端とロービングとの間に電位差を印加することにより、意図的な電荷を用いた静電気的方法によるロービング粉末化を記載している。

20

【0025】

文書WO2008/135663には、第3の変形として、繊維と共に含浸させたりボンの生産が記載されている。この文書では、繊維リボンは、含浸工程前に、支持体によって互いに保持された繊維により形成されたりボンの形態で既に予め形成されている。このように形成されたりボンは予め静電気で帯電しており、懸濁液中の微細なポリマー粒子の流動床を含有するエンクロージャーに圧縮空気中で沈めて、ポリマー被覆層でリボンを被覆する。かかる文書では、1以上の繊維ロービングの同時の含浸を行ったり、またはリボンの形態の含浸ロービングの連続成形を行ったりすることはできない。

【0026】

30

文書EP2586585も、繊維をポリマー粒子の流動床に通すことにより繊維に含浸させる原理を記載している。一方、1以上の一方向性平行リボンの形態でそのように含浸させた1以上のロービングの連続成形については記載していない。

【0027】

出願US2002/1097397はポリマー粉末を混合することにより繊維に含浸させる方法を記載しており、前記混合はコンパウンディングすることなく流動床で直接行われる。

【0028】

国際出願WO2015/121583には、流動床内で繊維材料の含浸により含浸させた後、前記ロービングを熱間圧延し、前記ロービングを前記材料と平行に成形させる、繊維材料の製造方法が記載されている。

40

【0029】

熱間圧延は含浸装置の下流で行われ、ポリマーの分布を均質化し、繊維に含浸させることが可能になるが、均一に含浸させたりボンを得ることは可能にならない。得られた多孔性は定量化されていない。

【0030】

文書EP0335186には、カレンダーまたはプレスを使用して、電磁放射線を遮蔽する成形体を製造するのに使用される含浸金属繊維を含む複合材を圧縮する可能性が記載されている。1以上の繊維ロービングに含浸させ、含浸後熱を伝導する支持部品および少なくとも1つの加熱システムを用いて加熱することにより1以上の一方向性平行リボンの形

50

態で連続的に成形することは記載されていない。

【0031】

文書DE1629830には、以下の工程を含む、合成熱可塑性材料製のファブリックにより強化された多数のストランドによりヤーンに含浸させる方法が記載されている。

ヤーンを熱可塑性合成材料の液体相に通す

スクレーパーノズルを通過させる

ゲル化に必要な温度に加熱されたチャンネルを通すかまたは乾燥し、ヤーンにより駆動された合成材料を可塑化する

加熱チャンネルを出た後加熱されたシリンダーを通して導き、ローピングを圧延する。

【0032】

文書EP2,725,055には、以下の工程を含む、PEEKによる繊維状強化材の含浸方法が記載されている。

繊維状強化材を連続的に供給し、

繊維状強化材およびPEEKオリゴマーを合わせて複合材を形成し、

オリゴマーをポリPEEKに重合し、

冷却し、繊維状強化材およびポリPEEKを含む複合材を回収する。

【0033】

文書EP0,287,427は、支持体を用いたローピングの拡大を伴う熔融経路による含浸方法を記載している。

【0034】

支持体を有する第1の拡大領域により熔融経路による繊維の含浸の前に繊維を広げることが可能になり、その後第2の加熱された支持体領域が存在する。

【0035】

文書JP2013-132890は、繊維を熱可塑性樹脂で被覆するための機械、特にクロスヘッドダイ押出機に通した後、含浸繊維を、上部と下部を含む案内装置に通し、この下部はローラーを含むことができ、案内装置は加熱することができることを特徴とする、繊維で強化されたプラスチックテープを製造する方法を記載している。

【0036】

WO96/28258は、ローピングの拡大を含まない方法を記載している。

【0037】

繊維は粉末で被覆するためのチャンバーに導入され、そこで粉末の静電的に帯電した粒子が繊維上に堆積し、次いでローピングが炉内に導入され、そこで粒子が繊維上で部分的に熔融し、次に含浸繊維が冷却ローラーの周りを通る。

【0038】

ロボットを用いて自動的な堆積により三次元複合部品を製造するのに適した較正されたりボンの形態の含浸繊維材料の成形に関して、これは一般に後処理で行われる。

【0039】

それ故、文書WO92/20521は、熱可塑性粉末粒子の流動床に通すことにより繊維ローピングに含浸させる可能性を記載する。このようにポリマー粒子で被覆された繊維を、ポリマーが十分に貫通し繊維を覆うように炉、すなわち加熱装置で加熱する。得られる含浸した繊維状強化材の後処理は、まだ液体のマトリックスによる含浸を改良することができる一組のカレンダーローラーに通すことからなることができる。かかる文書は1以上の繊維ローピングの含浸の実行および1以上の一方向性平行リボンの形態の含浸したローピングの連続成形の実行を可能にしない。

【0040】

含浸繊維材料のリボンの品質、したがって最終の複合材料の品質は、繊維の含浸の均一性、したがって含浸繊維材料の多孔性の制御および再現性のみでなく、最終のリボンの大きさ、より詳細には幅および厚さにも依存する。これら二次元パラメーターの規則性および制御により、実際、(リボンから)得られる複合材料の機械的強度を改良することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

現在のところ、繊維材料の含浸に使用される方法に関わりなく、薄いリボン、すなわち 400 mm より小さい幅のものの製造には、一般に、400 mm より大きい幅の、層とも呼ばれるストリップを細長く切る（すなわち、切断する）必要がある。このような大きさに切断されたりリボンは次にヘッドを用いてロボットにより堆積に戻される。

【 0 0 4 2 】

また、1 km 程度の長さを超えない層のロール、切断後に得られるリボンは一般にロボットによる堆積中ある種の大きい複合部品を製造するのに十分な長さではない。したがって、リボンを継いでより大きい長さを得なければならず、次いで過剰な厚さを作り出す。これらの過剰な厚さは、前記複合部品を構成する良好な品質の複合材料を得るためには有害な不均一性の出現を招く。加えて、これらの過剰な厚さはロボットの機械停止および再始動を必要とし、したがって損失時間および生産性を失わせる。

10

【 0 0 4 3 】

したがって、繊維材料に含浸させ、較正リボンの形態にかかる含浸繊維材料を成形するための現在の技術には幾つかの欠点がある。例えば、熱可塑性ポリマーの熔融混合物をダイ内およびダイの出口で材料の芯まで均一に加熱するのは困難であり、このため含浸の質が変わる。また、含浸ダイにおける繊維とポリマーの熔融混合物との間にある温度差も含浸の質および均一を変化させる。さらにまた、熔融経路によるこの含浸モードでは、高性能複合材料を得るのに必要な、熱可塑性樹脂の、特に高いガラス転移温度を有するときの高粘度のため、高レベルの繊維または高い生産速度を得ることができない。

20

【 0 0 4 4 】

有機溶媒の使用では、一般に、材料内の欠陥ならびに概して環境、健康および安全性のリスクが生じる。

【 0 0 4 5 】

ストリップの形態の含浸繊維材料の高温での後処理による成形は困難なままである。というのは、繊維内のポリマーの均一な分配が必ずしも可能ではなく、このため多孔性の制御が不十分な低品質の材料が得られるからである。

【 0 0 4 6 】

較正リボンを得るために層を細長く切り、これらのリボンを接合することは追加の製造コストを生じる。細長く切ることはさらに、ロボット堆積に使用される含浸繊維材料のリボンを汚染し、ロボットの機能不良および/または複合材上の欠陥を引き起こす可能性がある粉塵を伴う重大な問題を生じる。これは、潜在的に、ロボットの修理コスト、生産停止および不適合製品の廃棄をもたらす。最後に、細長く切る工程中、無視できない量の繊維が損傷を受け、含浸繊維材料のリボンの特性の喪失、特に機械的強度および伝導性の低下を起こす。

30

【 0 0 4 7 】

余分なコストおよび細長く切ることで生じるリボンに対する損傷は別として、特に 400 mm より大きい幅の層を細長く切ることのもう 1 つ別の欠点は得られるリボンの最大長さである。実際、これらの広い層の長さは、細長く切るプロセスと適合しなければならない得られる層の最終重量のために 1000 - 1200 リニアメートルを超えることはめったにない。特に大きい部品の場合、較正リボンを堆積することにより多くの複合部品を生産するために、1000 m のコイルは、部品の生産中ロボットによる再供給を回避するには短過ぎ、これも余分なコストを招く。細長く切ったりリボンの大きさを増大するために幾つかのコイルを継ぐことが可能であり、この方法は 2 つのリボンを重ね合わせ熱溶接することからなり、最終リボン内の余分な厚さを、したがって最終部品内にランダムに置かれる余分な厚さによる堆積中の将来の欠陥を招く。

40

【 0 0 4 8 】

さらに、上に記載した様々な方法では、ローピングの均一な含浸が可能ではなく、これは上に挙げた適用には有害である。

【 0 0 4 9 】

50

含浸は必ずしもコアでは行われず、上に引用した前記文書はコアまでの含浸を示しているが、得られる多孔性は特に上に挙げた適用では高過ぎる。

【0050】

したがって、本発明は、背景技術の欠点の少なくとも1つに対処することを目的とする。本発明は、特に、高速予備含浸技術により、その後、熱可塑性マトリックスを加熱する工程、少なくとも1つの熱伝導性の支持部品(E)、および加熱カレンダーを除く少なくとも1つの加熱システムを用いて、予備含浸後の熱可塑性ポリマーを溶融するまたは溶融状態に維持することを可能にする工程の少なくとも1つの工程が続く、含浸繊維材料を製造する方法を提案することを目的とし、前記熱可塑性ポリマーマトリックスが半結晶性である場合、前記少なくとも1つの支持部品(E)は、前記ポリマーの結晶化温度(T_c) - 30 から前記ポリマーの溶融温度(T_m) + 50、好ましくは前記ポリマーの結晶化温度から前記ポリマーの溶融温度までの温度で温度制御され、前記熱可塑性マトリックスが非晶質である場合、前記少なくとも1つの支持部品(E)は、前記ポリマーの $T_g + 50$ から $T_g + 250$ 、好ましくは $T_g + 100$ から $T_g + 200$ までの温度に温度制御されて、最終複合部品の性能が依存する、低減され制御された再生可能な多孔性を有する、制御された寸法の、特に繊維のコアまで均一に含浸した含浸繊維材料を得る。

10

【発明の概要】

【0051】

その目的で、本発明は、連続繊維で作られた繊維材料および少なくとも1つの熱可塑性ポリマーマトリックスを含む含浸繊維材料を製造する方法であって、前記含浸繊維材料が単一の一方向性リボンまたは複数の一方向性平行リボンとして製造されることを特徴とし、前記方法が、ロービングまたは幾つかの平行ロービングの形態である前記繊維材料に前記熱可塑性ポリマーを予備含浸させる工程、および予備含浸後の前記熱可塑性ポリマーを溶融することまたは溶融状態に維持することを可能にする熱可塑性ポリマーマトリックスを加熱する少なくとも1つの工程を含むことを特徴とし、前記少なくとも1つの加熱工程が、少なくとも1つの熱伝導性支持部品(E)、および加熱カレンダーを除く少なくとも1つの加熱システムによって行われ、前記少なくとも1つの支持部品(E)が、熱可塑性半結晶性ポリマーでは前記ポリマーの $T_c - 30 \sim T_m + 50$ 、好ましくは $T_c \sim T_m$ 、非晶性ポリマーでは前記ポリマーの $T_g + 50 \sim T_g + 250$ 、好ましくは $T_g + 100 \sim T_g + 200$ の温度で温度制御され、前記ロービングまたは複数のロービングが前記少なくとも1つの支持部品(E)の表面の一部または全部と接触し、加熱システムに存在する前記少なくとも1つの支持部品(E)の表面上を部分的または全体的に通過し、前記予備含浸繊維材料の多孔性レベルが10%未満、特に5%未満、特に2%未満である、方法に関する。

20

30

【0052】

結晶化温度および溶融温度はISO 11357-3(2013)に従って決定され、ガラス転移温度 T_g はISO 11357-2(2013)に従って決定される。

【0053】

有利なことに、前記方法は意図的な電荷による静電気的方法を含まない。

40

【0054】

有利なことに、前記含浸繊維材料は非可撓性である。

【0055】

これは、含浸繊維材料が常温で複合形状をとることができず、樹脂の T_m より上でのみそうすることができることを意味する。言い換えると、含浸繊維材料はドレープ性を有しない。

【0056】

また用語「温度制御される」は「温度調節される」を意味する。温度制御または温度調節は、設定ポイント温度に達するように測定される温度に基づいて支持体を加熱および/ま

50

たは冷却することによって行うことができる。

【0057】

支持体は、以下の手段：

支持体中に統合された加熱カートリッジを使用する伝導によって（これらのカートリッジは直接の電氣的接続を有しないか、または、支持体が回転式なら「ブラシレス」である。）；

赤外線（IR）による照射によって；

支持棒へ輸送される熱風による対流によって；

電磁誘導による加熱での誘導によって（ストーブの誘導コンロのそれに同じように）によって加熱されてもよい。

10

【0058】

支持体は以下の手段：

加熱を止めることによって；

温度制御された水、パルス化した低温空気、油、冷却液による、棒内部に「低温」流体を通すことなどによって冷却されてもよい。

【0059】

加熱手段と冷却手段との間の交替、およびそのタイミングは、簡単な比例 - 積分 - 微分（PID）コントローラーによって管理される。

【0060】

このPIDは、温度測定に関する情報を戻す意味において最も良好な応答時間を有するように設定される。

20

【0061】

本発明方法において含浸はコアまで行われ、このため含浸繊維材料は、含浸が部分的であり可撓性の繊維材料が得られる技術の含浸繊維材料とは対照的に、非可撓性になる。

【0062】

有利なことに、前記リボンは体積で高い割合の繊維に、45～65体積%、好ましくは50～60体積%、特に54～60%で含浸させる。

【0063】

有利なことに、体積で繊維の割合はストリップまたはリボンの体積の少なくとも70%、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも80%、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも90%、より特定のにはストリップまたはリボンの体積の少なくとも95%で一定である。

30

【0064】

有利なことに、繊維の分布はストリップまたはリボンの体積の少なくとも95%で均一である。

【0065】

用語「均一」とは、含浸が均一であり、含浸繊維材料のストリップまたはリボンの体積の少なくとも95%で乾燥、すなわち、含浸してない繊維がないことを意味する。

【0066】

繊維の体積割合は代表的基本体積（REV）に対して局部的に測定される。

40

【0067】

用語「一定」とは、繊維の体積割合がプラスマイナス1%の測定不確かさ内で一定であるという意味である。

【0068】

本発明方法の予備含浸工程は、技術が有機溶媒の使用に関する問題を有していない限り、または環境ならびにオペレーターの衛生および安全性の理由から、当業者により周知の技術、特に上に記載したのから選択される技術に従って行うことができる。

【0069】

したがって、溶融ポリマーのクロスヘッドダイ押出による、ポリマー粉末の水性分散液もしくはポリマー粉末の水性分散液またはポリマーの水性乳濁液もしくは懸濁液中の繊維の

50

連続通過による、乾燥ポリマー粉末による、またはこの粉末の流動床内堆積によるか、もしくは槽内の乾燥経路によりノズルもしくはガンを通すこの粉末の噴霧による、予備含浸技術を用いて行うことができる。

【0070】

「支持部品(E)」という表現は、その上をロービングが通過することができる系を意味する。支持部品(E)は、ロービングがその上を通過することができる限り、いかなる形状を有していてもよく、静止していても回転(または回転式)してもよく、好ましくは、回転は制御される。

【0071】

支持部品(E')は剛直であってよい。

10

【0072】

「剛直」という用語は、繊維材料が前記支持部品(E)を通る場合、支持部品(E)が変形可能ではないことを意味する。

【0073】

1つの実施形態において、前記支持部品(E)は、特に、支持体の表面での線形速度(言い換えると接線速度)が、ロービングの速度の2倍より小さくまたはロービングの速度の2倍より大きくなるように回転が制御される。

【0074】

制御された回転として、これは、支持体(E)の表面に対する接線の速度は、ロービングの速度と等しいか、またはそれより大きい、または小さいことを意味する。

20

【0075】

有利には、支持体の表面での線形速度(言い換えると接線速度)は、ロービングの速度の2倍より少ないか、またはロービングの速度の2倍より大きい。

【0076】

より有利には、支持体の表面での線形速度(言い換えると接線速度)は、ロービングの速度の2倍未満である。

【0077】

1つの実施形態において、支持体の接線速度は0.5~1.5m/分であり、ロービングの速度は5~15m/分である。

【0078】

加熱システムは、熱を発するか、または支持部品(E)を加熱することができる放射線を放出するあらゆる系である。したがって、支持部品(E)は伝導性であるか、または熱により放出された放射線を吸収する。

30

【0079】

「熱伝導性支持部品(E)」という表現は、支持部品(E)が熱を吸収し伝導することができる材料で作られていることを意味する。

【0080】

前記少なくとも1つの支持部品(E)は加熱システムの環境内に設置されるかまたは含まれており、すなわち、加熱システムの外部ではない。

【0081】

したがって、前記少なくとも1つの支持部品(E)は全体が加熱システムの内部であるが、しかし必ずしも加熱システムの上にはない。

40

【0082】

有利には、前記加熱システムは前記少なくとも1つの支持部品(E)の上に装備されている。加熱システムは、ロービング上に存在するポリマーが、予備含浸に使用される技術に基づいて、しかし前記ポリマーを劣化させることなく、溶融することができるかまたはその溶融が維持できるほど十分な高さにあり、また、前記熱可塑性マトリックスが半結晶性である場合、前記少なくとも1つの支持部品(E)を、ポリマーの溶融温度未満の温度で温度制御することができるが、前記支持部品の温度が、このポリマーの結晶化温度より高いのでポリマーの溶融を維持し続けることを可能にすることは明白である。

50

【 0 0 8 3 】

同一の理由付けは非晶質ポリマーに当てはまり、このタイプのポリマーの T g より上に支持体の温度を十分に維持する。

【 0 0 8 4 】

それにもかかわらず、前記加熱システムは前記少なくとも 1 つの支持部品 (E) のみを含むか、または前記支持系 (E) の外部にあるローピングの一部分を含んでいてもよく、前記ローピングの一部分は前記支持系 (E) の前および / または後に配置される。

