



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월05일
(11) 등록번호 10-2585419
(24) 등록일자 2023년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29B 15/12 (2006.01) B29B 13/00 (2006.01)
B29K 101/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29B 15/12 (2013.01)
B29B 13/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7016932
(22) 출원일자(국제) 2017년12월20일
심사청구일자 2020년11월27일
(85) 번역문제출일자 2019년06월12일
(65) 공개번호 10-2019-0095292
(43) 공개일자 2019년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2017/053729
(87) 국제공개번호 WO 2018/115737
국제공개일자 2018년06월28일
(30) 우선권주장
1663204 2016년12월22일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US20140322511 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 끌롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
호호슈테터 질
프랑스 94240 라이 레 로즈 뒤 데 릴라 4
바보 아르튀르 피에르
프랑스 64000 포 뒤 루이즈 미셸 18
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 28 항

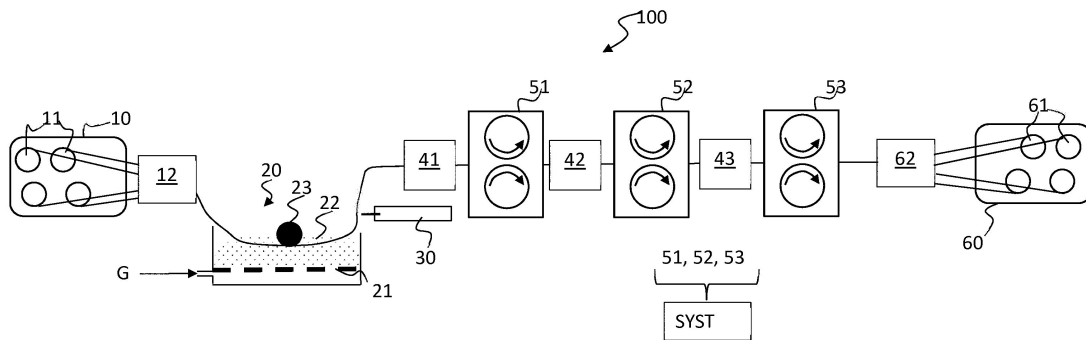
심사관 : 이진아

(54) 발명의 명칭 분말 형태의 열가소성 폴리머로 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법

(57) 요약

연속 섬유들 및 열가소성 폴리머 매트릭스를 가지는 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 예비 함침된 섬유성 재료는 일방향 스트립 또는 복수의 평행한 일방향 스트립들로 제조된다. 방법은 분말 형태의 상기 열가소성 폴리머로 스트랜드 또는 여러 평행한 스트랜드들의 형태인 상기 섬유성 재료를 함침하는 단계를 포함한다. 폴리머 입자들의 부피 비 D90/D10 은 1.5 내지 50 이다. 폴리머 입자들의 부피-평균 직경 (D50) 대 단일 섬유들의 평균 직경의 비는 3 내지 40 이다.

대표도



(52) CPC특허분류
B29K 2101/12 (2013.01)

(72) 발명자
사바르 띠보
프랑스 64230 소바농 슈맹 뒤 발라뜨 6
땅귀 프랑수아
프랑스 78200 망뜨-라-줄리 뒤 모리스 브라운슈타
인 27
위즈 드니
프랑스 27120 퐁뎀 수 주이 뒤 뒤 로제 12
카페로 마띠유
프랑스 27300 베르네 뒤 뒤 노이에 6
가이아르 파뜨리스
프랑스 64370 아게또뱅 슈맹 라루야 1480

(56) 선행기술조사문헌
KR1020160110445 A*
FR2600585 A1
WO2012164014 A1
WO2016062896 A1
KR1020090024671 A
JP05154838 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

연속 섬유들로 만들어진 섬유 재료 및 적어도 하나의 열가소성 폴리머 매트릭스를 포함하는 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법으로서,

상기 예비 함침된 섬유성 재료는 단일 일방향 리본 또는 복수의 일방향 평행한 리본들로 만들어지고 상기 방법은, 조방사 (81a; roving) 또는 여러 평행한 조방사들 형태의 상기 섬유성 재료를 분말 형태의 상기 열가소성 폴리머에 의해 함침하는 함침 단계를 포함하고, 상기 함침 단계는 D90/D10 비가 열가소성 폴리머 입자들의 부피를 기준으로 1.5 ~ 50, 또는 2 ~ 10 의 범위에 있는 상기 섬유성 재료 및 상기 적어도 하나의 열가소성 폴리머로 실시되고, 상기 열가소성 폴리머 입자들의 평균 부피 직경 (D50) 대 조방사 형태의 상기 섬유성 재료의 평균 직경 비는 3 ~ 40 의 범위에 있고,

상기 함침 단계는 상기 열가소성 폴리머 입자들의 평균 부피 직경 (D50) 대 조방사 형태의 상기 섬유성 재료의 평균 직경 비가 3 내지 8 인 수성 서스펜션 함침 프로세스 및 임의의 전하 (voluntary charge) 에서 임의의 정전기 프로세스를 배제하고,

함침 스테이지는 탱크 (20) 에서 건조 유동 베드 (22) 에 의해 실시되고 상기 섬유성 재료에서 상기 적어도 하나의 열가소성 폴리머 매트릭스의 함량의 제어는 분말에서 상기 섬유성 재료의 체류 시간을 제어함으로써 수행되고,

상기 분말에서 체류 시간은 0.01 초 ~ 10 초, 또는 0.1 초 ~ 5 초, 또는 0.1 초 ~ 3 초의 범위에 있고,

상기 탱크 (20) 는 유동 베드 (22) 를 포함하고 상기 함침 단계는 상기 유동 베드의 입구와 출구 사이에서 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들의 동시 확산으로 실시되고,

상기 유동 베드는 적어도 하나의 텐션 기기 (82) 를 포함하고, 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들은 상기 적어도 하나의 텐션 기기 (82) 의 표면의 일부 또는 전체와 접촉하고,

상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들의 상기 확산은 적어도 상기 적어도 하나의 텐션 기기 (82) 에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 섬유성 재료는 유리 섬유들로 구성되고,

상기 함침 단계에서, 상기 열가소성 폴리머 입자들의 평균 부피 직경 (D50) 대 조방사 형태의 상기 섬유성 재료의 평균 직경 비는 3 ~ 15, 또는 3 ~ 10 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 섬유성 재료는 탄소 섬유들로 만들어지고,

상기 함침 단계에서, 상기 열가소성 폴리머 입자들의 평균 부피 직경 (D50) 대 조방사 형태의 상기 섬유성 재료의 평균 직경 비는 10 ~ 40 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 예비 함침된 섬유성 재료 중 섬유 함량은 45 ~ 65 부피%, 또는 50 ~ 60 부피%, 또는 54 ~ 60 부피% 인 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 텐션 기기 (82) 는 볼록형, 오목형 또는 실린더형 압축 롤러인 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 압축 롤러는 형상이 실린더형이고 상기 유동 베드의 입구와 출구 사이에서 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들의 확산 비율은 1% ~ 400%, 또는 30% 내지 400%, 또는 30% 내지 150%, 또는 50% 내지 150% 로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

단일 압축 롤러는 상기 유동 베드 (22) 에 존재하고 상기 함침은 상기 압축 롤러의 입구와 상기 압축 롤러의 수직 접선 사이에서 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들에 의해 형성된 각도 (α_1) 로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 각도 (α_1) 는 0 ~ 89° , 또는 5° ~ 85° , 또는 5° ~ 45° , 또는 5° ~ 30° 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

2 개의 압축 롤러들 (R_1 , R_2) 은 상기 유동 베드 (22) 에 존재하고 상기 함침은 상기 압축 롤러 (R_1) 의 입구와

상기 압축 롤러 (R_1)의 수직 접선 사이에서 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들에 의해 형성된 각도 (α_1) 및/또는 상기 압축 롤러 (R_2)의 입구와 상기 압축 롤러 (R_2)의 수직 접선 사이에서 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들에 의해 형성된 각도 (α_2)로 수행되고, 상기 압축 롤러 (R_1)는 상기 방법의 진행 방향으로 상기 압축 롤러 (R_2)에 선행하고 상기 조방사 (81a) 또는 상기 조방사들은 상기 롤러 (R_2) 위로 또는 아래로 진행할 수 있는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 2 개의 압축 롤러들 (R_1 , R_2)은 상기 탱크 (20)의 최대 치수와 상응하는 길이에서 0.15 mm 떨어져 있거나, 또는 10 mm ~ 50 mm 떨어져 있고 상기 2 개의 압축 롤러들 (R_1 , R_2)사이의 높이 차이는 0 내지 상기 2 개의 압축 롤러들의 직경들을 뺀 상기 탱크 (20)의 최대 높이에 대응하는 높이, 또는 0.15 mm 내지 상기 2 개의 압축 롤러들의 직경들을 뺀 상기 탱크 (20)의 최대 높이에 대응하는 높이의 범위에 있고, R_2 는 상부 압축 롤러인 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

단일 열가소성 폴리머 매트릭스가 사용되고 열가소성 폴리머 분말은 유동화 가능한 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 방법은, 상기 리본들의 개수 및 폐 루프 시스템에 의해 제어된 캘린더의 롤러들 사이 압력 및/또는 간격에 따라, 단일 일방향 리본 또는 복수의 일방향 평행한 리본들 형태로 적어도 하나의 가열 캘린더 (51, 52, 53)를 사용해 캘린더링함으로써, 상기 함침된 섬유성 재료의 상기 조방사 (81a) 또는 상기 평행한 조방사들을 성형하는 단계를 더 포함하고, 상기 복수의 일방향 평행한 리본들 형태인 경우에, 상기 가열 캘린더는 복수의 캘린더 링 그루브들 (73)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

캘린더링 단계는 상기 조방사들 (81a)의 운동 방향에 대해 병렬로 그리고/또는 직렬로 연결된 복수의 가열된 캘린더들 (51, 52, 53)을 사용해 수행되는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가열 캘린더 (51, 52, 53)는, 상기 열가소성 폴리머 또는 열가소성 폴리머들의 혼합물에서 탄소질 차지들의 존재에 의해 마이크로파 또는 유도 가열 효과가 증폭되는, 마이크로파 또는 마이크로파에 의한 유도 통합 가열 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가열 캘린더 (51, 52, 53)는, 상기 적어도 하나의 가열 캘린더 (51, 52, 53) 각각의 앞 및/또는 뒤에 위치된, 급속 보충 가열 기기 (41, 42, 43), 또는 상기 열가소성 폴리머 또는 열가소성 폴리머들의 혼합물 중 탄소질 필러들의 존재에 결부된 마이크로파 또는 유도 가열 기기, 또는 적외선 기기, 또는 레이저 가열에 결합되거나 플레임 (flame) 또는 고온 가스와 같은 다른 열원과 직접 접촉하는 것을 특징으로 하는, 예비

함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 함침 단계는 분말로 함침 후 상기 조방사 (81a) 또는 상기 여러 평행한 조방사들의 코팅 단계에 의해 완료 되고, 상기 코팅 단계는 유동 베드 (22) 에서 분말 형태의 상기 폴리머와 동일하거나 상이할 수 있는, 용융된 열가소성 폴리머에 의해, 캘린더링 단계 전에 실시되고, 상기 용융된 폴리머는 유동 베드 분말 (22) 형태의 상기 폴리머와 동일한 성질을 가지고, 상기 코팅은 상기 단일 조방사 (81a) 또는 상기 복수의 평행한 조방사들에 직각으로 압출에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리머는, 탄소질 필러들을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리머는 첨가제들로서 액정 폴리머들 또는 환화 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 또는 그것들을 함유하는 혼합물들을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 열가소성 폴리머는: 폴리아릴 에테르 케톤 (PAEK), 또는 폴리(에테르 에테르 케톤) (PEEK); 폴리아릴 에테르 케톤 케톤 (PAEKK), 또는 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK); 방향족 폴리에테르이미드들 (PEI); 폴리아릴 술폰들, 또는 폴리페닐렌 술폰들 (PPSU); 폴리아릴설파이드들, 또는 폴리페닐렌 설파이드들 (PPS); 폴리아미드들 (PA), 또는 선택적으로 우레아 단위들에 의해 개질된 방향족 폴리아미드들; 폴리에테르 블록 아미드 (PEBA) 들, 폴리아크릴레이트들, 또는 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA); 폴리올레핀들, 또는 폴리프로필렌, 폴리락트산 (PLA), 폴리비닐 알코올 (PVA), 및 플루오르화 폴리머들, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE) 및 이들의 혼합물들, 또는 90 ~ 10 중량% 내지 60 ~ 40 중량%, 또는 90 ~ 10 중량% 내지 70 ~ 30 중량% 의 PEKK 와 PEI 의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 열가소성 폴리머는, 유리 전이 온도가 $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 폴리머 또는 용점 $T_f \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 반정질 폴리머인 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 섬유성 재료는, 탄소 섬유들, 유리, 탄화 규소, 현무암, 실리카, 천연 섬유들, 또는 아마 또는 대마, 리그닌, 대나무, 사이잘, 실크, 또는 셀룰로오스로부터 선택된 연속 섬유들을 포함하는 것을 특징으로 하는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 28

예비 함침된 섬유성 재료의 일방향 리본으로서,

상기 리본은 제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 및 제 11 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 따라 규정된 바와 같은 방법에 의해 획득되는 것을 특징으로 하는, 일방향 리본.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 리본은, 슬리팅 (slitting) 을 요구하지 않으면서, 3 차원 부품들의 제조시 로봇을 이용하여 제거되도록 폭 (1) 및 두께 (ep) 를 갖고, 상기 폭 (1) 은 적어도 5 mm 이고 최대 400 mm, 또는 5 내지 50 mm, 또는 5 내지 15 mm 인 것을 특징으로 하는, 일방향 리본.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

열가소성 폴리머는, PA 11, PA 12, 11/1010 또는 12/1010 과 같은 지방족 폴리아미드 또는 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T 및 PA BACT/10T 에서 선택된 반방향족 폴리아미드에서 선택된 폴리아미드인 것을 특징으로 하는, 일방향 리본.

청구항 31

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 및 제 11 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법은 로봇을 사용한 상기 리본들의 자동 제거에 의해, 3 차원 복합 부품들의 제조에 사용되는 보정된 리본들의 제조를 위해 사용되는, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법.

청구항 32

제 28 항에 있어서,

상기 일방향 리본은 3 차원 복합 부품들의 제조에 사용되는, 일방향 리본.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 복합 부품들의 상기 제조는 운송, 또는 자동차, 오일 및 가스, 가스 저장, 민간 항공 또는 군사, 선박, 철도; 재생 에너지, 또는 풍력 터빈, 조력 터빈, 에너지 저장 기기들, 태양 전지판들; 열 보호 패널들; 스포츠 및 레크리에이션, 건강 및 의료, 무기 또는 미사일 부품들과 탄도들, 보안 및 전자제품들의 분야들에 관련되는 것을 특징으로 하는, 일방향 리본.

청구항 34

3 차원 복합 피스로서,

상기 피스는 제 28 항에 규정된 바에 따른 예비 함침된 섬유성 재료의 적어도 하나의 일방향 리본의 사용으로부터 기인하는 것을 특징으로 하는, 3 차원 복합 피스.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 분말 형태의 열가소성 폴리머로 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0002] 보다 특히, 본 발명은 3 차원 복합 부품들의 제조에 직접 사용 가능한 보정된 치수들의 예비 함침된 섬유성 재료의 리본들을 얻기 위해서 감소 및 제어된 다공성의, 특히 코어에서, 예비 함침된 섬유성 재료의 제조를 위한 함침 단계를 포함하는 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0003] 본 설명에서, 용어 "섬유성 재료" 는 보강 섬유들의 집합체를 지칭한다. 성형되기 전, 그것은 조방사들 (rovings) 의 형태이다. 성형 후, 그것은 스트립들 (또는 스트립), 또는 시트들이 된다. 보강 섬유들이 연속형일 때, 섬유들의 집합체는 패브릭 또는 부직 재료 (NCF) 를 구성한다. 섬유들이 짧을 때, 섬유들의 집합체는 펠트 또는 부직 재료를 구성한다.
- [0004] 이러한 예비 함침된 섬유성 재료들은 특히 양호한 기계적 및 열적 특성들 및 3 차원 구조를 가지는 기계 부품들의 제조를 위한 경량의 복합 재료들의 생산을 위한 것이다. 섬유들이 탄소 섬유이거나 수지가 적합한 첨가

제들로 로딩될 때, 이런 섬유성 재료들은 정전하들을 배출할 수 있다. 따라서, 그것들은 특히 기구, 민간 또는 군사 항공, 선박, 자동차, 오일 및 가스, 특히 오프쇼어(offshore), 저장 가스, 에너지, 건강 및 의료, 군대 및 무기들, 스포츠 및 레크리에이션, 및 전자제품들의 분야에서 부품들의 제조에 적합한 특성들을 갖는다.

[0005] 이러한 예비 함침된 섬유성 재료들은 또한 복합 재료들로 지칭된다. 그것들은 보강 섬유들로 구성된 섬유성 재료, 및 함침 폴리머로 만들어진 매트릭스를 포함한다. 이 매트릭스의 주요 역할은 보강 섬유들을 콤팩트한 형태로 유지하고 최종 제품에 원하는 형상을 제공하는 것이다. 이 매트릭스는 또한 섬유들 사이에 전하 이동을 보장하고, 따라서 복합체의 기계적 강도를 조절한다. 이러한 매트릭스는 또한 마모 및 공격적인 환경에 대해 보강 섬유들을 보호하고, 표면 외관을 모니터링하고 섬유들 사이에서 임의의 필러들을 분산하는 역할을 한다. 이 매트릭스의 역할은 특히 피로 및 크리프(creep)에 대한 복합 재료의 장기 거동에 중요하다.

배경 기술

[0006] 예비 함침된 섬유성 재료들로 제조된 3 차원 복합 부품들의 양호한 품질은 특히 열가소성 폴리머로 보강 섬유들을 함침하는 프로세스의 모니터링을 통과한다.

[0007] 본 설명에서, 용어 "스트립"은 400 mm 이상인 폭을 가지는 섬유성 재료의 스트립들을 지정하는데 사용된다. 용어 "리본"은 400 mm 이하이고 보정된 폭의 리본들을 지정하는데 사용된다.

[0008] 용어 "조방사"는 또한 섬유성 재료를 지칭하는데 사용된다.

[0009] 지금까지, 열가소성 폴리머 또는 열경화성 폴리머의 함침에 의해 보강된 섬유성 재료들의 스트립들의 제조는, 특히, 폴리머의 성질, 최종 원하는 복합 재료의 유형 및 그것의 적용 범위에 의존하는 여러 프로세스들에 따라 실시되었다. 용융된 폴리머 크로스헤드에서 분말 함침 또는 압출 기술들은, 예를 들어, 특허 WO2012/066241A2 에서 설명한 대로, 에폭시 수지들과 같은, 열경화성 폴리머들로 보강 섬유들을 함침시키는데 종종 사용된다. 이런 기술들은, 일반적으로, 너무 높아서 섬유들의 만족스러운 함침 및 반제품 또는 양호한 품질의 최종 제품을 얻을 수 없는 용융 점도를 가지는 열가소성 폴리머들, 특히 높은 유리 전이 온도를 갖는 폴리머들로 함침하는데 직접 적용할 수 없다.

[0010] 다른 공지된 함침 방법은 폴리머 분말의 수성 분산액 또는 폴리머 입자들의 수성 분산액 또는 에멀션 또는 수성 폴리머 서스펜션에 섬유들을 연속 통과시키는 것이다. 예를 들어, EP0324680 이 참조될 수 있다. 이 프로세스에서, 마이크로미터 사이즈의 분말들(대략 20 μm)의 분산액이 사용된다. 수용액에 적신 후, 섬유들은 폴리머 분말로 함침된다. 그 후, 프로세스는 적시는 동안 흡수된 물을 증발시키도록 함침된 섬유들을 제 1 노로 통과시키는 건조 단계를 포함한다. 그 후, 고온에서 제 2 가열 구역으로 함침 및 건조된 섬유들을 통과시키는 열 처리 단계는 폴리머를 용융시켜서 섬유들을 부착, 분산 및 코팅하는데 요구된다.

[0011] 이 방법의 주요 단점은 간혹 불완전한 피착 균질성이다. 이 프로세스가 갖는 다른 문제점은 생산 비용에 강한 영향을 미치는 건조 시간 및 에너지 소비이다. 게다가, 일반적으로 사용된 분말들의 입도는 미세하고(전형적으로 20 μm 의 부피 기준 D50) 이것은 또한 예비 함침된 리본 또는 시트의 최종 비용을 증가시킨다.

[0012] 더욱이, 이 방법의 건조 단계는 수분 증발에 의해 예비 함침된 섬유들에 다공성을 유도한다.

[0013] 그 후, 예비 함침된 섬유성 재료는 예를 들어 리본들로 성형될 필요가 있다.

[0014] 회사들은 벤조페논과 같은 유기 용매를 함유한 열가소성 폴리머 용융물에 섬유들을 연속적으로 통과시킴으로써 일방향 섬유들을 함침하는 방법에 의해 획득된 섬유성 재료들의 스트립들을 시판한다. 예를 들어, Imperial Chemical Industries 의 US 특허 제 4541884 호가 참조될 수 있다. 유기 용매의 존재는 특히 용융된 혼합물의 점도를 적합화시키고 섬유들의 양호한 코팅을 보장하는 것을 가능하게 한다. 이와 같이 예비 함침된 섬유들은 그 후 성형화된다. 그 섬유들은, 예를 들어, 상이한 폭들의 스트립들로 절단된 후 프레스 아래에 배치되고, 그 후 폴리머의 용융 온도보다 높은 온도로 가열되어서 재료 응집, 특히, 섬유들에 대한 폴리머의 부착을 보장할 수 있다. 이런 함침 및 성형 방법은 높은 기계적 강도를 갖는 구조 부품들의 제조를 용이하게 한다.

[0015] 이 기법의 단점들 중 한 가지는 이런 재료들을 획득하는데 요구되는 가열 온도에 있다. 폴리머들의 용융 온도는 특히 폴리머들의 화학적 성질에 의존한다. 그것은 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 폴리머들에 대해 비교적 높을 수 있고, 또는 예를 들어 폴리(페닐렌 설파이드)(PPS), 폴리(에테르 에테르 케톤)(PEEK) 또는 폴

리(에테르 케톤 케톤) (PEKK) 에 대해 심지어 매우 높을 수 있다. 따라서, 가열 온도는 250 °C 보다 높고, 350 °C 보다 훨씬 더 높은 온도들로, 용매의 비등점 및 인화점보다 더 높은 온도들로 상승할 수 있고, 이것은 벤조페논에 대해 각각 305 °C 및 150 °C 이다. 이 경우에, 섬유들 내에 높은 다공성을 유도하여서 복합 재료에 결합들을 발생시키는 갑작스러운 용매의 이탈이 있다. 따라서, 프로세스는 재생산하기에 어렵고 조작자들을 위협에 빠뜨리는 폭발 위험을 수반한다. 끝으로, 유기 용매들의 사용은 환경과 건강 및 안전상 이유들 때문에 회피되어야 한다.

- [0016] Atochem 및 French State 의 공동 명의로 출원된 문헌 EP 0 406 067 뿐만 아니라 문헌 EP0 201 367 은 폴리머 분말의 유동 베드를 함침하기 위한 기법을 설명한다. 섬유들은 폐쇄된 유동화 탱크로 침투하고, 이 탱크에서 EP 0 406 067 에 대해 섬유들은 선택적으로 롤러들 또는 파형 롤들을 통하여 서로 분리되고, 상기 섬유들은 이런 롤러들 또는 실린더들과 접촉하여 마찰에 의해 정전기적으로 대전된다. 이 정전하는 폴리머 분말이 섬유들의 표면에 부착되어 섬유들을 함침시키도록 허용한다.
- [0017] 국제 출원 WO 2016/062896 은, 조방사를 그라운드하고 건(들)의 팁 또는 분말 코팅 노즐들과 조방사 사이 퍼텐셜 차이를 적용함으로써, 임의의 전하 (voluntary charge) 에서 정전기 프로세스에 의한 조방사 분말 코팅을 설명한다.
- [0018] 문헌 WO2008/135663 은, 제 3 변형예에서, 함침된 섬유 리본의 제조를 설명한다. 이 문헌에서, 섬유 리본은 보유에 의해 함께 유지된 섬유 리본의 형태로 함침 단계 전 이미 예비 형성된다. 폴리머 코팅 층으로 리본을 코팅하기 위해서, 이와 같이 예비 형성된 리본은 정전기로 프리차지되고 압축 공기에 부유된 미세 폴리머 입자들의 유동 베드를 포함한 인클로저에 침지된다. 이러한 문헌은 하나 이상의 섬유 조방사들의 함침 및 하나 이상의 일방향 평행한 리본들 형태로 예비 함침된 조방사들의 연속 성형을 가능하게 하지 않는다.
- [0019] 문헌 EP2586585 는 동일하게 섬유들을 폴리머 입자들의 유동 베드로 통과시킴으로써 섬유들을 함침하는 원리를 설명한다. 하지만, 그것은 하나 이상의 일방향 평행 리본들의 형태로, 이와 같이 함침된 하나 이상의 조방사들의 연속 성형을 설명하지 않는다.
- [0020] 특허 출원 US 2002/0197397 은 폴리머 분말들의 혼합물로 섬유들을 함침하기 위한 프로세스를 설명하고, 상기 혼합은 사전 합성 없이 유동 베드에서 직접 실시된다.
- [0021] 국제 특허 출원 WO 2015/121583 은 유동 베드에서 상기 재료의 함침 및 상기 조방사의 열 캐린더링에 의해 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하는 방법을 설명한다.
- [0022] 열 캐린더링은 함침 기기의 하류에서 실시되고 폴리머 분배 및 섬유들의 함침을 균질하게 할 수 있다. 획득된 다공성은 제어되고 재현 가능하지만 정량화되지 않는다.
- [0023] 국제 특허 출원 WO 2012/164014 는 분말로 열가소성 또는 열내구성 (thermodurable) 일 수 있는 폴리머 매트릭스를 함침하기 위한 프로세스를 설명한다.
- [0024] 함침 후, 스트립이 가열되고, 그 후 각각의 면은 가열에 의해 부직 폴리머 섬유로 커버된다.
- [0025] D90/D10 비는 단지 열경화성 수지의 사용과 관련하여 제공된다.
- [0026] 프랑스 특허 FR 2600585 는, 섬유들을 분리하기 위해서 롤러로 상기 조방사의 초기 확산 후 평균 직경이 필라멘트들의 직경에 대응하는 한도들 내에 있는 플라스틱 입자들로 이루어진 유동 베드에 상기 확산된 조방사의 통과로, 섬유 직경이 5 내지 10 마이크로인 유리 섬유, 탄소 섬유, 케블라의 유동 베드 조방사들을 예비 함침하기 위한 프로세스를 개시한다.
- [0027] Miller 등의 논문: "열가소성 매트릭스 복합체들을 위한 함침 기법들" (Polymers and Polymer Composites, Rapra Technology, 4 권, N° 7, 1996 년 1 월 01 일, 459-481 페이지) 은, 분말에서 조방사의 체류 시간도, 분말 입자들의 부피 직경 D50 도 언급하지 않으면서, 분말 형태의 폴리머를 사용해 특히 유동 베드에서 조방사들을 예비 함침하기 위한 다양한 프로세스들을 설명한다.
- [0028] 문헌 EP0335186 은 전자기 방사선 보호를 위해 몰딩된 보디들의 제조에 사용된, 예비 함침된 금속 섬유들을 포함하는 복합체를 콤팩트화시키기 위해 캐린더 또는 프레스를 사용할 수 있는 가능성을 설명한다. 그것은 하나 이상의 섬유 조방사들을 함침하고 그것들을 열 캐린더링에 의해 하나 이상의 일방향 평행한 리본들로 연속적으로 성형하는 것을 개시하지 않는다.
- [0029] 로봇을 이용한 자동 제거에 의한 3 차원 복합 부품들의 제조에 적합한, 보정된 스트립들 형태의 예비 함침된 섬유