【 0 0 8 5 】

支持部品 (E) が、例えば I R による加熱システムを含む炉内に位置するが、例えば I R による加熱用素子の真下に位置しない場合でも、本発明の範囲から外れるものではないだろう。炉が対流によって加熱する様式および I R によって加熱するシステムを含む場合、本発明の範囲から外れるものではないだろう。

10

【 0 0 8 6 】

また、この炉またはこの炉の環境内に配置された前記支持部品 (E) が、例えば、I R ランプからの照射および炉の自然対流から独立して前記支持部品 (E) の加熱を可能にする抵抗器などの自律的加熱手段を装備している場合、またリボンまたはローピング中に存在するポリマーは、所与のライン速度で前記支持部品に接して到着するとき、なお熔融状態にある場合、本発明の範囲から外れるものではないだろう。

【 0 0 8 7 】

加熱システムと支持体との間の高さは 1 ~ 1 0 0 c m、好ましくは 2 ~ 3 0 c m、特に 2 ~ 1 0 c m である。

20

【 0 0 8 8 】

加熱システムおよび R ' 1、R ' 2 および R ' 3 に対応する 3 つの支持体 (E) の実例を図 1 に示すが、いずれにしても限定されない。

【 0 0 8 9 】

第 2 の加熱システムが支持体の下に存在することができ、そのようにしてローピングの 2 つの表面上で前記ポリマーの均一な熔融を可能にすることは明白である。

【 0 0 9 0 】

図 1 に示した加熱システムは水平系である。しかし、加熱システムは垂直に配置することもでき、ローピングは支持体を通して垂直に通過する。

30

【 0 0 9 1 】

したがって、予想外にも、本発明者らは、予備含浸工程後に行われる上記の加熱工程により、前記ローピングの前記支持部品 (E) 上の部分的または全体的な通過のため、その効果によってローラーでの前記ローピングの拡大および前記支持体の温度制御を引き起こし、低い多孔性レベルを有する良好で均一な含浸をそれによって得ることが可能になり、また、温度制御されない支持体またはローラーと比較してこれらの支持部品の汚れを大幅に低減し、したがって前記支持体の耐用年数を増加させ、また温度制御されない支持体を備えたラインより長時間ラインの使用を可能にすることを見出した。

【 0 0 9 2 】

加熱システムは支持部品 (E) および熱可塑性材料が予備含浸したローピングの加熱も可能にし、これはその拡大前でもローピングが第 1 の支持体 (E または図 1 の R ' 1) に接触しているとき前記ローピング上の熱可塑性ポリマーの熔融を引き起こし、その拡大は次いで熔融した熱可塑性ポリマーによるコアまでの均一な含浸が可能になり、これは非常に低い多孔性レベル、したがって高い繊維の体積レベル、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも 7 0 %、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも 8 0 %、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも 9 0 %、より特定的にはストリップまたはリボンの体積の少なくとも 9 5 % で一定である。

40

【 0 0 9 3 】

記載の全体にわたって、流動床内の通過後、またはガンを用いる噴霧の後、または熔融経路後の繊維材料は、予備含浸繊維材料と称され、加熱および / またはカレンダー加工後に

50

は、含浸繊維材料と称される。

【0094】

繊維レベルおよび多孔性の評価は、含浸繊維材料に対して行われ、したがって加熱および/またはカレンダー加工の後である。

【0095】

用語「均一」とは、含浸が均一であり、含浸繊維材料中に乾燥繊維がないことを意味する。

【0096】

「乾燥繊維」とは、ポリマーを欠くか、またはポリマーにより完全には包囲されていない繊維をいう。

【0097】

その結果、この加熱工程により、予備含浸工程中に予め行われたローピングの含浸を完全にし、特にコアまでの均一な含浸を得ることが可能になる。

【0098】

前記加熱システムに対して、加熱カレンダーは本発明の範囲から除外される。

【0099】

加熱カレンダーとは、ローピングが循環し得る重ね合わせた滑らかまたはノッチ付きシリンダーの系をいい、前記シリンダーは前記ローピングに圧力をかけて滑らかにし、成形する。

【0100】

したがって、前記予備含浸工程および前記加熱工程において前記ローピングの成形はなく、特に方法のこの段階においてリボンの厚さおよび表面状態の正確な制御はない。

【0101】

「意図的に帯電した」という表現は、繊維材料と粉末との間に電位差がかけられたことを意味する。電荷は特に制御され増幅される。次いで粉末の粒子を、繊維と反対に帯電した粉末の引力によって繊維材料に含浸させる。いろいろな手段（2つの金属電極間の電位差、金属部品に対する機械的摩擦、等）により粉末を電氣的に負または正に帯電させ、繊維を逆に（正または負に）帯電させることが可能である。

【0102】

本発明方法は、槽の前または槽に実施装置の要素に対する繊維材料の摩擦により出現し得るがいずれにしても不本意の電荷である静電荷の存在を除外しない。

【0103】

ポリマーマトリックス

熱可塑性プラスチック、または熱可塑性ポリマーは、周囲温度で通常固体である物質をいい、これは半結晶性または非晶質であり得、温度上昇中、特にそのガラス転移温度（ T_g ）通過後は軟化し、非晶質の場合はより高い温度で流動し、または半結晶性の場合そのいわゆる熔融温度（ T_m ）を通過する際に急な遷移を示すことができ、温度がその結晶化温度（半結晶性の場合）およびそのガラス転移温度（非晶質の場合）より低下すると再び固体になる。

【0104】

T_g および T_m はそれぞれ規格 1 1 3 5 7 - 2 : 2 0 1 3 および 1 1 3 5 7 - 3 : 2 0 1 3 にしたがって示差走査熱量測定（DSC）により決定される。

【0105】

繊維材料の予備含浸マトリックスを構成するポリマーに関して、それは有利には熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物である。このポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物は槽のような装置、特に流動床または水性分散で使用することができるように粉末形態に粉砕することができる。

【0106】

槽形態、特に流動床の装置は開放型または閉鎖型であることができる。

【0107】

10

20

30

40

50

場合により、熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーのブレンドはさらに、炭素をベースとする充填材、特にカーボンブラックまたは好ましくはカーボンナノ充填材から選択される炭素をベースとするナノ充填材、特にグラフェンおよび/またはカーボンナノチューブおよび/またはカーボンナノフィブリルまたはこれらのブレンドを含む。これらの充填材は、電気および熱を伝導することを可能にし、したがってポリマーマトリックスの加熱されたときの溶融を容易にする。

【0108】

場合により、前記熱可塑性ポリマーは、特に触媒、酸化防止剤、熱安定剤、UV安定剤、光安定剤、潤滑剤、充填材、可塑剤、難燃剤、造核剤、鎖延長剤および染料、電気伝導体、熱伝導体またはこれらの混合物から選択される少なくとも1つの添加剤を含む。

10

【0109】

前記添加剤は、難燃剤、電気伝導体および熱伝導体から選択されるのが有利である。

【0110】

別の変形によると、熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物は、さらに、液晶ポリマーもしくは環化したポリブチレンテレフタレート、または後者を含有する混合物、例えばCYCLICS CORPORATIONにより市場に出されているCBT100樹脂を含むことができる。これらの化合物により、特に、繊維のコアまでのより良好な浸透のためにポリマーマトリックスを溶融状態で流体化することが可能になる。予備含浸マトリックスを作成するために使用されるポリマー、または熱可塑性ポリマーの混合物の性質、特にその溶融温度に応じて、これらの化合物の1つまたは他のものが選択される。

20

【0111】

繊維材料の予備含浸マトリックスの組成に含まれる熱可塑性ポリマーは、

- 脂肪族、脂環式または半芳香族ポリアミド(PA)(ポリフタルアミド(PPA)とも呼ばれる)の群のポリマーおよびコポリマー、
- PEBA、
- ポリ尿素、特に芳香族ポリ尿素、
- ポリアクリレート、より特定のにはポリメチルメタクリレート(PMMA)またはその誘導体のようなアクリル系の群のポリマーおよびコポリマー、
- ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)のようなポリアリールエーテルケトン(PAEK)、またはポリエーテルケトンケトン(PEKK)もしくはその誘導体のようなポリアリールエーテルケトンケトン(PAEKK)の群のポリマーおよびコポリマー、
- 芳香族ポリエーテル-イミド(PEI)、
- ポリアリールスルフィド、特にポリフェニルスルフィド(PPS)、
- ポリアリールスルフィド、特にポリフェニレンスルホン(PPSU)、
- ポリオレフィン、特にポリプロピレン(PP)、
- ポリ乳酸(PLA)、
- ポリビニルアルコール(PVA)、
- フッ素化ポリマー、特にポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)またはポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、およびこれらの混合物から選ぶことができる。

30

40

【0112】

前記ポリマーが2つのポリマーP1とP2の混合物であるとき、ポリマーP1およびP2の重量による割合は1-99%~99-1%であるのが有利である。

【0113】

有利なことに、前記熱可塑性ポリマーが混合物であり、予備含浸方法が乾燥粉末を使用するとき、この混合物は予備含浸槽中への導入の前の乾式ブレンドにより、または直接槽内で行われる乾式ブレンドにより、または予め作成された化合物を押出機内で粉碎することによりさえ得られる粉末の形態をとる。

【0114】

有利には、この混合物は、槽への導入前または直接槽内で、乾式ブレンドにより得られる

50

粉末からからなり、2つのポリマー P 1 および P 2 のこの混合物は P E K K と P E I の混合物である。

【0115】

有利には、P E K K / P E I 混合物は 90 - 10% ~ 60 - 40 重量%、特に 90 - 10% ~ 70 - 30 重量%である。

【0116】

熱可塑性ポリマーは、繊維材料に含浸させる最終の非反応性ポリマー、または、やはり繊維材料に含浸させるが、予備含浸後、前記プレポリマーが担う鎖末端に応じて、それ自体もしくは別のプレポリマーと、または鎖延長剤と、特に炉中の支持体での加熱中および/または複合部品を製造する最終方法でテープの実施中に反応し得る反応性のプレポリマー

10

【0117】

「非反応性ポリマー」という表現は、分子量が有意に変化することがありそうもないこと、すなわち、使用されたときその数平均分子量 (Mn) が 50% 未満変化する、したがって、熱可塑性マトリックスの最終のポリアミドポリマーに相当することを意味する。

【0118】

逆に、「反応性ポリマー」という表現は、前記反応性ポリマーの分子量が、その実施中、縮合、置換による反応性のプレポリマー同士の、または重付加による鎖延長剤との、揮発性の副生成物の除去なしで熱可塑性マトリックスの最終の(非反応性)ポリアミドポリマーに至る反応のため変化することを意味する。

20

【0119】

第1の可能性によると、前記プレポリマーは同一の鎖上の(すなわち、同一のプレポリマー上の)少なくとも1つの担体反応性プレポリマー(ポリアミド)を含むかまたはそれから構成されることができ、これは2つの末端官能基 X' および Y' をもち、これらはそれぞれ縮合により互いに共反応性の官能基であり、より具体的には X' および Y' はそれぞれアミンおよびカルボキシまたはカルボキシおよびアミンである。第2の可能性によると、前記プレポリマーは少なくとも2つのポリアミドプレポリマーを含むかまたはそれらから構成されることができ、それらは互いに反応性であり、各々がそれぞれ2つの同じ末端官能基 X' または Y' (同じプレポリマーに対して同じで、2つのプレポリマー間では異なる) を担持し、プレポリマーの前記官能基 X' は他のプレポリマーの前記官能基 Y' のみと、特

30

【0120】

第3の可能性によると、前記プレポリマーは前記熱可塑性ポリアミドポリマーの少なくとも1つのプレポリマーを含むかまたはそれから構成されることができ、これは -NH₂、-CO₂H および -OH、好ましくは NH₂ および -CO₂H から選択される n 個の末端反応性官能基 X を担持し、n は 1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2、より好ましくは 1 または 2、より特定のには 2 であり、また少なくとも1つの鎖延長剤 Y - A' - Y を担持し、ここで A' は炭化水素二価置換基であり、鎖延長剤は2つの同じ末端反応性官能基 Y を有し、前記プレポリマー a 1) の少なくとも1つの官能基 X と重付加により反応性であり、好ま

40

【0121】

熱可塑性マトリックスの前記最終ポリマーの数平均分子量 Mn は好ましくは 10000 ~ 40000、好ましくは 12000 ~ 30000 の範囲である。これらの Mn 値は規格 ISO 307 : 2007 に従って、しかし溶媒を変えて(硫酸に代えて m-クレゾールを使用、温度は 20) m-クレゾール中で決定される 0.8 以上の固有粘度に対応し得る。

【0122】

上に挙げた2つの選択肢による前記反応性のプレポリマーは、500 ~ 10000、好ましくは 500 ~ 6000、特に 2500 ~ 6000 の範囲の数平均分子量 Mn を有する。

50

【0123】

M_nは特に溶液中電位差滴定により決定される末端官能基の割合および前記プレポリマーの官能性から計算により決定される。質量M_nはまた立体排除クロマトグラフィーまたはNMRにより決定することもできる。

【0124】

ポリアミドを規定するために使用される命名法はISO規格1874-1:2011“Plastiques - - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - - Partie 1: Désignation”、特に3頁(表1および2)に記載されており、当業者には周知である。

【0125】

ポリアミドはホモポリアミドまたはコポリアミドまたはこれらの混合物であることができる。

【0126】

有利なことに、マトリックスを構成するプレポリマーはポリアミド(PA)から選択され、特に脂肪族ポリアミド、脂環式ポリアミド、および半芳香族ポリアミド(ポリフタルアミド)(場合により尿素単位により修飾されていてもよい)、およびこれらのコポリマー、ポリメチルメタクリレート(PMMA)およびそのコポリマー、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンスルホン(PPSU)、PVDF、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、フッ素化ポリマー、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)から選択される。

【0127】

フッ素化ポリマーに対して、フッ化ビニリデン(VDF、式 $CH_2=CF_2$)のホモポリマー、または重量で、少なくとも50質量%のVDFおよびVDFと共重合可能な少なくとも1つの他のモノマーを含むVDFのコポリマーを使用することが可能である。VDF含量は、殊に熱的および化学的応力にさらされたときの、構造部品の良好な機械的および化学的抵抗性を保証するために、80質量%超、または更に良好には90質量%超でなければならない。コモノマーはフッ素化モノマー、例えばフッ化ビニルでなければならない。

【0128】

高温に耐えなければならない構造部品に関して、フッ素化ポリマーは別として、本発明によると、PAEK(ポリアリールエーテルケトン)、例えばポリ(エーテルケトン)PEK、ポリ(エーテルエーテルケトン)PEEK、ポリ(エーテルケトンケトン)PEKK、ポリ(エーテルケトンエーテルケトンケトン)PEKEKKまたは高いガラス転移温度T_gのPA)が有利に使用される。

【0129】

有利には、前記熱可塑性ポリマーはガラス転移温度がT_g 80、特に100、特に120、特に140であるようなポリマーまたは熔融温度T_m 150である半結晶性ポリマーである。

【0130】

有利には、前記少なくとも1つの熱可塑性プレポリマーはポリアミド、PEKK、PEI、およびPEKKとPEIの混合物から選択される。

【0131】

有利には、前記ポリアミドは脂肪族ポリアミド、脂環式ポリアミドおよび半芳香族ポリアミド(ポリフタルアミド)から選択される。

【0132】

有利には、前記脂肪族ポリアミドプレポリマーは以下から選択される。

- ポリアミド6(PA-6)、ポリアミド11(PA-11)、ポリアミド12(PA-12)、ポリアミド66(PA-66)、ポリアミド46(PA-46)、ポリアミド6

10

20

30

40

50

10 (PA-610)、ポリアミド612 (PA-612)、ポリアミド1010 (PA-1010)、ポリアミド1012 (PA-1012)、ポリアミド11/1010およびポリアミド12/1010、またはこれらの混合物またはこれらのコポリアミド、およびブロックコポリマー、特にポリアミド/ポリエーテル (PEBA)、前記半芳香族ポリアミドは場合により尿素単位により修飾された半芳香族ポリアミド、特にPA MXD6およびPA MXD10またはEP1505099に記載されている式X/YArの半芳香族ポリアミド、特に式A/XTの半芳香族ポリアミドで、式中、Aはアミノ酸から得られる単位、ラクタムから得られる単位および式(Caジアミン)(Cb二酸)に対応する単位から選択され、ここで「a」はジアミンの炭素原子の数を表し、「b」は二酸の炭素原子の数を表し、「a」および「b」は各々4~36、有利には9~18であり、単位(Caジアミン)は脂肪族、線状または分岐ジアミン、脂環式ジアミンおよびアルキル芳香族ジアミンから選択され、単位(Cb二酸)は脂肪族、線状または分岐二酸、脂環式二酸および芳香族二酸から選択され、

X、TはCxジアミンとテレフタル酸の重縮合により得られる単位を示し、xはCxジアミンの炭素原子の数を表し、xは6~36、有利には9~18であり、特に式A/6T、A/9T、A/10TまたはA/11T(Aは上で定義した通りである)のポリアミド、特にポリアミドPA6/6T、PA66/6T、PA6I/6T、PA MPMDT/6T、PA PA11/10T、PA11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA BACT/10T/11、PA BACT/6T/11である。

10

20

30

40

50

【0133】

Tはテレフタル酸に対応し、MXDはm-キシリレンジアミンに対応し、MPMDはメチルペンタメチレンジアミンに対応し、BACはビス(アミノメチル)シクロヘキサンに対応する。

【0134】

有利には、熱可塑性ポリマーは、半芳香族ポリアミドである。

【0135】

有利には、熱可塑性ポリマーは、PA MPMDT/6T、PA PA11/10T、PA11/6T/10T、PA MXDT/10T、PA MPMDT/10T、PA BACT/10T、PA BACT/6T、PA BACT/10T/6T、PA BACT/10T/11、PA BACT/6T/11から選択される半芳香族ポリアミドである。