유성 재료들의 성형은 일반적으로 후프로세싱에서 실시된다.

- [0030] 따라서, 문헌 W092/20521 은 열가소성 분말의 입자들의 유동 베드로 통과시킴으로써 섬유들의 조방사를 함침시킬 가능성을 설명한다. 이와 같이 폴리머 입자들로 코팅된 섬유들은 폴리머가 섬유들에 완전히 침투하여 커버하도록 오븐 또는 가열기에서 가열된다. 획득된 예비 함침된 섬유성 보강재의 후처리는 여전히 액체 매트릭스를 이용한 함침을 개선하기 위해서 폴리싱 롤러 세트로 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 하나 이상의 증착된 섬유성 보강재들은 또한 스트립을 형성하기 위해서 2 개의 롤러들 사이에 배치될 수 있다. 이러한 문헌은 하나 이상의 섬유 조방사들을 함침하고 하나 이상의 일방향 평행한 리본들 형태의 예비 함침된 조방사들의 연속 성형을 가능하게 하지 않는다.
- [0031] 예비 함침된 섬유성 재료의 리본들의 품질, 따라서 최종 복합 재료의 품질은, 섬유들의 함침 균질성과 따라서 예비 함침된 섬유성 재료의 다공성 제어 및 재현 뿐만 아니라, 최종 리본들의 사이즈, 보다 특히 폭과 두께에 의존한다. 이런 2 개의 치수 파라미터들의 균형 (regularity) 및 제어는 재료들의 기계적 강도를 개선한다.
- [0032] 현재, 섬유성 재료들의 함침에 사용된 프로세스에 관계 없이, 400 mm 미만의 폭을 의미하는, 작은 폭의 리본들의 제조는 일반적으로 시트들로도 불리는 400 mm 초과 폭들의 슬리팅 (절단을 의미) 을 요구한다. 이렇게 치수가 정해진 리본들은 그 후 헤드를 사용해 로봇에 의해 피착되도록 회수된다.
- [0033] 더욱이, 길이가 1 km 를 초과하지 않는 시트 롤들, 절단 후 획득된 리본들은 일반적으로 로봇에 의해 제거하는 동안 일부 대형 복합 부품들을 제조하기에 충분히 길지 않다. 따라서, 리본들은 더 긴 길이를 얻어서, 추가 두께들을 생성하도록 플랭크 (flank) 되어야 한다. 이런 추가 두께들은 상기 복합 부품들을 구성하는 양호한 품질의 복합 재료들을 얻는데 유해한 불균질성들을 발생시킨다.
- [0034] 게다가, 이런 추가 두께들은 기계 다운 시간과 로봇 재시동 및 따라서 시간 및 생산성 손실을 요구한다.
- [0035] 따라서, 섬유성 재료들을 함침하고 보정된 리본들의 형태로 예비 함침된 이러한 섬유성 재료들을 성형하기 위한 현재 기법들은 여러 가지 단점들을 갖는다. 예를 들어, 다이 내에서 그리고 재료 코어로의 다이 출구에서 열가소성 폴리머들의 용융된 혼합물을 균질하게 가열하는 것이 어려운데, 이것은 함침 품질을 변경한다. 게다가, 함침 다이의 레벨에서 폴리머들의 용융된 혼합물과 섬유들 사이 기존의 온도 차이는 또한 함침 품질 및 균질성을 변경한다. 더욱이, 이런 함침 용융 모드는, 특히 고 성능 복합 재료들을 획득하는데 필요한 높은 유리 전이 온도들을 가질 때, 열가소성 수지들의 높은 점도로 인해 높은 섬유 함량들 또는 높은 생산 속도들을 획득하는 것을 가능하게 하지 않는다. 유기 용매들의 사용은 보통 재료의 결합들 뿐만 아니라 일반적으로 환경, 건강 및 안전상의 위험들을 발생시킨다. 스트립들 형태의 예비 함침된 섬유성 재료의 고온 후처리에 의한 성형은 여전히 어려운데, 왜냐하면 그것은 항상 섬유들 내에서 폴리머의 균질한 분배를 가능하게 하는 것은 아니기 때문인데, 이는 불량하게 제어된 다공성을 갖는 낮은 품질의 재료를 얻도록 한다. 보정된 리본들을 획득하기 위해 시트들의 슬리팅 및 이런 리본들의 스플라이싱은 부가적 제조 비용을 유발한다. 슬리팅은 또한 로봇 제거에 사용되는 예비 함침된 섬유성 재료들의 리본들을 오염시키는 상당한 먼지 문제들을 발생시키고 로봇들의 오동작들 및/또는 복합체들의 결합들을 유발할 수 있다. 이것은 잠재적으로 로봇 수리 비용들, 생산 섯다운 및 준수하지 않은 제품들의 폐기를 이끈다. 끝으로, 슬리팅 단계 동안, 상당한 양의 섬유들이 열화되어서, 예비 함침된 섬유성 재료의 리본들의 특성 손실, 특히 기계적 강도 및 전도성의 감소를 유발한다.
- [0036] 더욱이, 함침은 항상 중심에서 발생하지는 않고 상기 위에서 인용된 문헌들이 완전 함침을 나타낸다면, 획득된 다공성은 특히 위에서 열거된 적용들에 대해 너무 높은 것으로 나타난다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0037] 따라서, 본 발명은 종래 기술의 단점들 중 적어도 하나를 개선하려는 것을 목표로 한다. 본 발명은 특히 함침 기기에서 체류 시간의 제어를 상기 기기에서 상기 섬유성 재료의 확산 제어에 연관시킨 함침 기법에 의한, 예비 함침된 섬유성 재료의 제조 방법을 제안하고, 최종 복합 부품의 성능이 의존하는 감소, 제어된 재현 가능한 다공성과, 제어된 치수들 및 특히 코어에서 섬유들의 함침을 보이는 예비 함침된 섬유성 재료를 획득하는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

- [0038] 이 점에서, 본 발명의 주제는 연속 섬유들로 만들어진 섬유성 재료 및 적어도 하나의 열가소성 폴리머 매트릭스를 포함하는 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 프로세스로서, 상기 프로세스는, 특히 코어에서, 조방사 또는 여러 평행한 조방사들 형태의 상기 섬유성 재료를 분말 형태로 존재하는 적어도 하나의 열가소성 폴리머 매트릭스로 함침하는 단계를 포함한다.
- [0039] 본 발명은 또한 예비 함침된 섬유성 재료의 일방향 리본, 특히, 릴에 권취된 리본에 관한 것으로, 그것은 위에서 규정된 바와 같은 방법에 의해 획득되는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 본 발명은 추가로 3 차원 부품들의 제조시 위에서 규정된 바와 같은 리본의 용도에 관한 것이다. 상기 복합 부품들의 상기 제조는 운송, 특히 자동차, 오일 및 가스, 특히 오프쇼어, 가스 저장, 민간 또는 군사 항공, 선박, 철도; 재생 에너지, 특히 풍력 터빈, 조력 터빈, 에너지 저장 기기들, 태양 전지판들; 열 보호 패널들; 스포츠 및 레크리에이션, 건강 및 의료, 무기 또는 미사일 부품들과 탄도들, 보안 및 전자제품들의 분야들에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명은 또한 3 차원 복합 부품에 관한 것으로, 그것은 위에서 규정된 바에 따른 예비 함침된 섬유성 재료의 적어도 하나의 일방향 리본의 용도로부터 기인하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 본 발명은 연속 섬유들로 만들어진 섬유 재료 및 적어도 하나의 열가소성 폴리머 매트릭스를 포함하는 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 프로세스를 제공하고, 상기 예비 함침된 섬유성 재료는 단일 일방향 리본 또는 복수의 일방향 평행한 리본들로 만들어지고 상기 방법은, 특히 코어에서, 조방사 또는 여러 평행한 조방사들 형태의 상기 섬유성 재료를 분말 형태의 상기 열가소성 폴리머에 의해 함침하는 단계를 포함하고, 상기 함침 단계는 D90/D10 비가 열가소성 폴리머 입자들의 부피를 기준으로 1.5 ~ 50, 특히 2 ~ 10 의 범위에 있는 상기 섬유성 재료 및상기 적어도 하나의 열가소성 폴리머로 실시되고, 상기 열가소성 폴리머 입자들의 평균 부피 직경 (D50) 대 상기 섬유성 재료의 단위 섬유들의 평균 직경 비는, 상기 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비가 3 내지 8 인 열가소성 폴리머에 의해 탄소 섬유들로 만들어진 섬유성 재료의 수성 서스펜션 함침 프로세스를 제외하고, 임의의 전하에서 임의의 정전기 프로세스를 배제하고 3 ~ 40 의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 발명자들은 예기치 않게, 한편으로는, 분말에서 체류 시간 제어는 특히 코어에서 잘 제어된 분말 (수지) 비로, 열가소성 폴리머 매트릭스로 섬유성 재료의 함침을 용이하게 하고 다른 한편으로는, 25 μm 의 D50 미만에서, 입자들의 사이즈는 너무 작아서 특히 롤러 입구에서 건(들) 또는 분말-코팅 노즐(들)에 의해 유동화되거나 정확하게 튀어나오지 않는데, 이것은 불량한 구현과 따라서 불량한 함침을 이끈다는 것을 발견하였다.
- [0044] **폴리머 매트릭스**
- [0045] 열가소성 수지, 또는 열가소성 폴리머는 일반적으로 주위 온도에서 고체이고, 반정질 또는 비정질일 수 있고, 온도 상승 중, 특히 유리 전이 온도 (Tg) 를 통과한 후 연화되고, 비정질일 때 더 높은 온도에서 유동하고, 또는 반정질일 때 용융 온도 (Tf) 통과시 순수한 용융을 제공할 수 있고, (반정질에 대해) 결정화 온도 미만과 (비정질에 대해) 유리 전이 온도 미만으로 온도 감소 중 다시 고체가 되는 재료를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0046] Tg 및 Tf 는 각각 11357-2: 2013 및 11357-3: 2013 표준들에 따라 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 에 의해 결정된다.
- [0047] 섬유성 재료의 함침 매트릭스를 구성한 폴리머는 유리하게도 열가소성 폴리머 또는 열가소성 폴리머들의 혼합물이다. 이 폴리머 또는 열가소성 폴리머들의 혼합물은 분말 형태로 분쇄되어서 그것은 탱크와 같은 기기, 특히 유동 베드에서 사용될 수 있다.
- [0048] 탱크 형태의 기기는, 특히 유동 베드에서, 개방 또는 폐쇄될 수 있다.
- [0049] 선택적으로, 열가소성 폴리머 또는 열가소성 폴리머 블렌드는, 바람직하게 탄소 나노필러들, 특히 그래핀들 및/또는 탄소 나노튜브들 및/또는 탄소 나노피브릴들 또는 이들의 혼합물들로부터 선택된, 탄소질 필러들, 특히 카본 블랙 또는 탄소 나노필러들을 추가로 포함한다. 이 차지들은 전기 및 열의 전도를 용이하게 하고, 결과적으로 가열될 때 폴리머 매트릭스의 윤택을 개선한다.
- [0050] 선택적으로, 상기 열가소성 폴리머는, 특히 촉매, 산화 방지제, 열 안정제, UV 안정제, 광 안정제, 윤택제, 필러, 가스제, 내연제, 조핵제 (nucleating agent), 사슬 연장제 및 염료 또는 이들의 혼합물에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 포함한다.
- [0051] 다른 변형예에 따르면, 열가소성 폴리머 또는 열가소성 폴리머 블렌드는 액정 폴리머들 또는 환화 폴리(부틸렌

테레프탈레이트), 또는 이들을 함유한 혼합물들, 예로 CYCLICS CORPORATION 에 의해 시판되는 CBT100 수지를 추가로 포함할 수 있다. 이런 화합물들은 특히 섬유들의 코어로 더 양호한 침투를 위해 용융된 상태에서 폴리머 매트릭스의 용융화를 용이하게 한다. 함침 매트릭스를 만드는데 사용된 폴리머, 또는 열가소성 폴리머들의 혼합물의 성질, 특히 그것의 용융 온도에 따라, 이 화합물들 중 하나 또는 다른 것이 선택될 것이다.

- [0052] 섬유성 재료의 함침 매트릭스의 열가소성 폴리머들 형성 부분은 다음 중에서 선택될 수 있다:
- [0053] - 지방족, 지환족 폴리아미드 (PA) 또는 반방향족 PA (폴리프탈아미드 (PPAs) 로도 알려짐) 의 패밀리의 폴리머들 및 코폴리머들,
- [0054] - 폴리우레아, 특히 방향족,
- [0055] - 폴리아크릴레이트, 보다 특히 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 또는 그것의 유도체들과 같은 아크릴 패밀리의 폴리머들 및 코폴리머들,
- [0056] - 폴리에테르에테르케톤 (PEEK) 과 같은 폴리아릴에테르케톤 (PAEK), 또는 폴리에테르케톤 케톤 (PEKK) 과 같은 폴리아릴에테르케톤 케톤 (PAEKK) 또는 그것들의 유도체들의 패밀리의 폴리머들 및 코폴리머들,
- [0057] - 방향족 폴리에테르-이미드 (PEI),
- [0058] - 폴리아릴설파이드들, 특히 폴리페닐렌 설파이드들 (PPS),
- [0059] - 폴리아릴술폰, 특히 폴리페닐렌술폰 (PPSU),
- [0060] - 폴리올레핀들, 특히 폴리프로필렌 (PP);
- [0061] - 폴리락트산 (PLA),
- [0062] - 폴리비닐 알코올 (PVA),
- [0063] - 플루오르화 폴리머들, 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE),
- [0064] 및 이들의 혼합물들.
- [0065] 유리하게도, 상기 열가소성 폴리머가 혼합물일 때, 그것은 "건조 블렌드" 또는 화합물에 의해 이전에 획득된 분말 형태로 탱크에 첨가되거나 "건조 블렌드" 의 형태로 탱크로 직접 첨가된다.
- [0066] 유리하게도, 그것은 "건조 블렌드" 에 의해 이전에 획득된 분말 형태로 탱크에 첨가되거나 "건조 블렌드" 의 형태로 탱크로 직접 첨가되고 혼합물은 PEKK 와 PEI 의 혼합물이다.
- [0067] 유리하게도, 상기 폴리머가 2 개의 폴리머들 P1 및 P2 의 혼합물일 때, 폴리머 P1 및 P2 의 중량 비율은 1 ~ 99% 내지 99 ~ 1% 의 범위에 있다.
- [0068] 유리하게도, PEKK/PEI 혼합물은 90 ~ 10 중량% 내지 60 ~ 40 중량%, 특히 90 ~ 10 중량% 내지 70 ~ 30 중량% 의 범위에 있다.
- [0069] 열가소성 폴리머는 섬유성 재료를 함침시키는 비반응성 최종 폴리머 또는 섬유성 재료를 또한 함침시키는 반응성 프리폴리머이지만, 함침 후, 상기 프리폴리머에 의해 지지되는 사슬의 단부에 따라, 그 자체에서 또는 다른 프리폴리머와 반응하거나 사슬 연장제와 특히 가열 캘린더에서 가열 중 반응할 수 있다.
- [0070] 제 1 가능성에 따르면, 상기 프리폴리머는 동일한 사슬에 (즉, 동일한 프리폴리머에) 지지하는 적어도 하나의 반응성 (폴리아미드) 프리폴리머를 포함하거나 구성될 수 있고, 2 개의 말단 기능기들 X' 및 Y' 는 각각 축합에 의해 서로 공반응성이고, 보다 특히 X' 및 Y' 는 각각 아민 및 카르복시이거나 카르복시 및 아민이다. 제 2 가능성에 따르면, 상기 프리폴리머는 상호 반응성인 적어도 2 개의 폴리아미드 프리폴리머들을 포함하거나 구성될 수 있고 각각은 2 개의 동일한 말단 기능기들 X' 또는 Y' 을 지지하고 (동일한 프리폴리머에 대해 동일하고 2 개의 프리폴리머들 사이에 상이하고), 프리폴리머의 상기 기능기 X' 는 특히 축합에 의해 다른 프리폴리머의 상기 기능기 Y' 와 단지 반응할 수 있고, 보다 특히 X' 및 Y' 는 각각 아민 및 카르복시이거나 카르복시 및 아민이다.
- [0071] 제 3 가능성에 따르면, 상기 프리폴리머는, n 이 1 ~ 3, 바람직하게 1 ~ 2, 보다 바람직하게 1 또는 2, 보다 특히 2 인, -NH₂, -CO₂H 및 -OH, 바람직하게 NH₂ 및 -CO₂H 에서 선택된 n 개의 말단 반응성 기능기들 X, A' 가

탄화수소 이가 라디칼인 적어도 하나의 사슬 연장제 Y-A'-Y 를 지지하는 상기 열가소성 폴리아미드 폴리머의 적어도 하나의 프리폴리머, 바람직하게 500 미만, 보다 바람직하게 400 미만인 분자 질량의, 상기 프리폴리머 a1) 의 적어도 하나의 기능기 X 와 중첨가에 의해 반응성인, 2 개의 동일한 말단 반응성 기능기들 Y 를 지지하는 비폴리머성 구조를 포함하거나 구성될 수 있다.

- [0072] 열가소성 매트릭스의 상기 최종 폴리머의 수 평균 분자 질량 (Mn) 은 바람직하게 10,000 ~ 40,000, 바람직하게 12,000 ~ 30,000 의 범위에 있다. 이런 Mn 값들은 ISO 307: 2007 에 따라 m-크레졸에서 결정한 대로 0.8 이상의 고유 점도들에 대응할 수 있지만 용매를 대체한다 (황산 대신에 m-크레졸을 사용하고 온도는 20 °C 이다).
- [0073] 위에서 언급된 2 개의 옵션들에 따른 상기 반응성 프리폴리머들은 500 ~ 10,000, 바람직하게 1,000 ~ 6,000, 특히 2,500 ~ 6,000 범위의 수 평균 분자 질량 (Mn) 을 갖는다.
- [0074] Mn 값들은 특히 용액 중 전위차 적정 및 상기 프리폴리머들의 기능성에 의해 결정된 말단 기능기 비율들로부터 계산에 의해 결정된다. Mn 질량들은 또한 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 또는 NMR 에 의해 결정될 수 있다.
- [0075] 폴리아미드를 규정하는데 사용된 명명법은 ISO 1874-1:2011 "몰딩 및 압출을 위한 플라스틱 - 폴리아미드 (PA) 재료들 - 1 부: 명칭" 에서, 특히 3 페이지 (표 1 및 표 2) 에 설명되고 본 기술분야의 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0076] 폴리아미드는 호모폴리아미드 또는 공폴리아미드 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0077] 유리하게도, 매트릭스를 구성하는 폴리머들은, 특히 지방족 폴리아미드, 특히 PA11 및 PA12, 지환족 폴리아미드, 및 선택적으로 우레아 단위들로 개질된 반방향족 폴리아미드 (폴리프탈아미드), 및 이들의 코폴리머들에서 선택된 폴리아미드 (PA), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PPMA) 및 이들의 코폴리머들, 폴리에테르이미드 (PEI), 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 폴리페닐렌 술폰 (PPSU), 폴리에테르케톤케톤 (PEKK), 폴리에테르에테르케톤 (PEEK), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 와 같은 플루오르화 폴리머들로부터 선택된다.
- [0078] 플루오로폴리머들에 대해, 플루오르화 비닐리덴 (화학식 $CH_2=CF_2$ 의 VDF) 의 호모폴리머 또는 VDF 코폴리머는 적어도 50 중량% 의 VDF 및 VDF 와 공중합 가능한 적어도 하나의 다른 모노머를 포함한다. 특히 열적 및 화학적 응력들을 부여받을 때, VDF 함량은 구조 부품의 양호한 기계적 강도를 보장하도록 80 중량% 보다 크거나, 더 양호하게는 90 중량% 이어야 한다. 코모노머는 플루오르화 모노머, 예를 들어, 플루오르화 비닐일 수 있다.
- [0079] 고온을 견디어야 하는 구조 부품들에 대해, 플루오르화 폴리머들 이외에, PAEK (폴리아릴에테르케톤), 예로 폴리에테르 케톤 (PEK), 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK), 폴리에테르 케톤 케톤 (PEKK), 폴리에테르 에테르 케톤 에테르 케톤 케톤 (PEKEKK) 또는 고온 유리 전이 PAs Tg) 가 유리하게도 본 발명에 따라 사용된다.
- [0080] 유리하게도, 상기 열가소성 폴리머는 유리 전이 온도가 $T_g \geq 80$ °C 인 폴리머 또는 용융 온도가 $T_f \geq 150$ °C 인 반정질 폴리머이다.
- [0081] 유리하게도, 상기 열가소성 폴리머는 다음과 같다:
- [0082] 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 66 (PA-66), 폴리아미드 46 (PA-46) 폴리아미드 610 (PA-610), 폴리아미드 612 (PA-612), 폴리아미드 1010 (PA-1010), 폴리아미드 1012 (PA-1012), 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 공폴리아미드로부터 선택된 지방족 폴리아미드;
- [0083] 선택적으로 우레아 단위들로 개질된 반방향족 폴리아미드, 특히, 화학식 A/XT 의 반방향족 폴리아미드를 포함한, EP1505099 에서 설명한 바와 같은, 화학식 X/YAr 의 반방향족 폴리아미드로서, 여기에서 A 는 아미노산으로부터 획득된 단위, 락탐으로부터 획득된 단위 및 화학식 (Ca 디아민).(Cb 이염기산) 을 갖는 단위로부터 선택되고, a 는 디아민의 탄소 원자들의 수를 나타내고 b 는 이염기산의 탄소 원자들의 수를 나타내고, a 및 b 는 각각 4 내지 36, 유리하게도 9 내지 18 이고, 단위 (Ca 디아민) 는 선형 또는 분지형 지방족 디아민, 지환족 디아민 및 알킬방향족 디아민에서 선택되고 (Cb 이염기산) 단위는 선형 또는 분지형 지방족 이염기산, 지환족 이염기산 및 방향족 이염기산에서 선택되고;
- [0084] XT 는 Cx 에서 디아민과 테레프탈산의 중축합으로부터 획득된 단위를 나타내고, x 는 Cx 에서 디아민의 탄소 원자들의 수를 나타내고, x 는 6 내지 36, 유리하게도 9 내지 18 이고, 특히 화학식 A/6T, A/9T, A/10T 또는

A/11T 의 폴리아미드로서, A 는 위에서 규정된 바와 같고, 특히 폴리아미드 PA 6/6T, 66/6T, 6I/6T, MPMDT/6T, PA11/10T, 11/6T/10T, MXDT/10T 또는 MPMDT/10T, BACT/10T, MXD6 및 MXD10 및 블록 코폴리머들, 특히 폴리아미드/폴리에테르 (PEBA).