【0136】

繊維材料：

前記繊維材料を構成する繊維に関して、これらは特に鉱物、有機または植物繊維である。鉱物繊維としては、例えば炭素繊維、ガラス繊維、玄武岩繊維、シリカ繊維、または炭化ケイ素繊維がある。有機繊維には、例えば熱可塑性または熱硬化性ポリマーをベースとする繊維、例えば半芳香族ポリアミド繊維、アラミド繊維またはポリオレフィン繊維があり、好ましくは、非晶質熱可塑性ポリマーのベースをもち、予備含浸マトリックスを構成するポリマーまたは熱可塑性ポリマー混合物が非晶質であるときはそのTgより高いか、または予備含浸マトリックスを構成するポリマーまたは熱可塑性ポリマーマトリックスが半結晶性であるときはそのTmより高いガラス転移温度Tgを有する。有利には、半結晶性熱可塑性ポリマーのベースをもち、予備含浸マトリックスを構成するポリマーまたは熱可塑性ポリマー混合物が非晶質であるときはそのTgより高いか、または予備含浸マトリックスを構成するポリマーまたは熱可塑性ポリマーマトリックスが半結晶性であるときはそのTmより高い溶解温度Tmを有する。したがって、最終複合材の熱可塑性マトリックスによる含浸中、繊維材料を構成する有機繊維が溶解する危険性はない。植物繊維には、天然のリネン、ヘンプ、リグニン、竹、絹、特にクモの糸、サイザル麻、および他のセルロース繊維、特にビスコースがある。これらの植物繊維は純粋なまま使用することもできるし、熱可塑性ポリマーマトリックスの接着および含浸を容易にするために処理するかもし

くは被覆層で被覆することもできる。

【0137】

繊維材料はまたファブリック、組みひもであることも、または繊維で織られていることもできる。

【0138】

また、支持系を有する繊維に対応することもできる。

【0139】

これらの成分繊維は単独または混合物として使用することができる。したがって、有機繊維は熱可塑性ポリマーを予備含浸させる鉱物繊維と混合して予備含浸繊維材料を形成することができる。

10

【0140】

有機繊維ロービングは幾つかの坪量を有することができ、さらに幾つかの幾何学を有することができる。繊維はカットファイバーの形態をとることができ、これは次いでストリップ、層、もしくはピースの形態、または一方向(UD)または不織繊維の2Dファブリック、不織布(NCF)、組みひももしくはロービングを構成する連続繊維の形態をとることができるフェルトまたはマットを構成する。繊維材料の成分繊維はさらに異なる幾何学を有するこれらの強化用繊維の混合物の形態をとることができる。好ましくは、繊維は連続である。

【0141】

好ましくは、繊維材料は連続の炭素、ガラスもしくは炭化ケイ素繊維またはそれらの混合物、特に炭素繊維で構成され、ロービングまたは幾つかのロービングの形態で使用される。

20

【0142】

「すぐ使用できる」とも呼ばれる含浸材料において、ポリマーまたは熱可塑性含浸ポリマーの混合物は均一かつ均質に繊維の周りに分配される。この種類の材料において、熱可塑性含浸ポリマーは、最小の気孔率、すなわち、繊維間の最小の空の空間を得るために、繊維内で可能な限り均質に分布しなければならない。実際、この種類の材料の気孔の存在は、例えば機械的引張応力負荷中、応力集中点として機能することができ、これはその後含浸繊維材料の亀裂開始点を形成し、機械的に損なう。したがって、ポリマーまたはポリマーの混合物の均質な分布はこれらの含浸繊維材料から形成される複合材料の機械的強度および均一性を改良する。

30

【0143】

それ故、「すぐ使用できる」含浸材料の場合、前記予備含浸繊維材料中の繊維レベルは45~65体積%、好ましくは50~60体積%、特に54~60体積%の間である。

【0144】

含浸割合は、リボンの横断面の(特に顕微鏡またはデジタル写真もしくはカメラ装置を用いた)画像解析により、ポリマーを含浸させたりボンの表面積を製品の全表面積(含浸させた表面プラス気孔の表面)で割ることによって測定することができる。良好な品質の画像を得るために、その横断方向に切断されたりボンを標準的な研磨用樹脂で被覆し、標準的なプロトコルで研磨して顕微鏡下少なくとも6xの倍率でのサンプルの観察を可能にするのが好ましい。

40

【0145】

有利には、前記含浸繊維材料の多孔性レベルは10%未満、特に5%未満、特に2%未満である。

【0146】

留意しなければならないが、ゼロの多孔性レベルは達成困難であり、その結果、多孔性レベルは0%より高いが上記レベルより低いのが有利である。

【0147】

多孔性レベルは閉鎖気孔率レベルに対応し、電子顕微鏡により、または本発明の実施例の欄に記載されているように前記含浸繊維材料の理論密度と実験密度との相対偏差として決

50

定することができる。

【0148】

予備含浸工程

既に上に示したように、予備含浸工程は、当業者に周知の、特に上記のものから選択される技術を用いて行うことができる。

【0149】

1つの有利な実施形態において、予備含浸工程は、流動床、スプレーガンおよび溶融経路から選ばれる系で、特に高速で行われ、特に含浸が流動床で行われる。

【0150】

有利には、予備含浸は流動床、スプレーガンおよび溶融経路から選択される系で、特に高速で行われ、特に含浸が流動床で行われ、1以上の支持部品（E''）が前記系の上流に存在する。

10

【0151】

支持部品（E）および（E''）は材料または形状およびその特性（形状に応じた直径、長さ、幅、高さ、等）に関して同一または異なることができることに留意すべきである。

【0152】

溶融経路

有利には、予備含浸工程は溶融経路、特に引抜成形により行われる。

【0153】

溶融経路による予備含浸技術は当業者により知られており、上記参考文献に記載されている。

20

【0154】

予備含浸工程は特にポリマーマトリックスのクロスヘッドダイ押出およびこのクロスヘッドダイ中の前記ローピングの通過、次いで加熱ダイ内の通過により実施され、クロスヘッドダイは場合により静止または回転支持体を備え、この上をローピングが通過し、それ故前記ローピングを広げさせ、前記ローピングの予備含浸を可能にする。

【0155】

予備含浸は特にUS 2014/0005331 A1に記載されているように行うことができ、違いは樹脂の供給が前記ローピングの2つの側で行われ、2つの表面の一方上の樹脂の一部を取り除く接触表面がないことである。

30

【0156】

有利には、予備含浸工程は溶融経路により高速で、すなわち、5 m/min以上、特に9 m/minより速い前記ローピングの通過速度で実施される。

【0157】

溶融経路による予備含浸という状況下で予備含浸工程と加熱工程を合わせることに於ける本発明の他の利点の1つは、加熱工程後の予備含浸繊維のレベルが45%~64体積%、好ましくは50~60体積%、特に54~60体積%であることであり、前記繊維レベルは伝統的な溶融経路技術で達成することができない。これにより、さらに、高い通過速度で実施することが可能になり、したがって製造コストを低減することが可能になる。

【0158】

流動床

有利には、予備含浸工程は流動床で行われる。

40

【0159】

少なくとも1つの支持部品を用いて加熱工程なしの製造方法を実施するための装置の例示はWO 2015/121583に記載されている。

【0160】

この系は予備含浸工程を実施するための流動床を含む槽の使用を記載しており、本発明において使用することができる。

【0161】

有利には、流動床を含む槽は少なくとも1つの支持部品（E'）（図2）を備えており、

50

これは圧縮ローラー（図3）であることができる。

【0162】

支持部品（E）および（E'）は材料または形状およびその特性（形状に応じた直径、長さ、幅、高さ、等）に関して同一または異なることができるということに留意すべきである。

【0163】

しかし、支持部品（E'）は加熱することも加熱されることもない。

【0164】

繊維材料の予備含浸の工程は、少なくとも1つの支持部品（E'）を備えており前記ポリマーマトリックスの流動粉末床（12）を含んでいる槽（10）を含む連続予備含浸装置に1以上のロービングを通過させることによって行われる。

10

【0165】

前記ポリマーマトリックスまたはポリマーの粉末はホッパー（11）を介して槽内に導入され槽（10）内を循環するガスG（例えば空気）中に懸濁させられる。ロービングはこの流動床（12）内を循環する。

【0166】

槽は任意の形状を有することができ、特に円筒または平行六面体、特に直方体または立方体、有利には直方体であることができる。

【0167】

槽（10）は開放型または閉鎖型の槽であることができ、有利には開放型である。

20

【0168】

槽が閉鎖型である場合には、前記ポリマーマトリックスの粉末が前記槽を出て行くことができないように密封システムを備えている。

【0169】

したがって、この予備含浸工程は乾燥経路で実施され、すなわち、熱可塑性ポリマーマトリックスは特にガス、特に空気中に懸濁させた粉末形態であるが、溶媒または水中に分散することができない。

【0170】

予備含浸させられる各々のロービングはシリンダー（図示してない）により作り出された牽引力の下リールで装置からほどかれる。好ましくは、リール装置は複数のリールを含み、各々のリールが予備含浸させられるロービングをほどくのを可能にする。したがって、幾つかの繊維ロービングに同時に予備含浸させることが可能である。各々のリールはブレーキ（図示してない）を備えていて、各々の繊維ロービングに張力をかけるようになっている。この場合、調整モジュールにより、繊維ロービングを互いに平行に配置することが可能になる。このように、繊維ロービングは互いに接触することができず、このため互いの摩擦による繊維の機械的損傷を避けることが可能になる。

30

【0171】

繊維ロービングまたは平行の繊維ロービングは次いで槽（10）に、図3の場合圧縮ローラー（24）である支持部品（E'）を備えた流動床（12）を特に含む槽（10）に入る。繊維ロービングまたは平行の繊維ロービングは次に、予備含浸後、粉末中の滞留時間を場合によりチェックした後槽を出て行く。

40

【0172】

「粉末中の滞留時間」という表現は、ロービングが流動床内で前記粉末と接触している時間を意味する。

【0173】

本発明による方法は、したがって、予備含浸工程中の第1の拡大を含む。

【0174】

予備含浸工程中の少なくとも1つの支持体（E'）の使用は、したがって、背景技術と比較して改良された予備含浸を可能にする。

【0175】

50

「支持部品（E'）」とは、槽内でローピングがその上を通過することができる系をいう。支持部品（E'）はローピングがその上を通過することができる限り任意の形状を有することができる。

【0176】

本発明を制限することはないが、支持部品（E'）の一例は図2に詳細に示されている。

【0177】

この予備含浸は、前記ポリマーマトリックスの粉末が、繊維ローピングに浸透し、粉末化したローピングの槽外への輸送を支持するのに十分なように繊維に接着することを可能にするために実施される。

【0178】

ガラスまたは炭素繊維ローピングのような繊維材料がサイジングを有するならば、槽内の繊維材料の通過の前に任意選択の脱サイジング工程を行うことができる。用語「サイジング」とは、ダイを出て行く強化用繊維（テキスタイルサイジング）およびファブリック（プラスチックサイジング）に適用される表面処理をいう。

【0179】

ダイを出て行く繊維に適用される「テキスタイル」サイジングは、繊維同士の凝集を確実にする結合剤を堆積させ、摩耗を低減し以後の取り扱い（織る、ドレーピング、編む）を容易にし、静電荷の生成を防ぐことからなる。

【0180】

ファブリックに適用される「プラスチック」サイジングまたは「仕上げ」は結合剤を堆積させることからなり、その役割は繊維と樹脂の間の物理化学的結合を確実にし、繊維をその環境から保護することである。

【0181】

有利には、予備含浸工程は、流動床内で、粉末中の滞留時間が0.01s~10s、好ましくは0.1~5s、特に0.1s~3sとなるようにチェックしながら実施される。

【0182】

繊維材料の粉末中滞留時間は繊維材料の予備含浸にとって本質的である。

【0183】

10s未満では、樹脂レベルは低すぎ、粉末を溶融する工程の間に、繊維にそのコアまで含浸させることができない。

【0184】

10sを超えると、繊維材料に含浸させられるポリマーマトリックスレベルが高過ぎ、含浸繊維材料の機械的特性が不十分になる。有利には、本発明方法で使用される槽は流動床を含み、前記予備含浸工程は前記流動床を含む槽の入口と出口の間で前記ローピングの同時拡大を伴って行われる。

【0185】

「槽の入口」という表現は流動床を含む槽の端の垂直接線に対応する。

【0186】

「槽の出口」という表現は流動床を含む槽の他の端の垂直接線に対応する。

【0187】

したがって、槽の幾何学に基づいて、その入口と出口の距離は、円筒状の槽の場合直径に、立方体の槽の場合辺に、または平行六面体の槽の場合幅もしくは長さに対応する。拡大は、前記ローピングを構成するだけ多くの各々の繊維をその最も近くの環境で包囲している他の繊維から単数にすることからなり、ローピングの横断方向の拡大に対応する。

【0188】

言い換えると、横断方向の拡大またはローピングの幅は流動床（または流動床を含む槽）の入口と流動床（または流動床を含む槽）の出口との間で増大し、したがって繊維材料の改良された予備含浸が可能になる。

【0189】

10

20

30

40

50

流動床は開放型または閉鎖型であることができ、特に開放型である。

【0190】

有利には、流動床は少なくとも1つの支持部品(E')を含み、前記ローピングは前記少なくとも1つの支持部品(E')の表面の一部または全部と接触する。

【0191】

図2は、支持部品(E')と共に流動床(12)を含む槽(10)を記載しており、支持部品(E')の高さ(22)は調節可能である。

【0192】

ローピング(21a)は、前記少なくとも1つの支持部品(E')の表面の一部または全部と接触し、したがって支持部品(E')(22)の表面の少なくとも一部または全体を通過する予備含浸前のローピングに対応し、前記系(22)は予備含浸が実施される流動床内に沈められる。前記ローピングはその後粉末中滞留時間を制御した後槽(21b)を出て行く。

10

【0193】

前記ローピング(21a)は槽の縁(23a)に接触してもしなくてもよく、この縁は回転もしくは静止ローラー、または平行六面体の縁であることができる。

【0194】

有利なことに、前記ローピング(21a)は槽の入口端(23a)に接触してもしなくてもよい。

【0195】

有利には、槽の出口端(23b)はローラーであり、特に円筒状で回転する。

20

【0196】

前記ローピング(21b)は槽の出口端(23b)と接触してもしなくてもよく、この端はローラー、特に円筒状で回転もしくは静止のローラー、または平行六面体の縁であることができる。

【0197】

有利には、前記ローピング(21b)は槽の出口端(23b)と接触する。

【0198】

有利には、槽の出口端(23b)はローラーであり、特に円筒状で回転する。

【0199】

有利には、前記ローピング(21a)は槽の入口端(23a)と接触し、槽の出口端(23b)はローラーであり、特に円筒状で回転し、前記ローピング(21b)は槽の出口端(23b)と接触し、槽の出口端(23b)はローラーであり、特に円筒状で回転する。

30

【0200】

有利には、前記支持部品(E')は前記ローピングの方向に対して垂直である。

【0201】

前記支持部品(E')は静止しているかまたは回転することができる。

【0202】

有利には、前記ローピングの前記拡大は少なくとも前記少なくとも1つの支持部品(E')のところで実施される。

40

【0203】

したがって、ローピングの拡大は主として支持部品(E')のところで実施されるが、ローピングと前記縁とが接触するならば槽の縁でも実施することができる。

【0204】

別の実施形態において、前記少なくとも1つの支持部品(E')は、凸状、凹面状または円筒状の形状、好ましくは円筒状の、圧縮ローラーである。

【0205】

凸状の形状は拡大に好都合であり、一方凹面状の形状は拡大にとって不都合であるが、存在する。

【0206】

50

「圧縮ローラー」という表現は、通過するロービングが、部分的または全体的に前記圧縮ローラーの表面に押し付けられることを意味し、これにより前記ロービングの拡大が起きる。

【0207】

有利には、前記少なくとも1つの圧縮ローラーは円筒状であり、前記流動床の槽の入口と出口の間の前記ロービングの拡大割合は100%~1000%、好ましくは100%~800%、好ましくは100%~500%、好ましくは100%~200%である。

【0208】

拡大パーセント割合はロービングの最終の幅のロービングの最初の幅に対する比率×100に等しい。

【0209】

拡大は使用される繊維材料に依存する。例えば、炭素繊維から作られた材料の拡大はリネン繊維よりずっと大きい。

【0210】

拡大はまた、ロービング中の繊維の数、その平均直径およびサイジングに起因するその凝集にも依存する。

【0211】

前記少なくとも1つの圧縮ローラーの直径は3mm~500mm、好ましくは10mm~100mm、特に20mm~60mmである。

【0212】

3mm未満では、圧縮ローラーによって生じる繊維の変形が大き過ぎる。

【0213】

有利には、圧縮ローラーは円筒状であり、リブ付きではなく、特に金属である。

【0214】

支持部品(E')が少なくとも1つの圧縮ローラーであるとき、第1の変形に従って、単一の圧縮ローラーが流動床内に存在し、前記予備含浸は前記圧縮ローラーの入口と前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 θ_1 で実施される。

【0215】

前記圧縮ローラーの入口と前記圧縮ローラーに対する垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 θ_1 によって、粉末が集中し、したがって前記圧縮ローラーによるロービングの同時拡大により、より大きいロービング幅に対する予備含浸、したがって改良された背景技術と比較して改良された予備含浸が可能になるという「コーナー効果」を引き起こす領域の生成が可能になる。

【0216】

本明細書を通じて、提供されている角度の値は全て絶対値で表されている。

【0217】

有利には、角度 θ_1 は0~89°、好ましくは5°~85°、好ましくは5°~45°、好ましくは5°~30°である。それにもかかわらず、0~5°の角度 θ_1 は繊維の破断に至る機械的応力の危険を生じる可能性があり、85°~89°の角度 θ_1 は「コーナー効果」を創成するのに十分な機械力を生じない。したがって、0°に等しい角度 θ_1 の値は垂直の繊維に対応する。円筒状圧縮ローラーの高さは調節可能であり、それ故繊維を垂直に配置することが可能であることは明らかである。ロービングの退出が可能になるように槽の壁が穴あきであったとしたら本発明の範囲外ではないであろう。有利には、槽の入口端(23a)はローラー、特に円筒状で回転するローラーを備えており、その上を前記ロービングが通過し、それ故予備含浸に先立って拡大が起こる。

【0218】

1つの実施形態において、拡大は槽の入口端(23a)で始まり、上で定義した前記支持体(E')で継続する。別の実施形態において、1以上の支持体(E'')が、拡大が始まる流動床を含む槽の上流に存在する。