- [0085] T 는 테레프탈산, MXD 는 m-크실렌 디아민, MPMD 는 메틸헨타메틸렌 디아민, BAC 는 비스(아미노메틸) 시클로헥산이다.
- [0086] **섬유성 재료:**
- [0087] 상기 섬유성 재료의 구성의 섬유들에 대해, 그것들은 특히 광물, 유기 또는 식물 기원의 섬유들이다. 광물 기원의 섬유들은, 예를 들어, 탄소 섬유들, 유리 섬유들, 현무암 섬유들, 실리카 섬유들, 또는 탄화 규소 섬유들을 포함할 수 있다. 유기 기원의 섬유들은, 예를 들어, 반방향족 폴리아미드 섬유들, 아라미드 섬유들 또는 폴리올레핀 섬유들과 같은 열가소성 또는 열경화성 폴리머 기반 섬유들을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 섬유들은 비정질 열가소성 폴리머를 기반으로 하고 비정질일 때 함침 매트릭스의 구성의 폴리머 또는 열가소성 폴리머 혼합물의 Tg 보다 높거나, 반정질일 때 함침 매트릭스의 구성의 열가소성 폴리머 또는 혼합물의 Tf 보다 높은 유리 전이 온도 (Tg) 를 갖는다. 유리하게도, 상기 섬유들은 반정질 열가소성 폴리머를 기반으로 하고 비정질일 때 함침 매트릭스의 구성의 폴리머 또는 열가소성 폴리머 혼합물의 Tg 보다 높거나, 반정질일 때 함침 매트릭스의 구성의 열가소성 폴리머 또는 혼합물의 Tf 보다 높은 용융 온도 (Tf) 를 갖는다. 따라서, 최종 복합체의 열가소성 매트릭스로 함침하는 동안 섬유성 재료를 구성하는 유기 섬유들에 대한 융합 위험이 없다. 식물 기원의 섬유들은 아마, 대마, 리그닌, 대나무, 실크, 특히 스파이더, 사이잘을 기반으로 한 천연 섬유들, 다른 셀룰로오스 섬유들, 특히 비스코스 섬유들을 포함할 수 있다. 이런 식물 기반 섬유들은, 열가소성 폴리머 매트릭스의 부착 및 함침을 용이하게 하기 위해서, 순수하게 사용되거나, 처리되거나 코팅 층으로 코팅될 수 있다.
- [0088] 섬유성 재료는 또한 섬유들과 브레이드되거나 직조된 패브릭일 수 있다.
- [0089] 그것은 또한 보유 스트레드들을 갖는 섬유들에 대응할 수 있다.
- [0090] 이런 구성 섬유들은 단독으로 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 따라서, 유기 섬유들은 열가소성 폴리머로 함침되도록 광물 섬유들과 혼합될 수 있고 예비 함침된 섬유성 재료를 형성할 수 있다.
- [0091] 유기 섬유 조방사들은 여러 중량들을 가질 수 있다. 그것들은 또한 여러 기하학적 구조들을 가질 수 있다. 섬유들은 후에 스트립들, 시트들, 또는 피스들의 형태로 될 수 있는 펠트들 또는 부직 패브릭들을 구성하는 짧은 섬유들의 형태이거나, 2D 패브릭들, 브레이드들 또는 일방향 (UD) 또는 부직 섬유들을 구성하는 연속 섬유들의 형태일 수 있다. 섬유성 재료를 구성하는 섬유들은 또한 다른 기하학적 구조들의 이런 보강 섬유들의 혼합물의 형태일 수 있다. 바람직하게, 섬유들은 연속형이다.
- [0092] 바람직하게, 섬유성 재료는 탄소, 유리 또는 탄화 규소 또는 그들의 혼합물의 연속 섬유들, 특히 탄소 섬유들에 의해 구성된다. 그것은 조방사 또는 여러 조방사들의 형태로 사용된다.
- [0093] 유리하게도, 상기 섬유성 재료는 유리 섬유들로 만들어지고 상기 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 3 ~ 15, 특히 3 ~ 10 의 범위에 있다.
- [0094] 특히, 상기 섬유성 재료는 유리 섬유들로 만들어지고 상기 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 4 ~ 15, 특히 4 ~ 10 의 범위에 있다.
- [0095] 유리하게도, 상기 섬유성 재료는 탄소 섬유들로 구성되고 상기 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 10 ~ 40 의 범위에 있다.
- [0096] "사용 준비가 된 (ready-to-use)" 재료들로도 알려진 예비 함침된 재료들에서, 폴리머 또는 열가소성 함침 폴리머들의 혼합물은 섬유들 둘레에 균일하게 그리고 균질하게 분배된다. 이런 유형의 재료에서, 열가소성 함침 폴리머는 최소의 공극들, 즉 섬유들 사이 최소의 보이드들을 획득하기 위해서 섬유들 내에서 가능한 한 균질하게 분배되어야 한다. 실로, 이런 유형의 재료에서 공극들의 존재는 예를 들어 기계적 인장 응력이 가해지는 동안 응력 집중점들로서 역할을 할 수 있고, 그것은 후에 예비 함침된 섬유성 재료의 파단 개시점들을 형성하고 그것을 기계적으로 약화시킨다. 따라서, 폴리머 또는 폴리머 혼합물의 균질한 분배는 이런 예비 함침된 섬유성 재료들로부터 형성된 복합 재료의 기계적 강도 및 균질성을 개선한다.
- [0097] 따라서, "사용 준비가 된" 예비 함침된 재료들의 경우에, 상기 함침된 섬유성 재료 중 섬유들의 함량은 45 ~ 65

부피%, 바람직하게 50 ~ 60 부피%, 특히 54 ~ 60 부피% 이다.

- [0098] 함침률 측정은 이미지 분석에 의해 (특히, 현미경 또는 카메라 또는 디지털 카메라의 사용), 리본의 단면에 의해, 폴리머로 함침된 리본의 표면을 제품의 전체 표면 (함침된 표면 + 다공성 표면) 으로 나누어 줌으로써 실시될 수 있다. 양호한 품질의 이미지를 얻기 위해서, 표준 폴리싱 수지에서 횡방향으로 리본 컷을 코팅하고 현미경의 최소 6 배율에서 샘플의 관찰을 가능하게 하는 표준 프로토콜로 폴리싱하는 것이 바람직하다.
- [0099] 유리하게도, 상기 예비 함침된 섬유성 재료의 다공율은 0% 내지 30%, 특히 1% ~ 10%, 특히 1% ~ 5% 이다.
- [0100] 다공율은 밀폐 다공율에 대응하고 본 발명의 실시예 섹션에서 설명되는 바와 같이 상기 예비 함침된 섬유성 재료의 이론적 밀도와 실험적 밀도 사이 상대적 차이로서 또는 전자 현미경 관찰에 의해 결정될 수 있다.
- [0101] **함침 스테이지:**
- [0102] 상기 함침 단계는 분말 피착, 유동 베드에 의해, 수성 분산액에 섬유들을 연속 통과함으로써 또는 롤 입구에서 분무 건(들) 또는 분말화 노즐(들)로 분무함으로써 실시된다.
- [0103] 유리하게도, 그것은 함침 탱크에서 유동 베드에 의해 실시된다.
- [0104] 본 발명의 경우에 압축 롤러 (도 4) 일 수 있는 텐션 기기 (도 3) 를 구비한 유동 베드를 포함하는 탱크 (그렇지 않으면, 함침 탱크로 불림) 를 제외하고, 함침 탱크에서 유동 베드 제조 방법을 구현하기 위한 예시적 유닛은 국제 특허 출원 WO 2015/121583 에 설명되고 도 1 에 나타나 있다.
- [0105] 압축 롤러는 고정식이거나 회전식일 수 있다.
- [0106] 섬유성 재료의 함침 단계는, 특히 폴리머 분말의 유동 베드 (22) 를 구비하는, 탱크 (20) 를 포함하는, 연속 함침 기기에서 하나 이상의 조방사들을 통과시킴으로써 실시된다.
- [0107] 폴리머(들) 또는 폴리머 분말은, 탱크로 도입되고 호퍼 (21) 를 통하여 탱크에서 순환하는 가스 G (예를 들어, 공기) 에서 부유된다. 조방사(들)는 이 유동 베드 (22) 에서 순환된다.
- [0108] 탱크는 임의의 형상, 특히 실린더형 또는 평행육면체형, 특히 직육면체형 또는 정육면체형, 유리하게도 직육면체형을 가질 수 있다.
- [0109] 탱크는 개방형 또는 밀폐형 탱크일 수 있다. 유리하게도, 그것은 개방형이다.
- [0110] 탱크가 밀폐형인 경우에, 탱크는 그러면 실링 시스템을 갖추고 있어서 폴리머 분말이 상기 탱크에서 빠져나가는 것을 방지한다.
- [0111] 따라서, 이 함침 단계는 건식으로 실시되는데, 이는 열가소성 폴리머 매트릭스가 분말 형태이고, 특히 가스, 특히 공기에 부유되는 것을 의미하지만, 용매 또는 물에서 분산될 수 없다.
- [0112] 함침된 각각의 조방사는 실린더들 (미도시) 에 의해 발생된 견인력 하에 기기 (10) 릴들 (11) 로부터 풀린다. 바람직하게, 기기 (10) 는 복수의 릴들 (11) 을 포함하고, 각각의 릴은 함침을 위해 조방사를 풀기 위한 것이다. 따라서, 여러 섬유 조방사들을 동시에 함침할 수 있다. 각각의 릴 (11) 은 각각의 섬유 조방사에 텐션을 인가하도록 브레이크 (미도시) 를 구비한다. 이 경우에, 정렬 모듈 (12) 은 섬유 조방사들을 서로 평행하게 정렬시킬 수 있다. 이런 식으로, 섬유 조방사들은 서로 접촉할 수 없고, 이는 섬유들 간 마찰에 의해 섬유들의 기계적 열화를 방지하는 것을 돕는다.
- [0113] 그 후, 섬유 조방사 또는 평행한 섬유 조방사들은 도 1 의 경우에 압축 롤러 (23) 인 텐션 기기를 구비한, 특히 유동 베드 (22) 를 포함하는, 탱크 (20) 로 통과한다. 그 후, 섬유 조방사 또는 평행한 섬유 조방사들은 분말에서 체류 시간의 제어 하에 함침 후 탱크 밖으로 나온다.
- [0114] 따라서, 발명자들은 예기치 않게 분말에서 체류 시간의 제어가 잘 제어된 수지 함량으로, 열가소성 폴리머 매트릭스로 섬유성 재료를 함침하는 것을 가능하게 하였다는 것을 발견하였다.
- [0115] 발명자들은 또한 적어도 하나의 텐션 기기의 사용을 통해 함침은 종래 기술의 방법들과 비교해 개선되었고, 특히, 코어에서 함침된다는 것을 발견하였다.
- [0116] 텐션 기기는, 조방사가 탱크에서 스크롤할 수 있는 능력을 가지는 임의의 시스템을 지칭한다. 텐션 기기는, 조방사가 스크롤할 수 있는 순간부터 임의의 형상을 가질 수 있다.

- [0117] 텐션 기기의 예는, 본발명의 범위를 제한하지 않으면서, 도 3 에 상세히 나타나 있다.
- [0118] 이 함침은 폴리머 분말이 섬유 조방사의 코어를 침투하여 탱크 밖으로 분말 조방사의 운송을 지지하는데 충분하게 섬유들에 부착될 수 있도록 실시된다. 분말로 예비 함침된 조방사들은 그 후 캘린더링 전 예열하고 캘린더링 후 선택적 가열 가능성을 가지고 가열 캘린더링 기기로 향하게 된다.
- [0119] 선택적으로, 이 함침 단계는 캘린더링 성형 단계 직전에 바로 유동 베드 분말 (20) 함침 탱크 (22) 의 출구에서 함침된 조방사(들)를 코팅하는 단계에 의해 완료될 수 있다. 이 목적으로, 탱크 (20) (유동 베드 (22)) 의 배출 해치는, 특히 EP0406067 에서도 설명한 바와 같이, 커버 크로스헤드를 포함할 수 있는 코팅 기기 (30) 에 연결될 수 있다. 오버레이 폴리머는 유동 베드 폴리머 분말과 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게, 그것은 동일한 성질을 갖는다. 이러한 코팅은, 원하는 범위에서 최종 폴리머 부피율을 획득하고, 복합 부품을 제조하는 동안 탭 용접을 방해하는, 지나치게 높은 섬유 함량의 예비 함침된 조방사의 표면에서 존재를 막는 섬유 함침 스테이지의 종료, 특히 "사용 준비가 된" 양호한 품질의 섬유성 재료들을 획득하는 것을 가능하게 할 뿐만 아니라, 획득된 복합 재료의 성능을 개선한다.
- [0120] 위에서 나타난 것처럼 본 발명의 프로세스는, 임의의 전하에서 정전기 프로세스를 제외하고, 건조법에 의해 실시된다.
- [0121] 표현 "임의의 전하" 는 섬유성 재료와 분말 사이에 퍼텐셜 차이가 적용되는 것을 의미한다. 전하는 현저하게 제어 및 증폭된다. 그 후, 분말 그레인들은 섬유에 대항한 대전 분말을 끌어당김으로써 섬유성 재료를 함침시킨다. 분말은 상이한 수단들 (두 금속 전극들 사이 퍼텐셜 차이, 금속 부품들에서 기계적 마찰 등) 에 의해, 음으로 또는 양으로, 전기 대전될 수 있고 섬유를 반대로 (양으로 또는 음으로) 대전시킬 수 있다.
- [0122] 본 발명의 프로세스는 탱크의 레벨 전 또는 그 레벨에서 구현 유닛 요소들 상의 섬유성 재료의 마찰에 의해 발생할 수 있지만 임의의 경우에 임의의 전하들인 정전하들의 존재를 배제하지 않는다.
- [0123] 유리하게도, 상기 함침된 섬유성 재료 중 섬유들의 함량은 45 ~ 65 부피%, 바람직하게 50 ~ 60 부피%, 특히 54 ~ 60 부피% 이다.
- [0124] 섬유들이 45% 미만이면, 기계적 특성들 면에서 보강제는 필요하지 않다.
- [0125] 65% 초과하면, 프로세스 한도들에 도달하고 기계적 특성들은 상실된다.
- [0126] 섬유유리와 같은 섬유성 재료가 사이징을 갖는다면, 섬유성 재료가 탱크로 통과하기 전 선택적 디사이징 단계가 수행될 수 있다. 용어 "사이징" 은 다이의 단부에서 (직물 사이즈) 및 패브릭들 상에서 (플라스틱 사이징) 보강 섬유들에 적용된 표면 처리들을 지칭한다.
- [0127] 다이의 출구에서 필라멘트들에 적용된 "직물" 사이즈는 본딩제를 피착하는 것으로 구성되어서 필라멘트들 간 필라멘트들의 응집을 보장하고, 마모를 감소시키며 후속 조각들 (직조, 드레이핑, 편직) 을 용이하게 하고 정전하들의 형성을 방지한다.
- [0128] 패브릭들에 적용된 "플라스틱" 또는 "마감" 사이즈는 가교제를 피착하는 것으로 구성되고 그것의 역할은 섬유들과 수지 사이 물리-화학적 결합을 보장하고 섬유를 그것의 환경으로부터 보호하는 것이다.
- [0129] 유리하게도, 상기 함침된 섬유성 재료 중 섬유들의 함량은 50 ~ 60 부피%, 특히 54 ~ 60 부피% 의 범위에 있다.
- [0130] 유리하게도, 분말에서 체류 시간은 0.01 초 ~ 10 초, 바람직하게 0.1 초 ~ 5 초, 특히 0.1 초 ~ 3 초의 범위에 있다.
- [0131] 분말에서 섬유성 재료의 체류 시간은, 특히 코어에서, 상기 섬유성 재료의 함침에 필수적이다.
- [0132] 0.1 초 미만인 경우, 함침은 코어에서 양호하지 않다.
- [0133] 10 초를 초과할 때, 섬유성 재료를 함침시키는 폴리머 매트릭스의 함량은 너무 높고 예비 함침된 섬유성 재료의 기계적 특성들은 불량할 것이다.
- [0134] 유리하게도, 본 발명의 프로세스에서 사용된 탱크는 유동 베드를 포함하고 상기 함침 스테이지는 상기 유동 베드의 입구와 출구 사이에서 상기 조방사(들)의 동시 확산으로 실시된다.
- [0135] 표현 "유동 베드 입구" 는 유동 베드를 포함하는 탱크 에지의 수직 접선에 대응한다.

- [0136] 표현 "유동 베드의 출구" 는 유동 베드를 포함하는 탱크의 다른 에지의 수직 접선에 대응한다.
- [0137] 탱크의 기하학적 구조에 따라, 탱크의 입구와 출구 사이 거리는 실린더의 경우에 직경, 정육면체의 경우에 변 또는 직육면체의 경우에 폭 또는 길이에 대응한다. 확산은 가능한 한 많이 뽑아내는 (singling out) 것으로 구성되고, 다른 필라멘트들로부터 상기 조방사의 각각의 구성 필라멘트는 그것을 밀접하여 둘러싼다. 그것은 조방사의 횡방향 확산에 대응한다.
- [0138] 환언하면, 조방사의 횡방향 확산 또는 폭은 유동 베드 (또는 유동 베드를 포함하는 탱크의) 입구와 유동 베드 (또는 유동 베드를 포함하는 탱크의) 출구 사이에서 증가하여서 특히 섬유성 재료의 코어에서 개선된 함침을 허용한다.
- [0139] 유동 베드는 개방형 또는 밀폐형일 수 있고, 특히 그것은 개방형이다.
- [0140] 유리하게도, 유동 베드는 적어도 하나의 텐션 기기를 포함하고, 상기 조방사 또는 상기 조방사들은 상기 적어도 하나의 텐션 기기의 일부 또는 전체 표면과 접촉한다.
- [0141] 도 3 은 높이 조절 가능한 텐션 기기 (82) 를 구비한 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 의 세부를 보여준다.
- [0142] 조방사 (81a) 는, 상기 적어도 하나의 텐션 기기의 부분 또는 전체 표면과 접촉해서 텐션 기기 (82) 의 표면에서 부분적으로 또는 완전히 스크롤하는 함침 전 조방사에 대응하고, 상기 시스템 (82) 은 함침이 일어나는 유동 베드에서 침지된다. 그 후, 분말에서 체류 시간을 제어한 후 상기 조방사는 탱크 (81b) 에서 나간다.
- [0143] 상기 조방사 (81a) 는 회전 또는 고정 롤러일 수 있는 탱크 (83a) 의 에지 또는 평행육면체 에지와 접촉할 수도 있고 접촉하지 않을 수도 있다.
- [0144] 유리하게도, 상기 조방사 (81a) 는 탱크 (83a) 의 에지와 접촉하거나 접촉하지 않는다.
- [0145] 유리하게도, 탱크 (83b) 의 에지는 특히 실린더형 및 회전형인 롤러이다.
- [0146] 상기 조방사 (81b) 는 특히 실린더형 및 회전형인 롤러 또는 고정 롤러일 수 있는 탱크 (83b) 의 에지 또는 평행육면체 에지와 접촉할 수도 있고 접촉하지 않을 수도 있다.
- [0147] 유리하게도, 상기 조방사 (81b) 는 탱크 (83b) 의 에지와 접촉한다.
- [0148] 유리하게도, 탱크 (83b) 의 에지는 특히 실린더형 및 회전형인 롤러이다.
- [0149] 유리하게도, 상기 조방사 (81a) 는 탱크 (83a) 의 에지와 접촉하고 탱크 (83b) 의 에지는 특히 실린더형 및 회전형인 롤러이고 상기 조방사 (81b) 는 탱크 (83b) 의 에지와 접촉하고, 탱크 (83b) 의 에지는 특히 실린더형 및 회전형인 롤러이다.
- [0150] 유리하게도, 상기 텐션 기기는 상기 조방사 또는 상기 조방사들의 방향에 수직이다.
- [0151] 유리하게도, 상기 조방사(들)의 상기 확산은 적어도 상기 적어도 하나의 텐션 기기에서 수행된다.
- [0152] 따라서, 조방사의 확산은 주로 텐션 기기의 레벨에 있지만 조방사와 상기 에지 사이에 접촉이 있다면 탱크의 에지 또는 에지들에서 또한 수행될 수 있다.
- [0153] 다른 실시형태에서, 상기 적어도 하나의 텐션 기기는 볼록형, 오목형 또는 실린더형 압축 롤러이다.
- [0154] 볼록한 형태는 확산에 유리하고 반면에 오목한 형태는 확산에 불리하지만 그것은 관계 없이 실시된다.
- [0155] 표현 "압축 롤러" 는, 롤링 조방사가 상기 압축 롤러의 표면에서 부분적으로 또는 완전히 안착되는데, 이것은 상기 조방사의 확산을 유도하는 것을 의미한다.
- [0156] 유리하게도, 상기 적어도 하나의 압축 롤러는 형상이 실린더형이고 상기 유동 베드의 입구와 출구 사이에서 상기 조방사 또는 상기 조방사들의 확산 비율은 1% 내지 400%, 바람직하게 30% 내지 400%, 바람직하게 30% 내지 150%, 바람직하게 50% 내지 150% 이다.
- [0157] 확산은 사용된 섬유성 재료에 의존한다. 예를 들어, 탄소 섬유 재료의 확산은 아마 섬유의 확산보다 훨씬 더 많다.
- [0158] 확산은 또한 조방사에서 섬유들 또는 필라멘트들의 수, 그것들의 평균 직경 및 사이즈에 의한 그것들의 응집에 의존한다.

- [0159] 상기 적어도 하나의 압축 롤러의 직경은 3 mm ~ 500 mm, 바람직하게 10 mm ~ 100 mm, 특히 20 mm ~ 60 mm 의 범위에 있다.
- [0160] 3 mm 미만이면, 압축 롤러에 의해 유도된 섬유 변형은 너무 높다.
- [0161] 유리하게도, 압축 롤러는 실린더형이고 그루브가 없으며 특히 금속성이다.
- [0162] 텐션 기기가 적어도 하나의 압축 롤러일 때, 제 1 변형예에 따르면, 단일 압축 롤러가 유동 베드에 제공되고 상기 함침은 상기 압축 롤러의 입구와 상기 압축 롤러에 대한 수직 접선 사이 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_1) 에서 수행된다.
- [0163] 상기 압축 롤러의 입구와 상기 압축 롤러에 대한 수직 접선 사이 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_1) 는 분말이 집중될 영역의 형성을 가능하게 하여서 "웨지 효과" 를 이끌고 이 효과는 상기 압축 롤러에 의한 조방사의 동시 확산으로 조방사의 보다 큰 폭에 대해 함침을 가능하게 하여서 종래 기술의 기법들과 비교해 함침을 개선한다. 그 후, 체류 시간의 제어와 커플링은 완전 함침을 허용한다.
- [0164] 유리하게도, 각도 (α_1) 는 0 ~ 89° , 바람직하게 5° ~ 85° , 바람직하게 5° ~ 45° , 바람직하게 5° ~ 30° 의 범위에 있다.
- [0165] 하지만, 0 ~ 5° 의 각도 (α_1) 는 기계적 응력의 위험들을 발생시키기 쉬운데, 이것은 섬유들의 파괴를 이끌 것이고 85° ~ 89° 의 각도 (α_1) 는 "웨지 효과" 를 조성하기에 충분한 기계적 힘을 발생시키지 않는다.
- [0166] 각도 (α_1) 값 0° 는 수직 섬유에 대응한다. 실린더형 압축 롤러의 높이는 조절가능하여서 섬유의 수직 위치결정을 용이하게 한다는 점이 자명하다.
- [0167] 조방사의 배출을 가능하게 하도록 탱크의 벽이 관통되는 것은 본 발명의 범위에서 벗어나지 않을 것이다.
- [0168] 유리하게도, 탱크 (83a) 의 예지는, 상기 조방사(들)가 이어지는 특히 실린더형 및 회전형의 롤러를 갖추어서 사전 확산을 이끈다.
- [0169] 유리하게도, 확산이 개시되는 유동 베드를 포함하는 탱크의 하류에서 한 가지 이상의 어려운 점들이 존재한다.
- [0170] 유리하게도, 전술한 장애물들 중 상기 하나 이상에서 확산이 개시되고 탱크 (83a) 의 예지에서 계속된다.
- [0171] 그러면, 압축 롤러 또는 롤러들에서 통과 후 확산은 최대이다.
- [0172] 도 4 는 단일 실린더형 압축 롤러가 존재하고 각도 (α_1) 를 나타내는 유동 베드 (22) 를 구비한 탱크 (20) 와 단일 압축 롤러의 실시형태를 보여주지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0173] 섬유 상의 화살표들은 섬유 스크롤링 방향을 나타낸다.
- [0174] 유리하게도, 상기 유동 베드에서 상기 분말의 레벨은 상기 압축 롤러의 적어도 중간 높이이다.
- [0175] 분명히, 각도 (α_1) 에 의해 유발되는 "모서리 효과" 는 일측에서 함침을 촉진하지만 압축 롤러를 통해 획득된 상기 조방사의 확산은 또한 상기 조방사의 타측에서 함침을 가능하게 한다. 환언하면, 상기 함침은 상기 적어도 하나의 압축 롤러 (R_1) 의 입구와 압축 롤러 (R_1) 의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_1) 로 상기 조방사(들)의 일 면에서 가능하게 되지만 블로싱(blossoming) 은 또한 다른 면의 함침을 가능하게 한다.
- [0176] 각도 (α_1) 는 위에서 규정된 바와 같다.
- [0177] 제 2 변형예에 따르면, 텐션 기기가 적어도 하나의 압축 롤러일 때, 그러면 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 은 상기 유동 베드에 있고 상기 함침은 상기 압축 롤러 (R_1) 의 입구와 상기 압축 롤러 (R_1) 의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_1) 로 그리고/또는 상기 압축 롤러 (R_2) 의 입구와 상기 압축 롤러 (R_2) 의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_2) 로 수행되고, 상기 압축 롤러 (R_1) 는 상기 압축 롤러 (R_2) 에 선행하고 상기 조방사 또는 상기 조방사는 롤러 (R_2) 위로 (도 5 및 도 6) 또는 아래로 (도 7

및 도 8) 통과할 수 있다.