【0219】

10

20

30

40

50

支持体（E''）は材料、形状およびその特性（形状に基づいた直径、長さ、幅、高さ、等）に関して（E）について定義した通りである。

【0220】

有利には、支持体（E''）は円筒状でリブなしのローラー、特に金属である。

【0221】

有利には、前記少なくとも1つの圧縮ローラーの直径は3mm～500mm、好ましくは10mm～100mm、特に20mm～60mmである。

【0222】

3mm未満では、圧縮ローラーにより生じる繊維の変形が大き過ぎる。

【0223】

有利には、前記少なくとも1つの支持部品（E''）は1～15個の円筒状圧縮ローラー（R'1～R'15）、好ましくは3～15個の圧縮ローラー（R'3～R'15）、特に3～6個の圧縮ローラー（R'3～R'6）から構成される。

【0224】

有利には、前記ローピングは第1の圧縮ローラーR'1および前記圧縮ローラーR'1'の水平接線と0.1～89°、特に5～75°、特に10～45°の角度θ1を形成し、前記ローピングは前記圧縮ローラーR'1に接触して拡がる。

【0225】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と89°超～360°（360°の剰余）の角度を形成したら本発明の範囲外ではないであろう。

【0226】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0227】

第2の変形によると、前記少なくとも1つの支持部品（E）は2つの圧縮ローラー、特に円筒状圧縮ローラーから構成される。

【0228】

有利には、前記ローピングは第1の圧縮ローラーR'1および前記圧縮ローラーR'1'の水平接線と0～180°、特に5～75°、特に10～45°の角度θ1を形成し、前記ローピングは前記圧縮ローラーR'1と接触して拡がる。

【0229】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と180°超～360°（360°の剰余）の角度を形成したのなら本発明の範囲から外れるものではないだろう。

【0230】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0231】

有利には、前記ローピングは第2の圧縮ローラーR'2および前記圧縮ローラーR'2'の水平接線と0～180°、特に5～75°、特に10～45°の角度θ2を形成し、前記ローピングは前記第2の圧縮ローラーと接触して拡がる。

【0232】

ローピングが前記圧縮ローラーR'2の前記水平接線と180°超～360°（360°の剰余）の角度を形成したのなら本発明の範囲から外れるものではないだろう。

【0233】

ローピングが前記圧縮ローラーR'2の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0234】

10

20

30

40

50

一般に、前記ローピングとローラー R'_{3-i} で形成される角度 θ_{3-i} (i は 3 ~ 15) は 0 ~ 180°、特に 5 ~ 75°、特に 10 ~ 45° である。

【0235】

ローピングが前記圧縮ローラー R'_{3-i} の前記水平接線と 180° 超 ~ 360° (360° の剰余) の角度を形成したのならば本発明の範囲外ではないであろう。

【0236】

ローピングが前記圧縮ローラー R'_{3-i} の前記水平接線と少なくとも 360° の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも 1 つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0237】

一般に、各々のローラー R'_i 間および最も低いローラーと最も高いローラーとの間の高さの差は 0 以上である。

【0238】

有利には、ローラー R'_i の各々の間の高さの差は 1 ~ 20 cm、好ましくは 2 ~ 15 cm である。

【0239】

一般に、ローラー R'_i の各々の間の距離は 0 より大きく、特に 1 ~ 50 cm、好ましくは 2 ~ 30 cm、特に 3 ~ 20 cm である。

【0240】

有利には、拡大は上で定義された支持体 (E'') で始まり、場合により槽の入口端で、次いで上で定義された前記支持体 (E') で継続する。

【0241】

拡大は次いで通過後圧縮ローラー (E') で最大になる。

【0242】

有利には、支持体 (E'') の入口と前記流動床の槽の出口との間の前記ローピングの拡大割合は 100% ~ 1000%、好ましくは 100% ~ 800%、好ましくは 100% ~ 500%、好ましくは 100% ~ 200% である。拡大割合は、ローピングの最終の幅のローピングの最初の幅に対する比率 $\times 100$ に等しい。

【0243】

有利には、支持体 (E'') の入口と出口との間の前記ローピングの拡大割合は、100% ~ 1000%、好ましくは 100% ~ 800%、好ましくは 200% ~ 800%、好ましくは 400% ~ 800% である。

【0244】

図 3 は、限定されることはないが、単一の圧縮ローラー (24) または (R_1) を有する実施形態を記載しており、槽 (10) は単一の円筒状圧縮ローラーが存在する流動床 (12) を含み、角度 θ_1 が示されている。

【0245】

繊維の矢印は繊維の通過方向を示す。

【0246】

有利には、前記流動床中の前記粉末のレベルは少なくとも前記圧縮ローラーの半分の高さに位置する。

【0247】

角度 θ_1 で生じる「コーナー効果」が 1 つの面への含浸を好むが、圧縮ローラーのおかげで得られる前記ローピングの拡大により、前記ローピングの他の面への予備含浸も可能になることは明らかである。言い換えると、前記予備含浸は前記少なくとも 1 つの圧縮ローラー R_1 の入口と前記圧縮ローラー R_1 の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_1 で前記ローピングの 1 つの面を好むが、拡大はまた他の面の含浸も可能にする。

【0248】

角度 θ_1 は上に定義されている通りである。

10

20

30

40

50

【0249】

第2の変形によると、支持部品(E')が少なくとも1つの圧縮ローラーであるとき、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂は前記流動床内にあり、前記予備含浸は前記圧縮ローラーR₁の入口と前記圧縮ローラーR₁の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_1 で、および/または前記圧縮ローラーR₂の入口と前記圧縮ローラーR₂の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_2 で行われ、前記圧縮ローラーR₁は前記圧縮ローラーR₂に先行し、前記ローピングは圧縮ローラーR₂の上方(図4および5)または下方(図6および7)を通過することができる。

【0250】

有利には、2つの圧縮ローラーは同一または異なる形状を有し、凸状、凹面状または円筒状の形状から選ばれる。 10

【0251】

有利には、2つの圧縮ローラーは同じ円筒状のリブなしであり、特に金属である。

【0252】

2つの圧縮ローラーの直径もまた同一または異なることができ、上に定義されている通りである。

【0253】

有利には、2つの圧縮ローラーの直径は同一である。

【0254】

2つの圧縮ローラーR₁およびR₂は互いに、および槽の底に対して同じレベル(図5および6)、または互いに、および槽の底に対してずれていることができ、圧縮ローラーR₁の高さは槽の底に対して圧縮ローラーR₂より高いか低い(図4および7)。 20

【0255】

有利には、2つのローラーが異なる高さにあり、ローピングがローラーR₂の上方を通過するとき、 θ_2 は0~90°である。

【0256】

有利には、前記予備含浸は次いで、前記圧縮ローラーR₁の入口および前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_1 で前記ローピングの一面に対して、ならびに前記圧縮ローラーR₂の入口と前記圧縮ローラーR₂の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_2 で前記ローピングの反対側の面に対して実施され、これはローラーR₂の上方を通過することによって得られる。 30

【0257】

有利には、この実施形態において前記ローピングは各々の角度 θ_1 および θ_2 で広げられる。

【0258】

図5は、限定されることはないが、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂を有する実施形態を記載しており、R₁はR₂に先行し、槽(10)は流動床(12)を含み、流動床内に2つの円筒状圧縮ローラーが同じレベルで並んで存在しており、この場合前記ローピングは前記圧縮ローラーR₁およびR₂の間から出て来る。

【0259】

この場合、角度 θ_2 は0に等しく、前記ローピングはローラーR₂の上方を通過する。 40

【0260】

繊維の矢印は繊維の通過方向を示す。

【0261】

あるいは、前記ローピングは前記圧縮ローラーR₁とR₂の間の入口を通過し、前記圧縮ローラーR₂の表面の一部または全部と接触した後出て来る。

【0262】

有利には、前記ローピングは入口で前記圧縮ローラーR₁の表面の一部または全部と接触し、ローラーR₂の下方で前記圧縮ローラーR₂の表面の一部または全部と接触した後圧縮ローラーR₂の外側に出て来る。角度 θ_2 は前記圧縮ローラーR₂の入口と前記圧縮ロ 50

ーラー R₂ の垂直接線との間で前記ローピングにより形成され、この場合角度 $\theta_2 = 90^\circ$ である。

【0263】

したがって、前記予備含浸は、前記圧縮ローラー R₁ の入口と前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_1 で前記ローピングの一面に対して、また前記圧縮ローラー R₂ の入口と前記圧縮ローラー R₂ の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_2 で前記ローピングの同じ面に対して行われるが、拡大により他の面へ含浸させることも可能になる。

【0264】

有利には、この実施形態における前記ローピングは各々の角度 θ_1 および θ_2 で広げられる。 10

【0265】

図6は、2つの圧縮ローラー R₁ および R₂ を互いに同じレベルに有する代表的な実施形態の例示を示す。

【0266】

第2の変形の別の実施形態によると、2つの圧縮ローラーが存在するとき、2つの圧縮ローラー R₁ と R₂ との間の距離は 0.15 mm から槽の最大寸法と等価な長さまで、好ましくは 10 mm ~ 50 mm であり、2つの圧縮ローラー R₁ と R₂ との間の高さの差は 0 から槽の最大高さから2つの圧縮ローラーの直径を差し引いたものに相当する高さまで、好ましくは 0.15 mm から槽の最大高さから2つの圧縮ローラーの直径を差し引いたものに相当する高さまで、より好ましくは 10 mm ~ 300 mm の高さの差であり、R₂ が上側の圧縮ローラーである。 20

【0267】

本明細書を通じて、2つのローラー間の高さの差および2つのローラー間の距離は(槽の上流、槽内または加熱システムのどこに設置されていようと)各々のローラーの中心に対して決定される。

【0268】

有利には、2つの圧縮ローラーが存在し、互いに同じレベルにあるとき、前記流動床中の前記粉末のレベルは少なくとも前記2つの圧縮ローラーの半分の高さに設置される。

【0269】

図7は、限定されることはないが、2つの圧縮ローラー R₁ および R₂ を有する実施形態を記載しており、R₁ は R₂ に先行し、槽(10)は流動床(12)を含み、流動床中で2つの円筒状圧縮ローラーは異なるレベルで存在しており、角度 θ_1 および θ_2 を示す。 30

【0270】

圧縮ローラー R₁ および R₂ の直径は図4、5、6および7で同じに示されているが、各々の円筒状圧縮ローラーの直径は異なることができ、圧縮ローラー R₁ の直径は上に定義されている範囲内で圧縮ローラー R₂ より大きいまたは小さいことができる。

【0271】

有利には、2つの圧縮ローラーの直径は同じである。

【0272】

圧縮ローラー R₁ が圧縮ローラー R₂ より大きかったとしても本発明の範囲を超えることはないであろう。 40

【0273】

第3の変形によると、2つの圧縮ローラーが異なるレベルで存在し、少なくとも1つの第3の圧縮ローラー R₃ も存在し、高さ方向で圧縮ローラー R₁ と R₂ との間に設置されている(図8)。

【0274】

有利には、前記ローピングは入口で前記圧縮ローラー R₁ の表面の一部または全部と、次いで前記圧縮ローラー R₃ の表面の一部または全部と接触し、そして前記圧縮ローラー R₂ の表面の一部または全部と接触した後出て来る。 50

【0275】

有利には、前記予備含浸は、前記ローピングの一面に対して前記少なくとも1つの圧縮ローラーR₁の入口と前記圧縮ローラーR₁の垂直接線との間で前記ローピングにより形成された角度 θ_1 で、ならびに前記圧縮ローラーR₃の垂直接線との間で前記ローピングにより形成された角度 θ_3 で、そして他の面に対して前記圧縮ローラーR₂の垂直接線との間で前記ローピングにより形成された角度 θ_2 で実施される。

【0276】

有利には、2つの圧縮ローラーが異なるレベルで存在し、少なくとも1つの第3の圧縮ローラーR₃も存在するとき、前記少なくとも1つの圧縮ローラーR₂の入口と前記圧縮ローラーR₂の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_2 は180°~45°、特に120°~60°である。

10

【0277】

有利には、角度 θ_3 は0°~180°、有利には45°~135°である。

【0278】

図8は、限定することなく、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂、ならびに第3の圧縮ローラーR₃を有する流動床(12)を含む槽(10)の実施形態を記載しており、R₁はR₂に先行し、角度 θ_1 、 θ_2 および θ_3 が示されている。

【0279】

圧縮ローラーR₁、R₂およびR₃の直径は図8で同じに示されているが、各々の円筒状圧縮ローラーの直径は異なることができ、または2つの圧縮ローラーが同じ直径を有することができ、第3のものは異なり、上に定義されている範囲内でより大きいかもしくはより小さい直径を有することができる。

20

【0280】

有利には、3つの圧縮ローラーの直径は同じである。

【0281】

有利には、この第3の変形において、前記ローピングの拡大の第2の制御は圧縮ローラーR₃で実施され、拡大の第3の制御は圧縮ローラーR₃で実施される。

【0282】

この第3の変形において滞留時間は上に定義されている通りである。

【0283】

有利には、この第3の変形において、前記流動床中の前記粉末のレベルは少なくとも前記圧縮ローラーR₂の半分の高さに配置される。

30

【0284】

この第3の変形において、前記ローピングが入口で前記圧縮ローラーR₁の表面の一部または全部と、次いで前記圧縮ローラーR₂の表面の一部または全部と接触し、そして前記圧縮ローラーR₃の表面の一部または全部と接触した後に出て来るとしても本発明の範囲外ではないであろう。

【0285】

1つの有利な実施形態によると、本発明は、単一の熱可塑性ポリマーマトリックスを使用し、熱可塑性ポリマー粉末が流動化可能であることを特徴とする、上に定義されている方法に関する。

40

【0286】

用語「流動化可能な」とは、流動床に適用される空気流量が図10に示されている最小流動化流量(U_{mf})と最小泡立ち流量(U_{mf})の間であることを意味する。

【0287】

最小流動化流量未満では、流動化はなく、ポリマー粉末粒子は床中に落ち、もはや懸濁状態ではなく、本発明による方法は実施することができない。

【0288】

最小泡立ち流量を超えると、粉末粒子は飛び去り、流動床の組成を一定に保つことができない。

50

【0289】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径 D_{90} は $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 、有利には $80 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0290】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径 D_{10} は $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、有利には $15 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0291】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径は比率 D_{90} / D_{10} で、または $1.5 \sim 50$ 、有利には $2 \sim 10$ である。

【0292】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の平均の体積直径 D_{50} は $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より特定的には $45 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

10

【0293】

熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径 (D_{10} 、 D_{50} および D_{90}) は規格 ISO 9276 : 2014 に従って定義される。

【0294】

「 D_{50} 」は、体積による平均直径、すなわち、粒子の検査した集団を正確に半分に分ける粒径の値に対応する。

【0295】

「 D_{90} 」は、体積による粒径分布の積算曲線の 90% の値に対応する。

20

【0296】

「 D_{10} 」は、粒子の体積の 10% の大きさに対応する。

【0297】

本発明による方法の別の実施形態によると、流動床を含む槽の入口におけるローピングの張力を制御するために流動床を含む槽の前にクリールが存在する。

【0298】

場合により、本発明による方法において、流動床を含む槽の後に 1 以上の支持体が存在する。

【0299】

場合により、前記槽の出口でブレーキを用いて予備含浸工程に使用される槽の入口と出口との間に差動電圧をかける。

30

【0300】

ガンで噴霧する工程

繊維材料の予備含浸の工程は、槽 (30) を含み、ローラー入口でポリマー粉末を繊維材料に噴霧するための 1 以上のノズルまたは 1 以上のガンを含む、噴霧による連続予備含浸のための装置の 1 以上のローピングの通過によって実施される。

【0301】

ポリマー粉末またはポリマーは、槽内でノズルまたはガンを用いて、特に圧縮ローラーの支持部品 (E') で (入口において) 前記繊維材料に噴霧する。ローピングはこの槽内で循環する。

40

【0302】

(E') または圧縮ローラーは流動床に対して定義された通りである。

【0303】

槽は任意の形状、特に円筒状または平行六面体、特に直方体または立方体、有利には直方体であることができる。

【0304】

槽は開放型または閉鎖型の槽であることができる。有利には開放型である。

【0305】

槽が閉鎖型である場合には、ポリマー粉末が前記槽を出て行くことができないように密封システムを備えている。

50

【0306】

したがって、この予備含浸工程は乾燥経路で実施され、すなわち、熱可塑性ポリマーマトリックスは粉末形態であり、空気中で噴霧されるが、溶媒または水に分散することができない。

【0307】

予備含浸させる各々のローピングは、シリンダー（図示してない）により作り出された牽引の下リールで装置からほどかれる。好ましくは、装置は複数のリールを含み、各々のリールは予備含浸させるローピングをほどくことを可能にする。それ故、幾つかの繊維ローピングを同時に予備含浸させることが可能である。各々のリールは、各々の繊維ローピングに張力をかけるようにブレーキ（図示してない）を備えている。この場合、調整モジュールが繊維ローピングを互いに平行に配置することを可能にする。このように、繊維ローピングは互いに接触することができず、このため互いの摩擦による繊維の機械的損傷を回避することが可能になる。

10

【0308】

繊維ローピングまたは平行の繊維ローピングは次いで、図12の場合圧縮ローラー（33）である支持部品を備えた槽（30）に入る。繊維ローピングまたは平行の繊維ローピングは次に、予備含浸後前記繊維材料に対する前記ノズル（または前記複数のノズル）または前記ガンによる前記粉末の噴霧流量をチェックした後槽から出て来る。

【0309】

「支持部品」とは、槽内でローピングがその上を通過することができるあらゆる系をいう。支持部品はローピングが上方を通過することができる限りいかなる形状も有することができる。

20

【0310】

本発明を制限することなく、支持部品の一例を図11に詳細に示す。

【0311】

この予備含浸は、ポリマー粉末が、繊維ローピングに浸透し、粉末化したローピングの槽の外部への輸送を支持するのに十分なほどに繊維を接着することが可能になるように実施される。

【0312】

浴はローピングがその上を通過する静止または回転支持体を備えており、それ故前記ローピングを広げさせ、前記ローピングの予備含浸を可能にする。

30

【0313】

上に示した本発明方法は乾燥経路により行われる。

【0314】

本発明方法は、槽の前または槽において実施装置の要素に対する繊維材料の摩擦により現れることがあるがいずれにしても不本意の電荷である静電荷の存在を除外しない。

【0315】

有利には、槽は少なくとも1つの支持部品を含み、前記ローピングは前記少なくとも1つの支持部品の表面の一部または全部と接触する。

【0316】

ガラス繊維のような繊維材料がサイジングを有するならば、槽内に繊維材料を通過させる前に任意選択の脱サイジング工程を行うことができる。用語「サイジング」とは、ダイを出て行く強化用繊維（テキスタイルサイジング）およびファブリック（プラスチックサイジング）に適用される表面処理をいう。

40

【0317】

ダイを出て行く繊維に適用される「テキスタイル」サイジングは、繊維同士の互いの凝集を確実にし、摩耗を低減し以後の取扱い（織る、ドレーピング、編む）を容易にし、静電荷の生成を防ぐ結合剤を堆積することからなる。

【0318】

ファブリックに適用される「プラスチック」サイジングまたは「仕上げ」は結合剤を堆積

50

することからなり、その役割は繊維と樹脂間の物理化学的結合を確実にし、繊維をその環境から保護することである。

【0319】

有利には、ノズルまたはガンによる粉末の噴霧流量は $10 \text{ g/min} \sim 400 \text{ g/min}$ 、特に $20 \sim 150 \text{ g/min}$ である。

【0320】

この流量は各々のガンまたはノズルに対するものであり、各々のガンまたはノズルに対して同一または異なることができる。

【0321】

繊維材料に対する粉末の噴霧流量は繊維材料の予備含浸にとって本質的である。

10

【0322】

10 g/min 未満の空気流量では粉末を運搬するのに充分でない。

【0323】

400 g/min を超えると状態が乱流となる。

【0324】

有利には、前記予備含浸工程は前記槽の入口と出口との間で前記ローピングの同時の拡大と共に行われる。

【0325】

「前記槽の入口」という表現は、ノズルまたはガンと共にローラーを含む槽の縁の垂直接線に対応する。

20

【0326】

「前記槽の出口」という表現は、ノズルまたはガンと共にローラーを含む槽の他の縁の垂直接線に対応する。

【0327】

したがって、槽の幾何学に基づいて、その入口と出口との間の距離は円筒の場合直径に、立方体の場合辺に、または直方体の場合幅または長さに対応する。拡大は、前記ローピングを構成するできるだけ多くの各々の繊維をその最も接近した環境で包囲する他の繊維から離して単数にすることからなり、ローピングの横断方向の拡大に対応する。

【0328】

言い換えると、横断方向の拡大またはローピングの幅が槽の入口と槽の出口との間で増大し、それ故繊維材料の改良された予備含浸が可能になる。

30

【0329】

槽は開放型または閉鎖型であることができ、特に開放型である。

【0330】

有利には、槽は少なくとも1つの支持部品を含み、前記ローピングは前記少なくとも1つの支持部品の表面の一部または全部と接触する。

【0331】

図11は支持部品を含む槽(20)を記載しており、支持部品の高さ(22)は調節可能である。

【0332】

ローピング(21a)は予備含浸前のローピングに対応しており、前記少なくとも1つの支持部品の表面の一部または全部と接触し、したがって支持部品(22)の表面上を少なくとも部分的または全体的に通過する。前記系(22)は予備含浸が実施される槽内に沈められる。前記ローピングはその後ローラー入口で粉末の噴霧流量をチェックした後槽(21b)を出て行く。

40

【0333】

前記ローピング(21a)は槽の縁(23a)と接触してもしなくてもよく、この縁は回転もしくは静止ローラー、または平行六面体の縁であることができる。

【0334】

有利には、前記ローピング(21a)は槽の入口端(23a)と接触する。

50

【 0 3 3 5 】

有利には、槽の出口端（ 2 3 b ）はローラーであり、特に円筒状で回転する。

【 0 3 3 6 】

前記ローピング（ 2 1 b ）は槽の出口端（ 2 3 b ）と接触してもしなくてもよく、この端はローラー、特に円筒状で回転するかもしくは静止したローラー、または平行六面体の縁であることができる。

【 0 3 3 7 】

有利には、前記ローピング（ 2 1 b ）は槽の出口端（ 2 3 b ）と接触する。

【 0 3 3 8 】

有利には、槽の出口端（ 2 3 b ）はローラーであり、特に円筒状で回転する。

10

【 0 3 3 9 】

有利には、前記ローピング（ 2 1 a ）は槽の入口端（ 2 3 a ）と接触し、槽の出口端（ 2 3 b ）はローラーであって、特に円筒状で回転し、前記ローピング（ 2 1 b ）は槽の出口端（ 2 3 b ）と接触し、槽の入口端（ 2 3 b ）はローラーであり、特に円筒状で回転する。

【 0 3 4 0 】

有利には、前記ローピング（ 2 1 a ）は槽の入口端（ 2 3 a ）と接触し、ローラー、特に円筒状で回転し、前記ローピング（ 2 1 b ）は槽の出口端（ 2 3 b ）に触れない。

【 0 3 4 1 】

有利には、前記支持部品は前記ローピングの方向に対して垂直である。

20

【 0 3 4 2 】

有利には、前記ローピングの前記拡大は少なくとも前記少なくとも 1 つの支持部品のところで実施される。

【 0 3 4 3 】

したがって、ローピングの拡大は主として支持部品のところで実施されるが、ローピングと前記縁が接触するのであれば槽の縁でも実施され得る。

【 0 3 4 4 】

別の実施形態において、前記少なくとも 1 つの支持部品は凸状、凹面状または円筒状の形状の圧縮ローラーである。

【 0 3 4 5 】

凸状の形状は拡大に好都合であり、一方凹面状の形状は拡大に不都合であるがそれにもかかわらず存在する。

30

【 0 3 4 6 】

「圧縮ローラー」という表現は、通過するローピングが、前記圧縮ローラーの表面に部分的または全体的に押し付けられることを意味し、これにより前記ローピングの拡大が起こる。

【 0 3 4 7 】

有利には、前記少なくとも 1 つの圧縮ローラーは円筒状であり、前記槽の入口と出口との間の前記ローピングの拡大割合は 1 0 0 % ~ 1 0 0 0 %、好ましくは 1 0 0 % ~ 8 0 0 %、好ましくは 1 0 0 % ~ 8 0 0 %、好ましくは 1 0 0 % ~ 2 0 0 % である。拡大のパーセント割合はローピングの最終の幅のローピングの最初の幅に対する比率 × 1 0 0 に等しい。

40

【 0 3 4 8 】

拡大は使用する繊維材料に依存する。例えば、炭素繊維からできた材料の拡大はリネン繊維よりずっと大きい。

【 0 3 4 9 】

拡大はまたローピング内の繊維の数、その平均直径およびサイジングに起因するその凝集にも依存する。

【 0 3 5 0 】

前記少なくとも 1 つの圧縮ローラーの直径は 3 m m ~ 5 0 0 m m、好ましくは 1 0 m m ~

50

100 mm、特に20 mm ~ 60 mmである。

【0351】

3 mm未満では、圧縮ローラーにより引き起こされる繊維の変形が大き過ぎる。

【0352】

有利には、圧縮ローラーは円筒状であり、リブ付きではなく、特に金属である。

【0353】

支持部品が少なくとも1つの圧縮ローラーであるとき、第1の変形に従って、単一の圧縮ローラーが槽内に存在し、前記予備含浸が前記圧縮ローラーの入口と前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 γ で行われる。

【0354】

前記圧縮ローラーの入口と前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 γ は、粉末が集中する領域の生成を可能にし、それ故、前記圧縮ローラーによるロービングの同時の拡大で、より大きいロービング幅にわたる予備含浸、したがって改良された背景技術と比較して改良された予備含浸を可能にする「コーナー効果」を生じることができる。

【0355】

有利には、角度 γ は0 ~ 89°、好ましくは5° ~ 85°、好ましくは5° ~ 45°、好ましくは5° ~ 30°である。

【0356】

それにもかかわらず、0 ~ 5°の角度 γ は繊維の破断に至る機械的応力の危険を生じる可能性があり、85° ~ 89°の角度 γ は「コーナー効果」を引き出す十分な機械力を作り出さない。

【0357】

したがって、0°に等しい角度 γ の値は垂直の繊維に対応する。円筒状圧縮ローラーの高さが調節可能であり、それ故繊維を垂直に配置することが可能なことは明らかである。

【0358】

槽の壁の表面がロービングの退出を可能にするように穴あきであっても本発明の範囲外ではない。

【0359】

有利には、槽の入口端(23a)は特に円筒状で回転するローラーを備えており、前記ロービングはその上を通過し、それ故予備含浸に先立って拡大を起こす。

【0360】

1つの実施形態において、拡大は槽の入口端(23a)で始まり、上で定義された前記支持体(E')で継続する。

【0361】

別の実施形態において、1以上の支持体(E'')が流動床を含む槽の上流に存在し、そこで拡大が始まる。

【0362】

支持体(E'')は(E')に対して定義した通りである。

【0363】

有利には、拡大は上で定義された支持体(E'')で始まり、場合により槽の入口端で、次いで上で定義された前記支持体(E')で継続する。

【0364】

拡大は次いで圧縮ローラー(E')を通過した後最大である。

【0365】

有利には、支持体(E'')の入口と槽の出口との間の前記ロービングの拡大割合は100% ~ 1000%、好ましくは100% ~ 800%、好ましくは100% ~ 500%、好ましくは100% ~ 200%である。拡大の割合は、ロービングの最終の幅のロービングの最初の幅に対する比率 $\times 100$ に等しい。

【0366】

10

20

30

40

50

有利には、支持体（E''）の入口と出口との間の前記ローピングの拡大割合は、100%～1000%、好ましくは100%～800%、好ましくは200%～800%、好ましくは400%～800%である。

【0367】

図12は、限定されることはないが、単一の圧縮ローラーを有する実施形態を記載しており、槽（30）は粉末（32）のためのスプレーガン（31）を含み、単一の円筒状圧縮ローラー（33）が存在しており、角度 θ_1 が示されている。

【0368】

繊維の矢印は繊維の通過方向を示す。

【0369】

有利には、前記槽内の前記粉末のレベルは少なくとも前記圧縮ローラーの半分の高さに設置されている。

【0370】

角度 θ_1 により引き起こされる「コーナー効果」は1つの面への予備含浸を好むが、圧縮ローラーのおかげで得られる前記ローピングの拡大により前記ローピングの他の面への予備含浸も可能になることが明白である。言い換えると、前記予備含浸は前記少なくとも1つの圧縮ローラーR' θ_1 （33）の入口と前記圧縮ローラーR' θ_1 の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_1 で前記ローピングの1つの面を優先するが、拡大はまた他の面の予備含浸も可能にする。

【0371】

角度 θ_1 は上に定義されている通りである。

【0372】

前記ローピングの拡大により前記ローピングの予備含浸が可能になる。

【0373】

第2の変形によると、支持部品が少なくとも1つの圧縮ローラーであるとき、2つの圧縮ローラーR' θ_1 およびR' θ_2 が前記槽内にあり、前記予備含浸は前記圧縮ローラーR' θ_1 の入口と前記圧縮ローラーR' θ_1 の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_1 で、および/または前記圧縮ローラーR' θ_2 の入口と前記圧縮ローラーR' θ_2 の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度 θ_2 で行われ、前記圧縮ローラーR' θ_1 は前記圧縮ローラーR' θ_2 に先行し、前記ローピングはローラーR' θ_2 の上方（図13および14）または下方（図15および16）を通過することができる。

【0374】

有利には、2つの圧縮ローラーは同一または異なる形状を有し、凸状、凹面状または円筒状の形状から選ばれる。

【0375】

有利には、2つの圧縮ローラーは同じ円筒状のリブなしであり、特に金属である。

【0376】

2つの圧縮ローラーの直径もまた同一または異なることができ、上に定義されている通りである。

【0377】

有利には、2つの圧縮ローラーの直径は同じである。

【0378】

2つの圧縮ローラーR' θ_1 およびR' θ_2 は、互いに、および槽の底に対して同じレベルであることができ（図14および15）、または互いに、および槽の底に対してずれていることができ、圧縮ローラーR' θ_1 の高さが槽の底に対して圧縮ローラーR' θ_2 より高いかまたは低い（図13および16）。

【0379】

有利には、2つのローラーが異なる高さであり、ローピングがローラーR' θ_2 の上方を通過するとき、 θ_2 は0～90°である。

【0380】

10

20

30

40

50

有利には、前記予備含浸はその際前記圧縮ローラー $R'1$ の入口および前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 θ_1 で前記ロービングの一面に対して、そして前記圧縮ローラー $R'2$ の入口と前記圧縮ローラー $R'2$ の垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 θ_2 で前記ロービングの反対側の面に対して実施され、これはローラー $R'2$ の上方を通過することにより得られる。

【0381】

有利には、この実施形態において前記ロービングは各々の角度 θ_1 および θ_2 で拡大に付される。

【0382】

図14は、限定されることはないが、2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ を含む実施形態を記載しており、 $R'1$ は $R'2$ に先行し、槽(30)は粉末(32)スプレーガン(31)を含んでおり、2つの円筒状圧縮ローラーは同じレベルで並んで存在しており、前記ロービングが前記圧縮ローラー $R'1$ と $R'2$ との間から出て来る場合を示している。

10

【0383】

この場合、角度 θ_2 は0に等しく、前記ロービングはローラー $R'2$ の上方を通過する。

【0384】

繊維の矢印は繊維の通過方向を示す。

【0385】

あるいは、前記ロービングは入口で前記圧縮ローラー $R'1$ と $R'2$ の間を通過し、前記圧縮ローラー $R'2$ の表面の一部または全部と接触した後出て来る。

20

【0386】

有利には、前記ロービングは入口で前記圧縮ローラー $R'1$ の表面の一部または全部と接触し、ローラー $R'2$ の下方で前記圧縮ローラー $R'2$ の表面の一部または全部と接触した後圧縮ローラー $R'2$ の外側に出て来る。角度 θ_2 は前記圧縮ローラー $R'2$ の入口と前記圧縮ローラー $R'2$ の垂直接線との間で前記ロービングにより形成され、この場合角度 $\theta_2 = 90^\circ$ である。

【0387】

したがって、前記予備含浸は前記圧縮ローラー $R'1$ の入口と前記圧縮ローラーの垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 θ_1 で前記ロービングの一面に対して、そして前記圧縮ローラー $R'2$ の入口と前記圧縮ローラー $R'2$ の垂直接線との間で前記ロービングにより形成される角度 θ_2 で前記ロービングの同じ面に対して実施されるが、拡大が他の面を予備含浸させることも可能にする。

30

【0388】

有利には、この実施形態において前記ロービングは各々の角度 θ_1 および θ_2 で拡大に付される。

【0389】

図15は、2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ を互いに同じレベルに有する代表的な実施形態を示す。

40

【0390】

第2の変形のもう1つ別の実施形態によると、2つの圧縮ローラーが存在するとき、2つの圧縮ローラー $R'1$ と $R'2$ の距離は0.15mmから槽の最大の寸法と等価な長さまで、好ましくは10mm~50mmであり、2つの圧縮ローラー $R'1$ と $R'2$ との高さの差は0から槽の最大の高さから2つの圧縮ローラーの直径を差し引いたものに対応する高さまで、好ましくは0.15mmから槽の最大の高さから2つの圧縮ローラーの直径を差し引いたものに対応する高さまであり、より好ましくは高さの差は10mm~300mmであり、 $R'2$ は上側の圧縮ローラーである。

【0391】

図16は、限定されることはないが、2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ を有し、 $R'1$

50

' 1 'が' 2 'に先行し、槽(30)が粉末(32)スプレーガン(31)を含み、2つの円筒状圧縮ローラーが異なるレベルで存在し、角度' 1 'および' 2 'を示す実施形態を記載する。

【0392】

前記繊維材料に対する各々のガンによる前記粉末の噴霧流量は同一または異なり、特に同一である。

【0393】

圧縮ローラー' 1 'および' 2 'の直径は図13、14、15および16では同一として示されているが、各々の円筒状圧縮ローラーの直径は異なることができ、圧縮ローラー' 1 'の直径が上に定義されている範囲内で圧縮ローラー' 2 'の直径より大きいかまたは小さい可能性がある。

10

【0394】

有利には、2つの圧縮ローラーの直径は同じである。

【0395】

圧縮ローラー' 1 'が圧縮ローラー' 2 'より大きくても本発明の範囲を超えることはないであろう。

【0396】

第3の変形によると、2つの圧縮ローラーが異なるレベルで存在するとき、少なくとも1つの第3の圧縮ローラー' 3 'も存在し、高さ方向で圧縮ローラー' 1 'と' 2 'との間に配置される(図17)。各々の圧縮ローラーは粉末(32)スプレーガン(31)を含み、ローラー入口の前記繊維材料に対する各々のガンによる前記粉末の噴霧流量は同一または異なり、特に同じである。

20

【0397】

有利には、前記ローピングは入口で前記圧縮ローラー' 1 'の表面の一部または全部と、次いで前記圧縮ローラー' 3 'の表面の一部または全部と接触し、前記圧縮ローラー' 2 'の表面の一部または全部と接触した後出て来る。

【0398】

有利には、前記予備含浸は前記ローピングの一面に対して前記少なくとも1つの圧縮ローラー' 1 'の入口と前記圧縮ローラー' 1 'の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度' 1 'で、また前記圧縮ローラー' 3 'の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度' 3 'で、他の面に対して前記圧縮ローラー' 2 'の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度' 2 'で実施される。

30

【0399】

有利には、2つの圧縮ローラーが異なるレベルで存在し、少なくとも1つの第3の圧縮ローラー' 3 'も存在するとき、前記少なくとも1つの圧縮ローラー' 2 'の入口と前記圧縮ローラー' 2 'の垂直接線との間で前記ローピングにより形成される角度' 2 'は $180^\circ \sim 45^\circ$ 、特に $120^\circ \sim 60^\circ$ である。

【0400】

有利には、角度' 3 'は $0^\circ \sim 180^\circ$ 、有利には $45^\circ \sim 135^\circ$ である。

【0401】

図17は、限定することなく、2つの圧縮ローラー' 1 'および' 2 'を含む槽(30)を有し、' 1 'が' 2 'に先行し、第3の圧縮ローラー' 3 'があり、角度' 1 '、' 2 'および' 3 'を示す実施形態を記載する。

40

【0402】

圧縮ローラー' 1 '、' 2 'および' 3 'の直径は図17で同じとして示されているが、各々の円筒状圧縮ローラーの直径は異なることができ、または2つの圧縮ローラーが同じ直径を有することができ、第3が異なっており、上に定義されている範囲内でより大きいかまたはより小さい直径を有することができる。