- [0178] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들은 동일하거나 상이한 형상을 가지고 볼록형, 오목형 또는 실린더형 형상에서 선택된다.
- [0179] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들은 동일하고 실린더형, 비-과형이고 특히 금속이다.
- [0180] 2 개의 압축 롤러들의 직경은 또한 동일하거나 상이할 수 있고 위에서 규정된 바와 같다.
- [0181] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들의 직경은 동일하다.
- [0182] 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 은 서로에 대해 그리고 탱크의 바닥에 대해 동일한 레벨에 있을 수 있고 (도 6 및 도 7) 또는 서로에 대해 그리고 탱크의 바닥에 대해 틸팅될 수 있고, 압축 롤러 (R_1) 의 높이 (R) 는 탱크의 바닥에 대해 압축 롤러 (R_2) 의 높이보다 높거나 낮다 (도 5 및 도 8).
- [0183] 유리하게도, 2 개의 롤러들이 다른 높이들에 있고 조방사가 롤러 (R_2) 위로 통과할 때, 그러면 a_2 는 $0 \sim 90^\circ$ 의 범위에 있다.
- [0184] 유리하게도, 상기 함침은 따라서 상기 조방사의 일 면에서 상기 압축 롤러 (R_1) 의 입구와 상기 압축 롤러의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (a_1) 로 그리고/또는 롤러 (R_2) 위로 통과함으로써 획득되는 상기 조방사의 대향 측에서 상기 압축 롤러 (R_2) 의 입구와 상기 압축 롤러 (R_2) 의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (a_2) 로 수행된다.
- [0185] 유리하게도, 상기 조방사는 이 실시형태에서 각각의 각도 (a_1 , a_2) 에서 퍼진다.
- [0186] 도 6 은 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 와 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 을 구비한 실시형태를 나타내는데, R_1 은 R_2 에 선행하고 2 개의 실린더형 압축 롤러들은 동일한 레벨에서 나란히 제공되고, 상기 하나 이상의 조방사들이 상기 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 사이에서 나오는 경우를 보여주지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0187] 이 경우에, 각도 (a_2) 는 0 이고 상기 하나 이상의 조방사들은 롤러 (R_2) 위로 이동한다.
- [0188] 섬유 상의 화살표들은 섬유 스크롤링 방향을 나타낸다.
- [0189] 대안적인 방법으로, 상기 조방사(들)는 상기 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 사이 입력부에서 스크롤하고 상기 압축 롤러 (R_2) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉한 후 나온다.
- [0190] 유리하게도, 상기 조방사(들)는 상기 압축 롤러 (R_1) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉하고 롤러 (R_2) 아래 상기 압축 롤러 (R_2) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉한 후 압축 롤러 (R_2) 외부로 나오고, 각도 (a_2) 는 상기 압축 롤러 (R_2) 의 입구와 상기 압축 롤러 (R_2) 의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된다. 이 경우에, 각도 $a_2 = 90^\circ$ 이다.
- [0191] 유리하게도, 상기 함침은 따라서 상기 조방사의 일 면에서 상기 압축 롤러 (R_1) 의 입구와 상기 압축 롤러의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (a_1) 로 그리고 상기 조방사의 동일 측에서 상기 압축 롤러 (R_2) 의 입구와 상기 압축 롤러 (R_2) 의 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (a_2) 로 수행되지만, 확산은 또한 타측을 함침시키는 것을 가능하게 한다.
- [0192] 유리하게도, 상기 조방사는 이 실시형태에서 각각의 각도 (a_1 , a_2) 에서 퍼진다.
- [0193] 도 7 은 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 이 서로에 대해 동일한 레벨에 있는 실시형태의 예를 도시한다.
- [0194] 제 2 변형예의 다른 실시형태에 따르면, 2 개의 압축 롤러들이 존재할 때, 그러면 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 사이 거리는 0.15 mm 내지 탱크의 최대 치수와 등가인 길이, 바람직하게 10 mm ~ 50 mm 이고 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 사이 높이 차이는 0 내지 2 개의 압축 롤러들의 직경들을 뺀 탱크의 최대 높이에 대응하는 높

이이고, 바람직하게 0.15 mm 내지 2 개의 압축 롤러들의 직경들을 뺀 탱크의 최대 높이에 대응하는 높이이고, 보다 바람직하게 10 mm 내지 300 mm 의 높이 차이에서, R_2 는 상부 압축 롤러이다.

- [0195] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 서로에 대해 동일한 레벨에 존재할 때, 상기 유동 베드에서 상기 분말의 레벨은 적어도 상기 2 개의 압축 롤러들의 중간 높이에 위치된다.
- [0196] 도 8 은 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 와 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 을 구비한 실시형태를 나타내는데, R_1 은 R_2 에 선행하고 다른 레벨에서 2 개의 실린더형 압축 롤러들이 제공되고, 각도 (α_1 , α_2) 를 보여 주지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0197] 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 의 직경은 도 5, 도 6, 도 7 및 도 8 에서 동일한 것으로 나타나 있지만 각각의 실린더형 압축 롤러의 직경은 상이할 수 있고, 압축 롤러 (R_1) 의 직경은 위에서 규정된 바와 같은 범위에서 압축 롤러 (R_2) 의 직경보다 크거나 작을 수 있다.
- [0198] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들의 직경은 동일하다.
- [0199] 압축 롤러 (R_1) 가 압축 롤러 (R_2) 보다 높이 있는 것은 본 발명의 범위에서 벗어나지 않을 것이다.
- [0200] 제 3 변형예에 따르면, 2 개의 압축 롤러들이 다른 레벨들에 제공될 때, 그러면 적어도 제 3 압축 롤러 (R_3) 는 부가적으로 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 사이에 수직으로 제공되고 위치된다 (도 9).
- [0201] 유리하게도, 상기 조방사(들)는 상기 압축 롤러 (R_1) 의 표면의 일부 또는 전부, 그 후 상기 압축 롤러 (R_3) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉하고 상기 압축 롤러 (R_2) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉한 후 나온다.
- [0202] 유리하게도, 상기 함침은 상기 조방사(들)의 일 면에서 상기 적어도 하나의 압축 롤러 (R_1) 의 입구와 압축 롤러 (R_1) 에 대한 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_1) 뿐만 아니라 상기 조방사(들)와 상기 압축 롤러 (R_3) 의 수직 접선에 의해 형성된 각도 (α_3) 로 그리고 타측에서는 상기 조방사(들)와 상기 압축 롤러 (R_2) 의 수직 접선에 의해 형성된 각도 (α_2) 로만 수행된다.
- [0203] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 다른 레벨들에 제공되고 적어도 하나의 제 3 압축 롤러 (R_3) 가 더 제공될 때, 그러면 상기 적어도 하나의 압축 롤러 (R_2) 의 입구와 상기 압축 롤러 (R_2) 에 대한 수직 접선 사이에서 상기 조방사(들)에 의해 형성된 각도 (α_2) 는 $180^\circ \sim 45^\circ$, 특히 $120^\circ \sim 60^\circ$ 의 범위에 있다.
- [0204] 유리하게도, 각도 (α_3) 는 $0^\circ \sim 180^\circ$, 바람직하게 $45^\circ \sim 135^\circ$ 의 범위에 있다.
- [0205] 도 9 는, R_1 이 R_2 에 선행하는, 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 및 제 3 압축 롤러 (R_3) 를 구비한 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 를 갖는 실시형태를 나타내고 각도들 (α_1 , α_2 , α_3) 을 보여주는데, 이에 제한되지 않는다.
- [0206] 압축 롤러들 (R_1 , R_2 , R_3) 의 직경은 도 9 에서 동일한 것으로 나타나 있지만 각각의 실린더형 압축 롤러의 직경은 상이할 수 있고, 또는 2 개의 압축 롤러들은 동일한 직경을 가질 수 있고 제 3 롤러는 위에서 규정된 바와 같은 범위에서 더 크거나 더 작은 상이한 직경을 가질 수 있다.
- [0207] 유리하게도, 3 개의 압축 롤러들의 직경은 동일하다.
- [0208] 유리하게도, 이 제 3 변형예에서, 상기 조방사(들)의 제 2 확산 제어는 압축 롤러 (R_3) 의 레벨에서 수행되고, 제 3 확산 제어는 압축 롤러 (R_3) 에서 수행된다.
- [0209] 이런 제 3 변형예에서 체류 시간은 위에서 규정된 바와 같다.
- [0210] 유리하게도, 이 제 3 변형예에서, 상기 유동 베드에서 상기 분말의 레벨은 적어도 상기 압축 롤러 (R_2) 의 중간 높이에 있다.
- [0211] 이 제 3 변형예에서, 상기 조방사(들)가 상기 압축 롤러 (R_1) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉한 후 상기 압축

롤러 (R₂) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉하고 상기 압축 롤러 (R₃) 의 표면의 일부 또는 전부와 접촉한 후 나오는 것은 여전히 본 발명의 범위 내에 있을 것이다.

- [0212] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 본 발명의 프로세스에서 사용된 탱크는 유동 베드를 가지지 않고 롤 입구에서 상기 분말의 분무 건(들) 또는 분말 노즐(들)을 포함하고 상기 함침 단계는 탱크의 입구와 출구 사이에서 상기 조방사 또는 상기 조방사들의 동시 확산으로 실시된다.
- [0213] 위와 같은 방법으로, 분말의 유동 베드에서 체류 시간이 제어되고 탱크는 위에서 규정된 대로 동일한 텐션 기기들, 특히 하나 이상의 압축 롤러들을 구비할 수 있다
- [0214] 유리하게도, 탱크에서 체류 시간은 0.01 초 ~ 10 초, 바람직하게 0.1 초 ~ 5 초, 특히 0.1 초 ~ 3 초의 범위에 있다.
- [0215] 유리한 실시형태에 따르면, 본 발명은 단일 열가소성 폴리머 매트릭스가 사용되고 열가소성 폴리머 분말은 유동화 가능한 것을 특징으로 한 규정된 바와 같은 방법에 관한 것이다.
- [0216] 용어 "유동화 가능한" 은, 유동 베드에 적용된 기류가 도 17 에 도시된 대로 최소 유동화 유량 (Umf) 과 s (Umb) 사이에 있음을 의미한다.
- [0217] 최소 유동화 속도 미만이면, 유동화가 없고, 폴리머 분말 입자들은 베드로 떨어지고 더 이상 부유하지 않고 본 발명에 따른 방법은 작용할 수 없다.
- [0218] 최소 버블링 유량을 초과하면, 분말 입자들이 사라지고 일정한 유동 베드의 조성은 더 이상 일정하게 유지될 수 없다.
- [0219] 유리하게도, 입자들의 부피 직경 (D90) 은 50 내지 500 μm , 유리하게도 120 내지 300 μm 이다.
- [0220] 유리하게도, 입자들의 부피 직경 (D10) 은 5 내지 200 μm , 유리하게도 35 내지 100 μm 이다.
- [0221] 유리하게도, 열가소성 폴리머 분말 입자들의 평균 부피 직경은 30 내지 300 μm , 특히 50 내지 200 μm , 보다 특히 70 내지 200 μm 이다.
- [0222] 입자들의 부피 직경들 (D10, D50, D90) 은 ISO 9276: 2014 에 따라 규정된다.
- [0223] "D50" 은 부피로 나눈 평균 직경에 대응하고, 조사된 입자 모집단을 정확히 두 부분으로 나눈 입도 값을 의미한다.
- [0224] "D90" 은 부피로 입도 분포의 누적 곡선의 90% 에서 값에 대응한다.
- [0225] "D10" 은 입자 부피의 10% 의 사이즈에 대응한다.
- [0226] 본 발명에 따른 방법의 다른 실시형태에 따르면, 유동 베드를 포함하는 탱크 입구에서 상기 조방사(들)의 텐션을 제어하기 위해 유동 베드를 포함하는 탱크 앞에 크릴 (creel) 이 존재한다.
- [0227] 선택적으로, 본 발명에 따른 방법에서, 유동 베드를 포함하는 탱크 뒤에 한 가지 이상의 어려운 점들이 존재한다.
- [0228] **성형 단계**
- [0229] 특히 유동 베드 (22) 를 포함하는 탱크 (20) 에서 나가자마자, 선택적으로 용융 폴리머로 커버되는, 예비 함침된 조방사 (평행한 조방사들) 는, 하나 이상의 가열 캘린더를 포함하는 연속 캘린더 기기를 이용해, 단일 일방향 리본 또는 복수의 평행한 일방향 리본들로 성형된다.
- [0230] 유리하게도, 캘린더링 기기의 가열 캘린더들은 표면에서 뿐만 아니라 코어에서 재료를 가열하는 급속 가열 방법들에 결부된다.
- [0231] 그러면, 유동 베드 (22) 를 포함하는 탱크 출구 (20) 에서 펼쳐진 조방사는 가열 효과 하에 수축되는데, 이것은 조방사 섬유들 사이에 용융된 폴리머를 삽입하는 것에 기여하여서 상기 조방사의 다공성을 감소시키고 특히 상기 조방사의 코어에서 함침을 용이하게 한다.
- [0232] 이 급속 가열 방법들에 결부된 캘린더들의 기계적 응력은, 특히 섬유성 재료가 "사용 준비가 된" 재료일 때 공극들 존재의 제거 및 폴리머의 균질한 분배를 가능하게 한다.