【0403】

有利には、3つの圧縮ローラーの直径は同じである。

50

【0404】

有利には、この第3の変形において、前記ローピングの拡大の第2の制御は圧縮ローラーR'3'で実施され、拡大の第3の制御は圧縮ローラーR'3'で実施される。

【0405】

この第3の変形において噴霧流量は上に定義されている通りである。

【0406】

この第3の変形において、前記ローピングが入口で前記圧縮ローラーR'1'の表面の一部または全部と、次いで前記圧縮ローラーR'2'の表面の一部または全部と接触し、前記圧縮ローラーR'3'の表面の一部または全部と接触した後出てくれば本発明の範囲外ではないであろう。

10

【0407】

有利には、もう1つ別の変形において、6~10個のローラーが存在し、同じレベルである。

【0408】

有利には、槽内の噴霧流量は10g/min~400g/min、特に20~150g/minである。

【0409】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径D90は30~500μm、有利には80~300μmである。

【0410】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径D10は5~200μm、有利には15~100μmである。

20

【0411】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の体積直径は比率D90/D10で、または1.5~50、有利には2~10である。

【0412】

有利には、熱可塑性ポリマー粉末の粒子の平均の体積直径D50は10~300μm、特に30~200μm、より特定のには45~200μmである。

【0413】

粒子の体積直径(D10、D50およびD90)は規格ISO 9276:2014に従って定義される。

30

【0414】

「D50」は、体積による平均直径、すなわち、粒子の検査した集団を正確に半分に分ける粒径の値に対応する。

【0415】

「D90」は、体積による粒径分布の積算曲線の90%における値に対応する。

【0416】

「D10」は、粒子の体積の10%の大きさに対応する。

【0417】

本発明の方法のもう1つ別の実施形態によると、槽の入口における前記ローピングの張力を制御するためにクリールが槽の前に存在する。

40

【0418】

場合により、本発明による方法において、1以上の支持体が槽の後に存在する。

【0419】

場合により、前記槽の出口でブレーキを用いて予備含浸工程のために使用される槽の入口と出口の間に差動電圧をかける。

【0420】

加熱工程

第1の加熱工程は予備含浸工程のすぐ後に続くことができるか、または予備含浸工程を実行するために選択された系に関わりなく、特に流動床、スプレーガンおよび熔融経路から

50

選ばれる系、特に高速の、特に流動床で、予備含浸工程と加熱工程の間に他の工程を行うことができる。

【0421】

それにもかかわらず、少なくとも1つの支持部品(E)を備えた加熱システムにより実施される第1の加熱工程は加熱カレンダーに対応せず、少なくとも1つの加熱システムはいつもありボンを滑らかにし成形するのに必要なカレンダー工程の前に実施される。

【0422】

有利には、前記第1の加熱工程は予備含浸工程のすぐ後に続く。「すぐ後に続く」という表現は、予備含浸工程と前記加熱工程との間に中間の工程がないことを意味する。

【0423】

有利には、単一の加熱工程が予備含浸工程のすぐ後に続いて実施される。

【0424】

有利には、前記少なくとも1つの加熱システムは、加熱オープン、赤外線ランプ、UVランプおよび対流加熱、特に赤外線ランプ、UVランプおよび対流加熱から選択される。

【0425】

繊維材料は加熱システム中の支持体と接触し、支持体は伝導性であり、したがって加熱システムも伝導により機能する。

【0426】

有利には、前記少なくとも1つの加熱システムは赤外線ランプから選択される。加熱システム中の支持体は、熱可塑性半結晶性ポリマーでは、 $T_c - 30 \sim T_m + 50$ 、好ましくは $T_c \sim T_m$ 、非晶性ポリマーでは、 $T_g + 50 \sim T_g + 250$ 、好ましくは $T_g + 100 \sim T_g + 200$ の温度で温度制御される。

【0427】

前記支持部品の温度が、ポリマーの溶融を維持することを可能にすることは明らかである。

【0428】

有利には、前記少なくとも1つの支持部品(E)は凸状、凹面状または円筒状の形状を有する圧縮ローラー R_i である。

【0429】

支持部品(E)および(E'')に対応する圧縮ローラーは材料または形状およびその特性(形状に応じた直径、長さ、幅、高さ、等)に関して同一または異なることができることに留意すべきである。

【0430】

凸状の形状は拡大に好都合であり、一方凹面状の形状は拡大にとって不都合であるが、それにもかかわらず存在する。

【0431】

少なくとも1つの支持部品(E)はまた交互の凸状および凹面状の形状を有することもできる。この場合、凸状の圧縮ローラー上のローピングの通過は前記ローピングの拡大を引き起こし、凹面状の圧縮ローラー上のローピングの通過はローピングを引き戻す、など、必要に応じて、特にコアまでの含浸の均一性を改良することが可能になる。

【0432】

「圧縮ローラー」という表現は、通過するローピングが前記圧縮ローラーの表面に部分的または全体的に押し付けられることを意味しており、これにより前記ローピングの拡大が起こり広げられる。

【0433】

ローラーは回転が制御されるかまたは静止していることができる。

【0434】

ローラーは滑らか、筋がある、または溝付きであることができる。

【0435】

有利には、ローラーは円筒状で筋がある。ローラーに筋があるとき、2つの筋が、前記口

10

20

30

40

50

ローラーの中心から出発して互いに反対方向で存在することができ、したがってローラーの外側に向かってロービングの分離を可能にし、または前記ローラーの外側から出発して互いに反対方向で存在し、したがってローラーの中心方向にロービングを戻すことが可能になる。

【0436】

予備含浸工程に使用される系が何であろうと、特に予備含浸工程が支持部品（E'）を使用して、例えば上記のような少なくとも1つの支持体を有する流動床で行われれば、第1の拡大はこの工程中に起こる。

【0437】

ロービングの第1の拡大は支持部品（E'）に対応する前記圧縮ローラーで前記支持部品（E'）上の前記ロービングの部分的または完全な通過に起因する「コーナー効果」と共に起こり、第2の拡大は加熱工程中に支持部品（E）に対応する前記圧縮ローラーで前記支持部品（E）上の前記ロービングの部分的または完全な通過に起因して起こる。この第2の拡大は、ロービングの加熱システムの通過中、前記支持部品（E）上のその部分的または完全な通過の前に、前記ロービング上のポリマーの溶融に起因するロービングの引き戻しの後に起こる。

10

【0438】

この加熱システムによる前記ポリマーマトリックスの溶融およびロービングの引き戻しと組み合わせられた第2の拡大によって、予備含浸を均質化し、したがって含浸を終了させ、それ故コアまで含浸させ、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも70%、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも80%、特にストリップまたはリボンの体積の少なくとも90%、より特定のにはストリップまたはリボンの体積の少なくとも95%で一定の高い繊維の体積割合を有し、ならびに多孔性を低下させることが可能になる。

20

【0439】

拡大は使用される繊維材料に依存する。例えば、炭素繊維でできた材料の拡大はリネン繊維のそれよりずっと大きい。

【0440】

拡大はまた、ロービング中の繊維の数、その平均直径およびサイジングに起因するその凝集にも依存する。

【0441】

前記少なくとも1つの圧縮ローラー（支持体（E））の直径は3mm～100mm、好ましくは3mm～20mm、特に5mm～10mmである。

30

【0442】

3mm未満では、圧縮ローラーにより引き起こされる繊維の変形が大き過ぎる。

【0443】

有利には、圧縮ローラーは円筒状でリブなしであり、特に金属である。

【0444】

有利には、前記少なくとも1つの支持部品（E）は少なくとも1つの円筒状圧縮ローラーからなる。

【0445】

有利には、前記少なくとも1つの支持部品（E）は1～15個の円筒状圧縮ローラー（R'1～R'15）、好ましくは3～15個の圧縮ローラー（R'3～R'15）、特に6～10個の圧縮ローラー（R'6～R'10）からなる。

40

【0446】

存在する支持部品（E）の数に関わりなく、全てが加熱システムの環境内に配置されるかまたは含まれ、すなわち、加熱システムの外側でないことは明らかである。

【0447】

第1の変形に従って、前記少なくとも1つの支持部品（E）は、特に円筒状の単一の圧縮ローラーからなる。

【0448】

50

有利には、前記ローピングは第1の圧縮ローラーR'1および前記圧縮ローラーR'1の水平接線と0.1~89°、特に5~75°、特に10~45°の角度θ'1を形成し、前記ローピングは前記圧縮ローラーR'1との接触で拡大する。

【0449】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と89°超~360°(360°の剰余)の角度を形成することになったら、本発明の範囲から外れるものではないだろう。

【0450】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

10

【0451】

第2の変形によると、前記少なくとも1つの支持部品(E)は、特に円筒状の2つの圧縮ローラーからなる。

【0452】

有利には、前記ローピングは第1の圧縮ローラーR'1および前記圧縮ローラーR'1の水平接線と0~180°、特に5~75°、特に10~45°の角度θ'1を形成し、前記ローピングは前記圧縮ローラーR'1と接触して広がる。

【0453】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と180°超~360°(360°の剰余)の角度を形成したならば、本発明の範囲から外れるものではないだろう。

20

【0454】

ローピングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0455】

有利には、第2の圧縮ローラーR'2が前記第1の圧縮ローラーR'1の後に存在し、前記ローピングは前記第2の圧縮ローラーR'2および前記圧縮ローラーR'2の水平接線と0~180°、特に5~75°、特に10~45°の角度θ'2を形成し、前記ローピングは前記圧縮ローラーと接触して広がる。

【0456】

ローピングが前記圧縮ローラーR'2の前記水平接線と180°超~360°(360°の剰余)の角度を形成したならば、本発明の範囲から外れるものではないだろう。

30

【0457】

ローピングが前記圧縮ローラーR'2の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはローピングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0458】

ローピングはローラーR'1の下方、次いでローラーR'2の上方を通過する。ローピングのローラーR'1の上方、次いでローラーR'2の下方の通過も本発明の1つの実施形態であることは明らかである。

40

【0459】

ローラーR'2はローラーR'1の上方に配置することができ、前記ローラーR'1は前記ローラーR'2に先行する。

【0460】

ローラーR'2をローラーR'1の下方に配置することができることは同様に明らかである。

【0461】

ローラーR'1とローラーR'2の高さの差は0以上である。

【0462】

有利には、ローラーR'1とローラーR'2の高さの差は1~20cm、好ましくは2~1

50

5 cm、特に3 ~ 10 cmである。

【0463】

有利には、2つのローラーは同じレベルであり、同じ直径を有しており、この時高さの差はゼロである。

【0464】

2つのローラー間の距離は1 ~ 20 cm、好ましくは2 ~ 15 cm、特に3 ~ 10 cmである。

【0465】

第3の変形によると、前記少なくとも1つの支持部品(E)は、特に円筒状の3つの圧縮ローラーからなる。

【0466】

有利には、前記ロービングは第1の圧縮ローラーR'1および前記圧縮ローラーR'1の水平接線と0.1 ~ 89°、特に5 ~ 75°、特に10 ~ 45°の角度'1を形成し、前記ロービングは前記第1の圧縮ローラーと接触して拡がる。

【0467】

ロービングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と89°超 ~ 360°(360°の剰余)の角度を形成したとしても本発明の範囲から外れるものではないだろう。

【0468】

ロービングが前記圧縮ローラーR'1の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはロービングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0469】

有利には、第2のローラーは前記第1のローラーの後に存在し、前記ロービングは第2の圧縮ローラーR'2および前記圧縮ローラーR'2の水平接線と0 ~ 180°、特に5 ~ 75°、特に10 ~ 45°の角度'2を形成し、前記ロービングは前記圧縮ローラーと接触して拡がる。

【0470】

ロービングが前記圧縮ローラーR'2の前記水平接線と180°超 ~ 360°(360°の剰余)の角度を形成したとしても本発明の範囲から外れるものではないだろう。

【0471】

ロービングが前記圧縮ローラーR'2の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはロービングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0472】

有利には、第3の圧縮ローラーR'3が前記第2の圧縮ローラーR'2の後に存在し、前記ロービングが前記第3の圧縮ローラーR'3および前記圧縮ローラーR'3の水平接線と0 ~ 180°、特に5 ~ 75°、特に10 ~ 45°の角度'3を形成し、前記ロービングは前記圧縮ローラーR'3と接触して拡がる。

【0473】

ロービングが前記圧縮ローラーR'3の前記水平接線と180°超 ~ 360°(360°の剰余)の角度を形成したとしても本発明の範囲外ではないであろう。

【0474】

ロービングが前記圧縮ローラーR'3の前記水平接線と少なくとも360°の角度を形成する場合、これはロービングが前記ローラーの少なくとも1つの完全な回転を行ったことを意味する。

【0475】

ロービングはローラーR'1の下方、次いでローラーR'2の上方、次にローラーR'3の下方を通過する。

【0476】

ロービングのローラーR'1の上方、次いでローラーR'2の下方、次にローラーR'3の

10

20

30

40

50

上方の通過も本発明の1つの実施形態であることは明白である。

【0477】

3つのローラーは同一レベルであることができるが、有利にはローラーR'2がローラーR'1の上方に配置され、ローラーR'3がローラーR'2の下方に配置され、前記ローラーR'1が前記ローラーR'2に先行し、これはR'3に先行する。

【0478】

3つのローラー間の全ての相対的な幾何学的配置が可能である。

【0479】

最も低いローラーと最も高いローラー間の高さの差は0以上である。

【0480】

有利には、3つのローラーの各々間の高さの差は1~20cm、好ましくは2~15cm、特に3~10cmである。

【0481】

3つのローラーの各々の間の距離は1~20cm、好ましくは2~15cm、特に3~10cmである。

【0482】

有利には、ローラーR'1がローラーR'3に先行し、同一レベルにあり、ローラーR'2がローラーR'1とローラーR'3の間に配置され、他の2つのローラーの上方に配置される。

【0483】

図1は、3つの圧縮ローラーを有する代表的な加熱システムを示す。

【0484】

加熱システムの入口と第1のローラーR'1との間の長さlは使用するポリマーおよびストリップの通過速度に応じて可変である。

【0485】

したがって、lは、ポリマーが第1のローラーの入口で少なくとも部分的に、特に完全に溶融するのに十分な長さを表す。

【0486】

1つの実施形態において、4~15個のローラーが存在することができる。

【0487】

一般に、前記ロービングとローラーR'4-iにより形成される角度 θ_{4-i} (iは4~15)は0~180°、特に5~75°、特に10~45°である。

【0488】

一般に、各々のローラーR'i間および最も低いローラーと最も高いローラーとの間の高さの差は0以上である。

【0489】

有利には、各々のローラーR'i間の高さの差は1~20cm、好ましくは2~15cm、特に3~10cmである。

【0490】

一般に、各々のローラーR'i間の距離は1~20cm、好ましくは2~15cm、特に3~10cmである。

【0491】

有利には、加熱工程中最初の圧縮ローラーR'1の入口と最後の圧縮ローラーR'iの出口との間の拡大割合は約0~300%、特に0~50%である。

【0492】

有利には、加熱工程中最初の圧縮ローラーR'1の入口と最後の圧縮ローラーR'iの出口との間の拡大割合は約1~50%である。

【0493】

有利には、前記熱可塑性ポリマーは非反応性の熱可塑性ポリマーである。したがって、加熱システムは上に記載した予備含浸後前記熱可塑性ポリマーの溶融を可能にする。

10

20

30

40

50

【 0 4 9 4 】

有利には、前記熱可塑性ポリマーは反応性のプレポリマーであり、この反応性のプレポリマーはそれ自体と、または別のプレポリマーと前記プレポリマーにより担持される鎖末端に基づいて、または鎖延長剤とさえ反応することが可能であり、前記反応性ポリマーは場合により加熱工程中に重合される。

【 0 4 9 5 】

温度および/またはローピングの通過速度に応じて、加熱システムは、上に記載した予備含浸後前記プレポリマーのそれ自体とのまたは鎖延長剤とのまたは前記プレポリマー同士の重合なしに前記熱可塑性のプレポリマーの溶解を可能にする。

【 0 4 9 6 】

含浸繊維材料中の繊維レベルは加熱工程中に設定され、有利には45～65体積%、好ましくは50～60体積%、特に54～60%である。

【 0 4 9 7 】

45%未満の繊維では、強化は機械的特性に関して興味深いものではない。

【 0 4 9 8 】

65%を超えると、方法の限界に達し、機械的特性が再び失われる。

【 0 4 9 9 】

有利には、前記含浸繊維材料の多孔性レベルは10%未満、特に5%未満、特に2%未満である。

【 0 5 0 0 】

第2の加熱工程は下記カレンダー工程の後に行うことができる。

【 0 5 0 1 】

この第2の加熱工程により、あらゆる欠陥、特に第1の加熱工程後残る可能性がある均一性の欠陥を是正することが可能である。

【 0 5 0 2 】

この工程は第1の工程と同一のシステムで実施される。

【 0 5 0 3 】

有利には、この第2の工程の加熱システムは2つのローラーからなる。

【 0 5 0 4 】

場合により、前記予備含浸および含浸工程は一定の温度に調節されたダイで成型する工程で完了し、前記成型工程は前記カレンダー工程の前に実施される。場合により、このダイは押出クロスヘッドダイであり、粉末による含浸後の前記単一のローピングまたは前記複数の平行ローピングを、前記予備含浸ポリマーと同じでも異なってもよい溶解した熱可塑性ポリマーで被覆することを可能にし、前記被覆工程は前記カレンダー工程の前に実施され、前記溶解ポリマーは好ましくは前記予備含浸ポリマーと同じ種類のものである。

【 0 5 0 5 】

その目的で、特許EP0406067にも記載されている被覆クロスヘッドダイヘッドを含み得る加熱システムの出口に被覆装置を接続する。被覆ポリマーは槽内のポリマー粉末と同一でも異なってもよい。好ましくは、同じ種類のものである。かかる被覆により、繊維の含浸工程を完了させて、ポリマーの所望の範囲の最終の体積割合を得、含浸ローピングの表面における、複合部品の製造中のテープの溶接にとって有害であるう局部的に高過ぎる繊維レベルの存在を防ぎ、特に良好な品質の「すぐ使用できる」繊維材料を得るばかりでなく、得られる複合材料の性能も改良することが可能になる。

【 0 5 0 6 】

成形工程

場合により、前記含浸繊維材料のローピングまたは前記平行ローピング成形の工程が実施される。

【 0 5 0 7 】

WO2015/121583に記載されているカレンダー系を使用することができる。

【 0 5 0 8 】

10

20

30

40

50

有利には、成形工程は、少なくとも1つの加熱カレンダーを用いて単一の一方向性リボンまたは複数の平行な一方向性リボンの形態にカレンダー加工することによって実施され、後者の場合前記加熱カレンダーは前記リボンの数ならびに調節系により調節される前記カレンダーのローラー間の圧力および/または分離に従って複数のカレンダー加工溝、好ましくは200までのカレンダー加工溝を含む。

【0509】

この工程は常に、加熱工程が1つだけならばその後、または第1の加熱工程および第2の加熱工程が共に存在するときはその間に実施される。

【0510】

有利には、カレンダー工程は繊維ローピングの通過方向に対して並列および/または直列に装備された複数の加熱カレンダーを用いて実施される。 10

【0511】

有利には、前記加熱カレンダーは前記熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーの混合物中の炭素充填材の存在と組み合わせで一体化された誘導またはマイクロ波加熱システム、好ましくはマイクロ波加熱システムを含む。

【0512】

別の実施形態によると、加熱システムとカレンダーとの間にベルトプレスが存在する。

【0513】

さらに別の実施形態によると、加熱システムとカレンダーとの間に加熱ダイが存在する。

【0514】

もう1つ別の実施形態によると、加熱システムとカレンダーとの間にベルトプレスが存在し、ベルトプレスとカレンダーとの間に加熱ダイが存在する。 20

【0515】

別の局面によると、本発明は、上で定義された方法を用いて得られることを特徴とする、含浸繊維材料の一方向性リボン、特にスプールに巻き付けられたリボンに関する。

【0516】

有利には、前記リボンは、スリッティングの必要なく、三次元の工作物の製造においてロボット応用に適した幅(1)および厚さ(ep)を有し、好ましくは少なくとも5mmで400mmまで、好ましくは5~50mm、さらにより好ましくは5~15mmの幅(1)を有する。 30

【0517】

有利には、前記リボンの熱可塑性ポリマーは上で定義されたポリアミドである。

【0518】

有利には、特にPA6、PA11、PA12、PA66、PA46、PA610、PA612、PA1010、PA1012、PA11/1010もしくはPA12/1010のような脂肪族ポリアミドまたはPAMXD6およびPAMXD10のような半芳香族ポリアミドから選択されるか、またはPA6/6T、PA6I/6T、PA66/6T、PA11/10T、PA11/6T/10T、PAMXDT/10T、PAMPMDT/10T、PABACT/6T、PABACT/10TおよびPABACT/10T/6T、PABACT/10T/11、PABACT/6T/11、PVDF、PEEK、PEKKおよびPEIまたはこれらの混合物から選択される。 40

【0519】

もう1つ別の局面によると、本発明は、ロボットを用いた前記リボンの自動敷設による三次元複合部品の製造に適した較正リボンの製造のための、上で定義された方法の使用に関する。

【0520】

さらに別の局面によると、本発明は、上で定義された含浸繊維材料のリボンの、三次元複合部品の製造における使用に関する。

【0521】

有利には、前記複合部品の前記製造は、輸送、特に自動車、石油ガス、特に海洋、ガス貯 50

蔵、航空、船舶、鉄道、再生可能エネルギー、特に風力エネルギー、水力タービン、エネルギー蓄積装置、ソーラーパネル、断熱パネル、スポーツおよびレジャー、保健医療および電子工学の分野に関する。

【0522】

もう1つ別の局面によると、本発明は、上で定義された含浸繊維材料の少なくとも1つの一方向性リボン使用に起因することを特徴とする三次元複合部品に関する。

【図面の簡単な説明】

【0523】

【図1】図1は、3つのローラーを有する本発明による加熱システムの略図を示す。

【図2】図2は、高さ(22)が調節可能である支持部品を有する流動床(12)を含む槽(10)を記載する。槽の入口の縁は、上をロービング21aが通過する回転ローラー23aを備えており、槽出口の縁は、上をロービング21bが通過する回転ローラー23bを備えている。

【図3】図3は、単一の圧縮ローラーを有する実施形態を記載しており、槽(10)は単一の円筒状圧縮ローラー(24)が存在する流動床(12)を含んでおり、角度 θ_1 が示されている。繊維の矢印は繊維の通過方向を示す。

【図4】図4は、限定されることはないが、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂を有する実施形態を示し、R₁はR₂に先行し、槽(10)は2つの円筒状圧縮ローラーが槽の底に対して異なる高さ(高さH₂のR₂が高さH₁のR₁の上)で存在する流動床(12)を含んでおり、角度 θ_1 および θ_2 が示されている。繊維ロービングの矢印は繊維の通過方向を示す。

【図5】図5は、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂が円筒状であり、互いに同一のレベルで並んで角度 θ_1 および角度 $\theta_2 = 0^\circ$ を示す流動床(12)を含む槽(10)を有する代表的な実施形態を示し、ロービングは2つのローラーの間を通過する。

【図6】図6は、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂が円筒状であり、互いに同一のレベルで並んで角度 θ_1 および角度 $\theta_2 = 90^\circ$ を示す流動床(12)を含む槽(10)を有する代表的な実施形態を示し、ロービングはR₂の下を通過する。

【図7】図7は、2つの圧縮ローラーR₁およびR₂が異なるレベルで存在し、角度 θ_1 および θ_2 を示す流動床(12)を含む槽(20)を有する代表的な実施形態を示し、R₁はR₂に先行し、ロービングはローラーR₂の下を通過する。

【図8】図8は、R₁がR₂に先行する2つの圧縮ローラーR₁およびR₂、ならびに圧縮ローラーR₃を有し、角度 θ_1 、 θ_2 および θ_3 を示す流動床(12)を含む槽(10)を有する実施形態を示す。

【図9】図9は、WO2015/121583に記載されている方法に従ってPA11/6T/10T D50 = 100 μ mのポリアミド粉末を含浸させた1/4'' Toray炭素繊維ロービング12K T700S MOEの断面図(カレンダー加工後)の走査型電子顕微鏡で撮った写真を示す。WO2015/121583による方法は、白い矢印で示した含浸ロービングの幾つかの位置で均一性の欠如を示す。

【図10】図10は、空気流量の関数として流動化を示す。流動床に適用される空気流量は最小流動化流量(U_{mf})と最小泡立ち流量(U_{mf})との間でなければならない。

【図11】図11は、高さ(22)が調節可能な支持部品を有する槽(20)を記載する。槽の入口の縁は、上をロービング21aが通過する回転ローラー23aを備えており、槽出口の縁は、上をロービング21bが通過する回転ローラー23bを備えている。

【図12】図12は、単一の圧縮ローラーを有する1つの実施形態を示しており、槽(30)は粉末(32)をスプレーするためのスプレーガン(31)を含んでおり、単一の円筒状圧縮ローラー(33)が存在しており、角度 θ_1 が示されている。繊維の矢印は繊維の通過方向を示す。

【図13】図13は、限定されることはないが、2つの圧縮ローラーR'₁およびR'₂を有する実施形態を示し、R'₁はR'₂に先行し、槽(30)は各々が粉末(32)を噴霧するスプレーガン(31)を含んでおり、2つの円筒状圧縮ローラーは槽の底に対し

て異なる高さで（高さ H_2 の $R'2$ は高さ H_1 の $R'1$ より上）存在し、角度 θ_1 および θ_2 が示されている。繊維ロービングの矢印は繊維の通過方向を示す。

【図14】図14は、2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ が円筒状で、互いに同一レベルで並んで、角度 θ_1 および角度 $\theta_2 = 0^\circ$ を示す粉末(32)を噴霧するスプレーガン(31)を含む槽(30)を有する代表的な実施形態を示し、ロービングは2つのローラーの間を通過する。

【図15】図15は、各々が粉末(32)を噴霧するスプレーガン(31)を含む2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ が円筒状で、互いに同一レベルで並んで、角度 θ_1 および角度 $\theta_2 = 90^\circ$ を示す槽(30)を有する代表的な実施形態を示し、ロービングは $R'2$ の下を通過する。

10

【図16】図16は、各々が粉末(32)を噴霧するためのスプレーガン(31)を含む2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ が異なるレベルで存在し、角度 θ_1 および θ_2 を示す槽(30)を有する代表的な実施形態を示し、 $R'1$ は $R'2$ に先行し、ロービングはローラー $R'2$ の下を通過する。

【図17】図17は、2つの圧縮ローラー $R'1$ および $R'2$ で、 $R'1$ が $R'2$ に先行し、各々が粉末(32)を噴霧するスプレーガン(31)を含み、圧縮ローラー $R'3$ が粉末(32)を噴霧するスプレーガン(31)を含み、角度 θ_1 、 θ_2 および θ_3 を示す、槽(30)を有する実施形態を示す。

【図18】図18は、温度制御されない支持体を伴う方法に従って $D_{50} = 120 \mu\text{m}$ のPA MPM D T / 10 T粉末を含浸させた1/4" Toray炭素繊維ロービング12 K T 700 S 31 Eの断面図の走査型電子顕微鏡で撮った写真を示す。繊維の直径は $7 \mu\text{m}$ を表す。

20

【図19】図19は、温度制御されなかった、使用2時間後の汚れた支持体の図を示す。

【図20】図20は、実施例2に記載した本発明方法に従って $D_{50} = 120 \mu\text{m}$ のPA MPM D T / 10 T粉末を含浸させた1/4" Toray炭素繊維ロービング12 K T 700 S 31 Eの断面図の走査型電子顕微鏡で撮った写真を示す。繊維の直径は $7 \mu\text{m}$ を表す。

【図21】図21は、温度制御され回転が制御された、使用1日後の汚れのない支持体の図を示す。

【発明を実施するための形態】

30

【0524】

1つまたは2つの加熱工程と組み合わせた流動床

有利には、繊維材料は炭素繊維およびガラス繊維から選択される。

【0525】

有利には、炭素繊維に含浸させるのに使用される熱可塑性のプレポリマーはポリアミド、特に脂肪族ポリアミド、例えばPA11、PA12、PA11/1010およびPA12/1010、半芳香族ポリアミド、特にPA11/10T、PA11/6T/10T、PA MX D T / 10 T、PA MPM D T / 10 T、PA BACT / 10 T、PA BACT / 6 T、PA BACT / 10 T / 6 T、PA BACT / 10 T / 11、PA BACT / 6 T / 11、PA MX D 6およびPA MX D 10、PEEK、PEKKおよびPEIまたはこれらの混合物から選択される。

40

【0526】

有利には、ガラス繊維に含浸させるのに使用される熱可塑性のプレポリマーは、ポリアミド、特に脂肪族ポリアミド、例えばPA11、PA12、PA11/1010およびPA12/1010、半芳香族ポリアミド、特にPA11/10T、PA11/6T/10T、PA MX D T / 10 T、PA MPM D T / 10 T、PA BACT / 10 T、PA BACT / 6 T、PA BACT / 10 T / 6 T、PA BACT / 10 T / 11、PA BACT / 6 T / 11、PA MX D 6およびPA MX D 10、PEEK、PEKKおよびPEIまたはこれらの混合物から選択される。

【0527】

50

有利には、2つの圧縮ローラーが流動床内に存在する組成物において、ローラーR₂は槽の底に対してローラーR₁の上方にあり、特にH₂-H₁は1cm~30cm、好ましくは1~10cm、特に1cm~3cm、特に約2cmであり、角度 α_2 は0~90°、特に25~45°、特に25~35°であり、ロービングはR₂の上を通過する。

【0528】

これらの実施形態は図5に対応する。

【0529】

有利には、2つの圧縮ローラーが流動床内に存在する組成物において、ローラーR₂は槽の底に対してローラーR₁の上方にあり、特にH₂-H₁は1cm~30cm、特に約2cmであり、角度 α_2 は90~180°C、特に115~135°、特に115~125°であり、ロービングはR₂の下を通過する。

10

【0530】

有利には、流動床における予備含浸による実施形態で得られたいろいろな繊維材料は次に予備含浸工程の後直接、1、2または3つのローラーを有するIR加熱システムによる加熱工程を受ける。

【0531】

1つまたは2つの加熱工程と組み合わせた槽内の乾燥経路による1つ（またはそれ以上）のノズル(s)または1つ（またはそれ以上）のガンによる粉末の噴霧

有利には、繊維材料は炭素繊維およびガラス繊維から選択される。

【0532】

有利には、炭素繊維に含浸させるのに使用される熱可塑性ポリマーはポリアミド、特に脂肪族ポリアミド、例えばPA11、PA12、PA11/1010もしくはPA12/1010、または半芳香族ポリアミド、特にPAMXD6およびPAMXD10、PA11/10T、PA11/6T/10T、PAMXDT/10TまたはPAMPMDT/10T、またはPABACT/10T、PABACT/6T、PABACT/10T/6T、PABACT/10T/11、PABACT/6T/11、PEEK、PEKKおよびPEIまたはこれらの混合物から選択される。

20

【0533】

有利には、ガラス繊維に含浸させるのに使用される熱可塑性ポリマーはポリアミド、特に脂肪族ポリアミド、例えばPA11、PA12、PA11/1010もしくはPA12/1010、または半芳香族ポリアミド、特にPAMXD6およびPAMXD10、PA11/10T、PA11/6T/10T、PAMXDT/10T、PAMPMDT/10T、またはPABACT/10T、PABACT/6T、PABACT/10T/6T、PABACT/10T/11、PABACT/6T/11、PEEK、PEKKおよびPEIまたはこれらの混合物から選択される。

30

【0534】

有利には、2つの圧縮ローラーが槽内に存在する組成物において、ローラーR'₂は槽の底に対してローラーR'₁の上方にあり、特にH₂-H₁は1cm~30cm、好ましくは1~10cm、特に1cm~3cm、特に約2cmであり、角度 α'_2 は0~90°、特に25~45°、特に25~35°であり、ロービングはR'₂上を通過する。

40

【0535】

これらの実施形態は図13に対応する。

【0536】

有利には、2つの圧縮ローラーが流動床内に存在する組成物において、ローラーR'₂は槽の底に対してローラーR'₁の上方にあり、特にH₂-H₁は1cm~30cm、特に約2cmであり、角度 α'_2 は90~180°C、特に115~135°、特に115~125°であり、ロービングはR'₂の下を通過する。

【0537】

有利には、槽内の乾燥経路による1つ（またはそれ以上）のノズルまたは1つ（またはそれ以上）のガンにより前記粉末を噴霧することによる予備含浸による実施形態で得られた

50

いろいろな繊維材料は次に、含浸工程の直後、1つ、2つまたは3つのローラーを有するIR加熱システムによる加熱工程を受ける。

【0538】

場合により、1つまたは2つのローラーを有するIR加熱システムによる第2の加熱工程が実施される。

【実施例】

【0539】

以下の実施例は本発明の範囲の非限定例を提供する。

【0540】

比較例1：流動床を含み単一のローラーを備えた槽内でのMPMDT/10T(67/33mol%)粉末による繊維材料(炭素繊維)の予備含浸の工程およびローラーが温度制御されない赤外線加熱の工程を含む基本手順

以下の手順を実施した。

【0541】

予備含浸工程

- 槽内に円筒状圧縮ローラーR₁(L=500mm、l=500mm、H=600mm)、直径25mm。
- 粉末内滞留時間0.3s
- 角度 θ_1 25°
- TORAY 1/4"炭素、12K T700S 31Eの炭素繊維ロービングに対する拡大約100%(すなわち幅二倍)PA MPMDT/10T(67/33mol%)粉末：
T_c=230、T_m=272 MPMDT/10T(67/33mol%)粉末：
D₅₀=120μm、(D₁₀=45μm、D₉₀=280μm)。
- 槽の縁は静止ローラーを備えていた。

【0542】

この手順に従って繊維材料(1/4"炭素繊維ロービング)にポリマー(上で定義された粒径のMPMDT/10T)を予備含浸させた。

【0543】

加熱工程

使用した加熱システムは図1に記載されているものであるが、直径15mmの8つの静止した円筒状の金属ローラーR'₁~R'₈を有する。

【0544】

ロービングの進行速度は10m/minである。

【0545】

使用した赤外線は25kWのパワーを有し、赤外線と上側のローラーとの間の高さは4cmであり、赤外線と下側のローラーとの間の高さは9cmである。

【0546】

30分の作業後、支持体は340(熱電対によって測定)の温度に達した。

【0547】

角度 θ'_1 ~ θ'_8 は同じで25°である。

【0548】

高さhは20mmである。

【0549】

長さlは1000mmである。

【0550】

これら8つのローラーは各々43mm離れている。

【0551】

加熱工程後各々1kWのIRを備えた直列に装備された2つのカレンダーを用いるカレンダー加工

【0552】

図 18 は、温度制御された支持体を用いないでこれらの方法条件の下で P A M P M D T / 1 0 T を用いて得られた含浸繊維材料を示す：良好な含浸品質が得られた。

【 0 5 5 3 】

図 19 は、製造の 2 時間後の支持体の汚れを示す：小さな炭素フィブリルの蓄積が、経時的に蓄積した P A M P M D T / 1 0 T 樹脂によって一緒に付着していることが観察される。

【 0 5 5 4 】

実施例 2

流動床を含み単一のローラーを備えた槽内での M P M D T / 1 0 T (6 7 / 3 3 m o l %) 粉末による繊維材料 (炭素繊維) の予備含浸の工程およびローラーが 2 4 5 に温度制御した赤外線加熱の工程を含む基本手順

赤外線の下でローラーを 2 4 5 に温度制御すること以外、実施例 1 と同じプロトコルを使用する。

【 0 5 5 5 】

ローラーは I R 照射によって加熱し、ローラーの表面温度はパイロメーターを使用して測定する。冷却は、ローラーへパルス化した冷風 (2 0) によって行う。調節は、棒のコアへ空気のパルスを引き起こす P I D (その始まりおよび継続期間を制御する) によって行う。

【 0 5 5 6 】

図 20 は、比較例 1 の P A M P M D T / 1 0 T および 2 4 5 で温度制御したローラーを用いて得られた含浸繊維材料を示す。

【 0 5 5 7 】

繊維材料の含浸は、温度制御したローラーなしで得られたそれと同一である。

【 0 5 5 8 】

図 21 は、この場合、支持体の汚れが大幅に低減されることを示す。

【 0 5 5 9 】

これは圧縮ローラーを用いた流動床での乾燥粉末による含浸方法、および温度制御したローラーを使用する加熱工程と組み合わせた粉末内滞留時間の制御の有効性を立証する。

【 0 5 6 0 】

実施例 3

画像解析による多孔性レベルの決定

上流の支持体を有する流動床内で M P M D T / 1 0 T を含浸させた後上で定義された加熱工程による 1 / 4 " 炭素繊維ロービングに対して画像解析により多孔性を決定した。

【 0 5 6 1 】

5 % 未満である。

【 0 5 6 2 】

実施例 4

多孔性レベルの測定理論密度と実験密度との相対偏差 (一般法) a) 必要なデータは次のとおりである：

- 熱可塑性マトリックスの密度
- 繊維の密度
- 強化材の坪量：
- 例えば 1 / 4 インチテープ (単一のロービングに由来) に対する線質量 (g / m)
- 例えばより広いテープまたはファブリックに対する面密度 (g / m ²)

b) 実施するべき測定：

結果が検討した材料を代表するためにはサンプルの数は少なくとも 3 0 でなければならない。

実施するべき測定：

- 採取されるサンプルの大きさ：
- 長さ (線質量が知られている場合)

10

20

30

40

50

- 長さおよび幅（面密度が知られている場合）
- 採取されるサンプルの実験密度：
- 空気中および水中での質量測定
- 繊維レベルの測定はISO 1172：1999に従って、または例えば文書B . Benzler , Applikationslabor , Mettler Toledo , Giesen , UserCom 1 / 2001で決定されているような熱重量分析（TGA）により決定される。

【0563】

炭素繊維レベルの測定はISO 14127：2008に従って決定される。

【0564】

理論質量繊維レベルの決定：

a) 理論質量繊維レベルの決定：

$$\%M_{f_{th}} = \frac{m_l \cdot L}{M_{e_{air}}}$$

ここで、

m_l はテープの線質量であり、

L はサンプルの長さであり、

$M_{e_{air}}$ は空気中で測定されたサンプルの質量である。

質量繊維レベルの変動は強化材中の繊維の量の変動を考慮しないでマトリックスレベルの変動に直接関連すると推定される。

b) 理論密度の決定：

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

ここで、

d_m および d_f はマトリックスおよび繊維のそれぞれの密度である。

このように計算される理論密度はサンプル中に多孔性がなければ到達できる密度である。

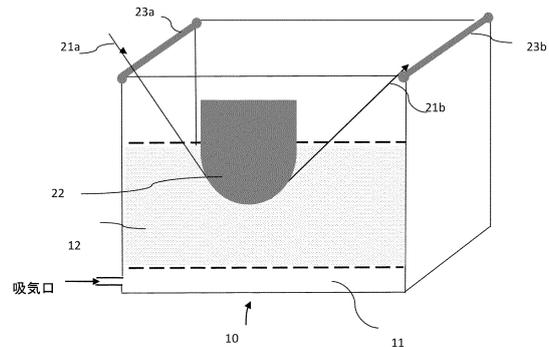
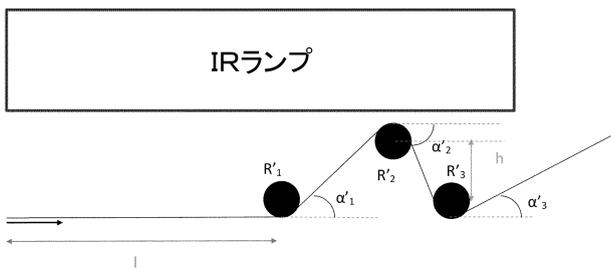
c) 多孔性の評価：

多孔性は理論密度と実験密度との間の相対偏差である。

【図面】

【図1】

【図2】



10

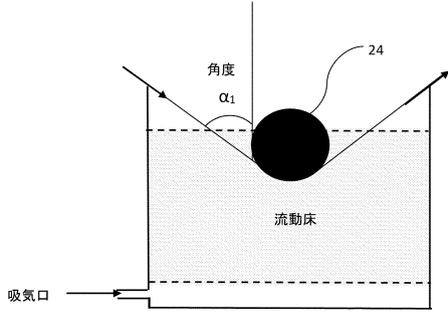
20

30

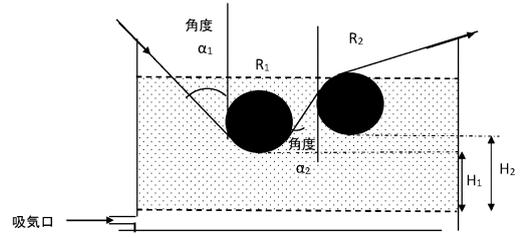
40

50

【 図 3 】

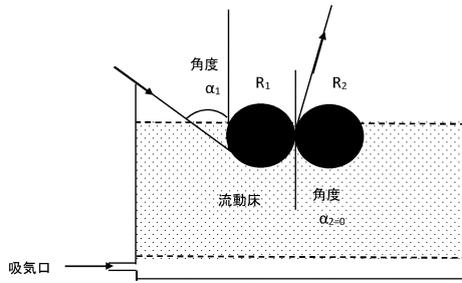


【 図 4 】

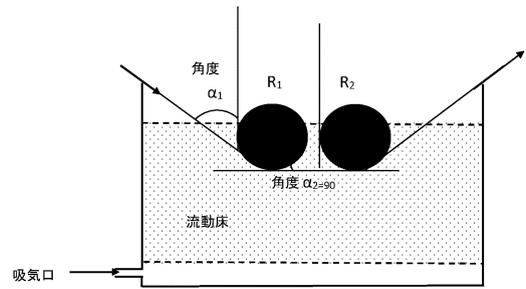


10

【 図 5 】

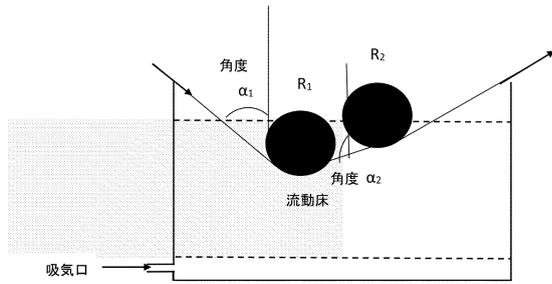


【 図 6 】

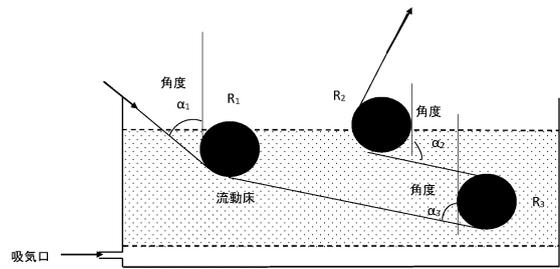


20

【 図 7 】



【 図 8 】

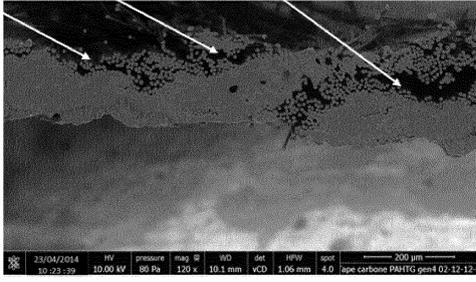


30

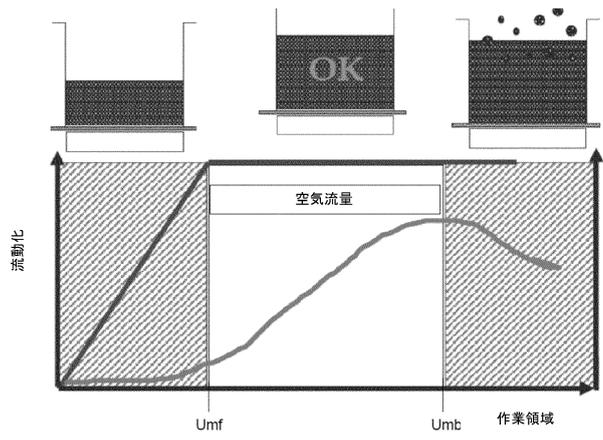
40

50

【 図 9 】

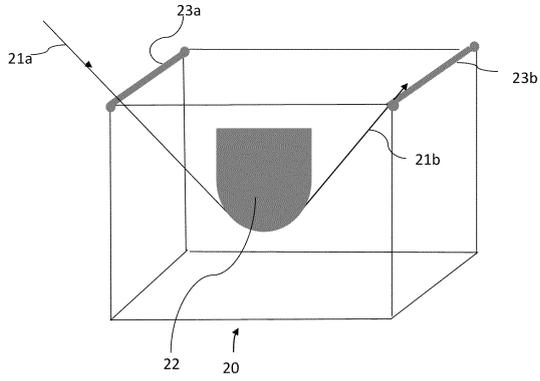


【 図 10 】

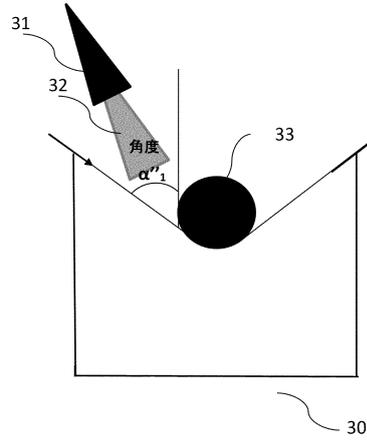


10

【 図 11 】



【 図 12 】



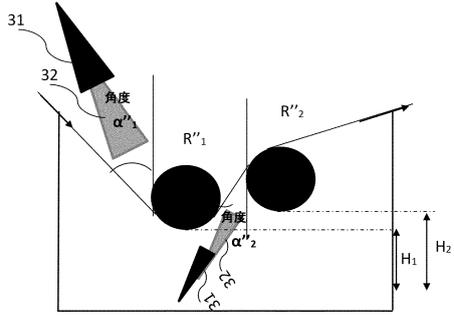
20

30

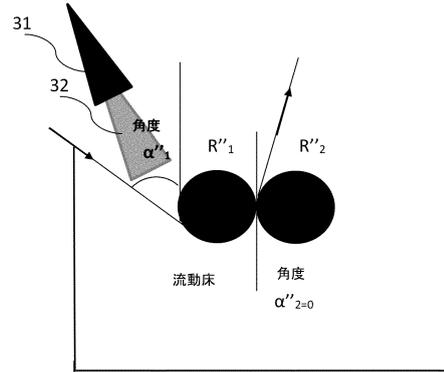
40

50

【 図 1 3 】

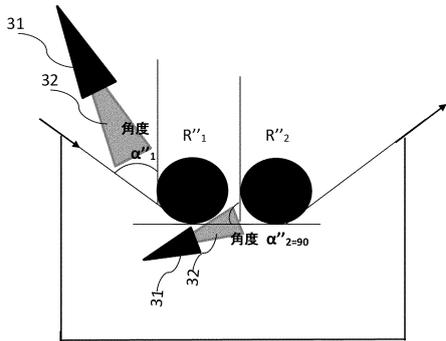


【 図 1 4 】

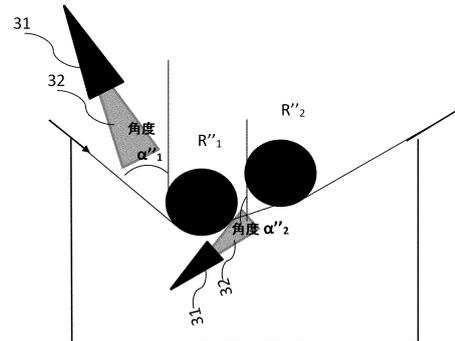


10

【 図 1 5 】

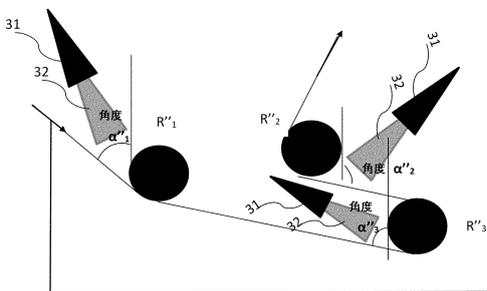


【 図 1 6 】

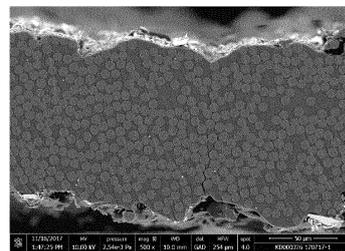


20

【 図 1 7 】



【 図 1 8 】

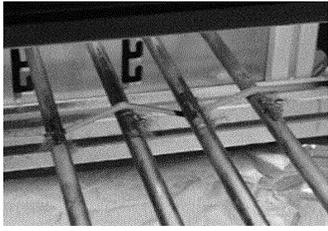


30

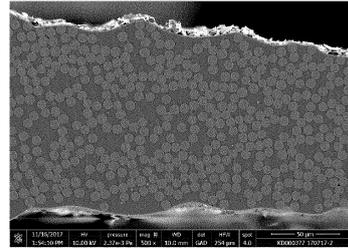
40

50

【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



10

【 図 2 1 】



20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2019/085280
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B29B 15/12(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2018115739 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 June 2018 (2018-06-28) claims 1-29 page 16, line 12 - line 13	31-37 1-30
X,P	EP 3418019 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 26 December 2018 (2018-12-26) claims 1,28-34	31-37
A	EP 2725055 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30 April 2014 (2014-04-30) cited in the application paragraph [0113] - paragraph [0114] paragraph [0461] - paragraph [0465] figure 13	1-30
A	FR 3017329 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 August 2015 (2015-08-14) paragraph [0001] - paragraph [0005] paragraph [0021] - paragraph [0028] paragraph [0032] - paragraph [0041] paragraph [0068] - paragraph [0070] claims 15-20	1-30
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 03 March 2020		Date of mailing of the international search report 13 March 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Jouannon, Fabien Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/085280

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018115739	A1	28 June 2018	CN	110087847	A	02 August 2019
				EP	3558614	A1	30 October 2019
				FR	3061067	A1	29 June 2018
				JP	2020501951	A	23 January 2020
				KR	20190095293	A	14 August 2019
				WO	2018115739	A1	28 June 2018
				EP	3418019	A1	26 December 2018
EP	3418019	A1	26 December 2018	EP	3418018	A1	26 December 2018
				EP	3418019	A1	26 December 2018
				FR	3067961	A1	28 December 2018
				KR	20200021522	A	28 February 2020
				WO	2018234439	A1	27 December 2018
				EP	2725055	A1	30 April 2014
EP	2725055	A1	30 April 2014	EP	2725055	A1	30 April 2014
				ES	2650727	T3	22 January 2018
				KR	20140024870	A	03 March 2014
				TW	201307449	A	16 February 2013
				US	2014155540	A1	05 June 2014
				US	2018362760	A1	20 December 2018
				WO	2012176788	A1	27 December 2012
				FR	3017329	A1	14 August 2015
FR	3017329	A1	14 August 2015	CN	110126124	A	16 August 2019
				EP	3105025	A2	21 December 2016
				EP	3446845	A1	27 February 2019
				FR	3017329	A1	14 August 2015
				JP	6450773	B2	09 January 2019
				JP	2017507045	A	16 March 2017
				KR	20160110445	A	21 September 2016
				US	2017165875	A1	15 June 2017
				WO	2015121583	A2	20 August 2015

10

20

30

40

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/085280

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29B15/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B29B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2018/115739 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 juin 2018 (2018-06-28)	31-37
A	revendications 1-29 page 16, ligne 12 - ligne 13 -----	1-30
X,P	EP 3 418 019 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 26 décembre 2018 (2018-12-26)	31-37
A	revendications 1,28-34 ----- EP 2 725 055 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30 avril 2014 (2014-04-30) cité dans la demande alinéa [0113] - alinéa [0114] alinéa [0461] - alinéa [0465] figure 13 -----	1-30
	----- -/-	
<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 3 mars 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/03/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Jouannon, Fabien

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/085280

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	FR 3 017 329 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 août 2015 (2015-08-14) alinéa [0001] - alinéa [0005] alinéa [0021] - alinéa [0028] alinéa [0032] - alinéa [0041] alinéa [0068] - alinéa [0070] revendications 15-20 -----	1-30

10

20

30

40

1

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/085280

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018115739	A1	28-06-2018	CN 110087847 A	02-08-2019
			EP 3558614 A1	30-10-2019
			FR 3061067 A1	29-06-2018
			JP 2020501951 A	23-01-2020
			KR 20190095293 A	14-08-2019
			WO 2018115739 A1	28-06-2018

EP 3418019	A1	26-12-2018	EP 3418017 A1	26-12-2018
			EP 3418018 A1	26-12-2018
			EP 3418019 A1	26-12-2018
			FR 3067961 A1	28-12-2018
			WO 2018234439 A1	27-12-2018

EP 2725055	A1	30-04-2014	CN 103608386 A	26-02-2014
			EP 2725055 A1	30-04-2014
			ES 2650727 T3	22-01-2018
			KR 20140024870 A	03-03-2014
			TW 201307449 A	16-02-2013
			US 2014155540 A1	05-06-2014
			US 2018362760 A1	20-12-2018
WO 2012176788 A1	27-12-2012			

FR 3017329	A1	14-08-2015	CN 106163756 A	23-11-2016
			CN 110126124 A	16-08-2019
			EP 3105025 A2	21-12-2016
			EP 3446845 A1	27-02-2019
			FR 3017329 A1	14-08-2015
			JP 6450773 B2	09-01-2019
			JP 2017507045 A	16-03-2017
			KR 20160110445 A	21-09-2016
			US 2017165875 A1	15-06-2017
			WO 2015121583 A2	20-08-2015

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),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,K
G,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,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

サントル ドゥ アールアンドディー

(72)発明者 バボー , アルテュール ピエール

フランス国 6 4 1 7 0 ラック , ビーピー 3 4 , アールディー 8 1 7 , ラック ジーアール
エル (アルケマ) - サントル ドゥ アールアンドディー

(72)発明者 サリニエ , アクセル

フランス国 6 4 1 7 0 ラック , ビーピー 3 4 , アールディー 8 1 7 , ラック ジーアール
エル (アルケマ) - サントル ドゥ アールアンドディー

F ターム (参考) 4F072 AA04 AA08 AB10 AB22 AD44 AF01 AG02 AH04 AH05 AH17
AH18 AH19 AH31 AH34 AH49 AJ15 AJ16 AL02 AL04 AL11 AL16
AL17