- [0233] 유리하게도, 이 열 캘린더링은 균일하게 섬유들을 침투, 부착 및 커버하기 위해서 함침 폴리머가 가열되도록 할 뿐만 아니라, 예비 함침된 섬유성 재료의 리본들의 두께 및 폭의 모니터링을 가능하게 한다.
- [0234] 유동 베드를 통과한, 예비 함침된 평행한 조방사들과 동수의 리본들을 의미하는, 복수의 일방향 평행한 리본들을 제조할 수 있도록, 도 1의 다이어그램에서 가열 캘린더들 (51, 52, 53)은 유리하게도 리본들의 수에 따라 복수의 그루브들 (73) 캘린더를 포함한다. 이 그루브들의 수는 예를 들어 최대 200일 수 있다. 제어된 시스템 (SYST)은 또한 리본들의 ep 두께를 모니터링하도록 캘린더 (70)의 롤러들 (71, 75)사이 E 간격 및/또는 압력의 조절을 가능하게 한다. 이러한 캘린더 (70)는 후술된 도 2에서 개략적으로 보여준다.
- [0235] 캘린더 기기는 적어도 가열 캘린더 (51)를 포함한다. 바람직하게, 그것은 섬유 조방사들의 주행 방향에 대해 병렬로 그리고/또는 직렬로 연결된 여러 개의 가열 캘린더들 (51, 52, 53)을 포함한다.
- [0236] 특히, 연속 캘린더링 단계는 (프로세스 진행 방향으로) 증가한 롤러들 사이 압력들 및/또는 (프로세스의 진행 방향으로) 롤러들 사이 감소한 간격으로 점진적으로 실시된다.
- [0237] 여러 개의 직렬 캘린더들을 가지면 재료를 콤팩트화하고 재료에서 다공도를 감소시키고 그것들의 비율들을 감소시킨다. 그리하여, "사용 준비가 된" 섬유성 재료들을 제조하려고 의도할 때 이런 복수의 캘린더들이 중요하다.
- [0238] 여러 개의 병렬 그릴들을 가지면 전처리된 조방사들의 수를 증가시킨다.
- [0239] 유리하게도, 캘린더링 기기의 각각의 캘린더는, 폴리머 또는 열가소성 폴리머들의 혼합물을 가열하기 위해서, 바람직하게 마이크로파에 의한, 유도 또는 마이크로파 통합형 가열 시스템을 포함한다. 유리하게도, 폴리머 또는 폴리머들의 혼합물이 바람직하게 탄소 나노필러들, 특히 그래핀들 및/또는 탄소 나노튜브들 및/또는 탄소 나노피브릴들 또는 이들의 혼합물들로부터 선택된, 카본 블랙 또는 탄소 나노필러들과 같은, 탄소-함유 필러들을 포함할 때, 마이크로파 또는 유도 가열 효과는 후에 재료의 코어에 열을 전달하는 이런 전자들의 존재에 의해 증폭된다.
- [0240] 유리하게도, 기기의 각각의 캘린더 (51, 52, 53)는 신속하게 열 에너지를 재료에 전달하고 용융된 폴리머에 의한 섬유들의 함침을 완료하도록 각각의 캘린더 앞 및/또는 후에 위치한, 급속 가열 기기 (41, 42, 43)에 결합된다. 급속 가열 기기는 예를 들어 다음 기기들로부터 선택될 수 있다: 마이크로파 기기 또는 유도, IR 레이저 또는 적외선 기기 또는 플레임 (flame) 또는 고온 가스의 기기와 같은 열원과 직접 접촉하는 다른 기기. 마이크로파 또는 유도 기기는, 특히 탄소 나노필러들이 가열 효과를 증폭하고 그것을 재료의 코어에 전달하므로 폴리머 또는 폴리머 혼합물에서 탄소 나노필러들의 존재에 결부될 때 매우 유리하다.
- [0241] 대안적 실시형태에 따르면, 또한 이 가열 기기들 중 여러 개를 조합할 수 있다.
- [0242] 상기 방법은 상기 가열 캘린더의 가열 시스템과 같이, 바람직한 가열 방법들로서, 마이크로파 가열을 이용한 상기 함침 전 섬유 조방사들을 가열하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0243] 선택적으로, 후속 단계는 하나 이상의 예비 함침 및 성형된 리본들을 권취하는 것이다. 그런 취지로, 상기 방법을 구현하기 위한 유닛 (100)은 리본들과 동수의 코일들 (61)을 포함하는 권취 기기 (60)를 포함하고, 코일 (61)은 각각의 리본에 할당된다. 스플리터 (62)는 일반적으로 어떠한 열화도 방지하도록 리본들이 접촉하는 것을 방지하면서 예비 함침된 리본들을 그것들의 각각의 코일들 (61)로 편향시키도록 제공된다.
- [0244] 도 2는 캘린더 (70)의 그루브들 (73)의 세부 단면도를 개략적으로 도시한다. 캘린더 (70)는 상부 롤러 (71) 및 하부 롤러 (75)를 포함한다. 롤러들 중 하나, 예를 들어 상부 롤러 (71)는 크리넬화 부분 (72; crenellated part)을 포함하고, 실시예에서 하부 롤러 (75)를 의미하는 다른 롤러는 그루브형 부분 (76)을 포함하고, 그루브들의 형상은 상부 롤러의 돌출 부분들 (72)의 형상에 상보적이다. 롤러들 (71, 75)사이 간격 (E) 및/또는 서로에 대해 2개의 롤러들에 의해 가해진 압력은 그루브들 (73)의 치수들, 특히 그것들의 두께 (ep) 및 폭 (l)을 규정하는 것을 가능하게 한다. 각각의 그루브 (73)는 섬유 조방사를 수용하도록 제공되고 이 조방사는 그 후 롤러들 사이에서 프레스되어 가열된다. 그 후, 조방사들은 평행한 일방향 리본들로 변하고 그것의 두께 및 폭은 캘린더들의 그루브들 (73)에 의해 보정된다. 각각의 캘린더는 유리하게도 그루브들 및 예비 함침된 조방사들과 동수의 리본들을 제조하도록 복수의 그루브들을 포함하는데, 이것의 수는 최대 200개일 수 있다. 캘린더링 기기는, 모든 유닛 100개의 캘린더들의 캘린더링 롤러들의 압력 및/또는 간격을 동시에 조절할 수 있는, 이 목적을 위해 제공된 컴퓨터 프로그램에 의해 제어된, 도 1에서 SYST

로 나타낸, 중앙 기기를 추가로 포함한다.

- [0245] 이와 같이 제조된 일방향 리본(들)은, 우측 폭에서 분할될 필요 없이, 3 차원 부품 제조시 로봇 제거에 적합화된 폭 (1) 및 두께 (ep) 를 갖는다. 리본(들)의 폭은 유리하게도 5 내지 400 mm, 바람직하게 5 내지 50 mm, 보다 더 바람직하게 5 내지 15 mm 이다.
- [0246] 따라서, 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하기 위한 방금 설명한 프로세스는 높은 생산성을 가지고 예비 함침된 섬유성 재료들의 제조를 가능하게 하면서, 특히 섬유들의 코어에서, 함침, 다공성 제어 및 재현을 가능하게 하여서, 구상된 최종 복합 용품의 결과들의 제어 및 재현을 가능하게 한다. 특히 섬유들 둘레 코어에서 함침 및 공극들의 부재는 상기 분말에서 체류 시간을 제어함으로써 탱크에서, 특히 유동 베드를 포함하는 탱크에서 함침 단계, 및 압축 롤러(들)에서 조방사의 동시 확산과 결부된 "웨이 효과" 에 의해 보장된다. 획득된 재료들은, 낮은 다공성을 갖는, 두께 및 폭이 보정된 리본들 형태의 반제품들이다.
- [0247] 따라서, 상기 방법은 로봇을 사용해 상기 리본들의 자동 제거에 의해 3 차원 복합 부품들의 제조에 적합화된 예비 함침된 섬유성 재료의 보정된 리본들의 제조를 가능하게 한다.
- [0248] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는, $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 유리 전이 온도를 갖는 비정질 폴리머들 및/또는 $T_f \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 용융 온도를 갖는 반정질 폴리머들로부터 선택된다.
- [0249] 유리하게도, 상기 열가소성 폴리머는 다음과 같다:
- [0250] 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 66 (PA-66), 폴리아미드 46 (PA-46) 폴리아미드 610 (PA-610), 폴리아미드 612 (PA-612), 폴리아미드 1010 (PA-1010), 폴리아미드 1012 (PA-1012), 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 공폴리아미드, 특히 1010/11, 1010/12 등으로부터 선택된 지방족 폴리아미드;
- [0251] 선택적으로 우레아 단위들로 개질된 방향족 폴리아미드, 특히 폴리프탈아미드, 특히, 화학식 A/XT 의 반방향족 폴리아미드를 포함한, EP1505099 에서 설명한 바와 같은, 화학식 X/YAr 의 반방향족 폴리아미드로서, 여기에서 A 는 아미노산으로부터 획득된 단위, 락탐으로부터 획득된 단위 및 화학식 (Ca 디아민).(Cb 이염기산) 을 갖는 단위로부터 선택되고, a 는 디아민의 탄소 원자들의 수를 나타내고 b 는 이염기산의 탄소 원자들의 수를 나타내고, a 및 b 는 각각 4 내지 36, 유리하게도 9 내지 18 이고;
- [0252] XT 는 Cx 에서 디아민과 테레프탈산의 중축합으로부터 획득된 단위를 나타내고, x 는 Cx 에서 디아민의 탄소 원자들의 수를 나타내고, x 는 6 내지 36, 유리하게도 9 내지 18 이고,
- [0253] 특히 화학식 A/6T, A/9T, A/10T 또는 A/11T 의 폴리아미드로서, A 는 위에서 규정된 바와 같고, 특히 폴리아미드 PA6/6T, 66/6T, 61/6T, PA11/10T, 11/6T/10T, MXDT/10T 또는 MPMDT/10T, BACT/10T 아라미드, 및 블록 코폴리머들, 특히 폴리아미드/폴리에테르 (PEBA).
- [0254] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료가 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0255] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는 특히 PA 11, PA 12, PA 11/1010, PA 12/1010, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T 및 PA BACT/10T 로부터 선택된 반방향족 폴리아미드이고, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0256] 유리하게도, PA 11, PA 12, PA 11/1010, PA 12/1010, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T 및 PA BACT/10T 로부터 선택된 폴리아미드인 열가소성 폴리머로 된 상기 리본은 민간 또는 군사 항공 또는 자동차를 위해 사용된다.
- [0257] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는 PEKK 이다.
- [0258] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0259] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는 PEKK 이고 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0260] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는 PEI 이다.
- [0261] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0262] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는 PEI 이고 본 발명에 따른 프로세스로

획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.

- [0263] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는, 바람직하게 90 ~ 10% 내지 60 ~ 40%, 특히 90 ~ 10% 내지 70 ~ 30 중량% 인, PEKK 와 PEI 의 혼합물이다. 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0264] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 열가소성 폴리머는 PEKK 와 PEI 의 혼합물이고 본 발명에 따른 프로세스로 획득된 리본의 섬유성 재료는 탄소 섬유로 만들어진다.
- [0265] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 3 차원 복합 부품들의 제조시, 위에서 규정된 바에 따른, 예비 함침된 섬유성 재료의 리본의 용도에 관한 것이다.
- [0266] 유리하게도, 상기 복합 부품들의 상기 제조는 운송, 특히 자동차, 오일 및 가스, 특히 오프쇼어, 가스 저장, 민간 또는 군사 항공, 선박, 철도; 재생 에너지, 특히 풍력 터빈, 조력 터빈, 에너지 저장 기기들, 태양 전지판들; 열 보호 패널들; 스포츠 및 레크리에이션, 건강 및 의료, 무기 또는 미사일 부품들과 탄도들, 보안 및 전자제품들의 분야들에 관련된다.
- [0267] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 3 차원 복합 부품에 관한 것으로, 상기 부품은 위에서 규정된 바에 따른 예비 함침된 섬유성 재료의 적어도 하나의 일방향 리본의 용도로부터 기인하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0268] **본 발명의 방법의 유리한 실시형태들**
- [0269] 유리하게도, 섬유성 재료는 탄소 섬유 및 섬유유리로부터 선택된다.
- [0270] 유리하게도, 탄소 섬유를 함침시키기 위해 사용된 열가소성 폴리머는 폴리아미드, 특히 PA 11, PA 12, PA 11/1010 또는 PA 12/1010 과 같은 지방족 폴리아미드 또는 반방향족 폴리아미드, 특히 폴리아미드, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T 또는 PA MPMDT/10T, 또는 PA BACT/10T, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0271] 유리하게도, 탄소 섬유를 함침시키기 위해 사용된 열가소성 폴리머는 폴리아미드, 특히 PA 11, PA 12, PA 11/1010 또는 PA 12/1010 과 같은 지방족 폴리아미드 또는 반방향족 폴리아미드, 특히 폴리아미드, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T 또는 PA MPMDT/10T, 또는 PA BACT/10T, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0272] 유리하게도, 함침된 탄소 또는 유리 섬유로 구성되는, 상기 섬유성 재료에서 섬유들의 함량은 45 ~ 65 부피%, 바람직하게 50 ~ 60 부피%, 특히 54 ~ 60 부피% 이다.
- [0273] 이하 표 1 은 하나 이상의 그루브가 없는 실린더형 압축 롤러들과 탄소 섬유 또는 유리 섬유 조방사를 위한 유동 베드를 포함한 탱크에서 실시된 본 발명의 프로세스에 따른 유리한 실시형태들을 분류한다:

표 1

실시형태 번호	섬유성 재료 (섬유)	폴리머	압축 롤러들의 개수	체류 시간 (s)	각도 α_1 (°)
1	탄소	폴리아미드	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
2	탄소	폴리아미드	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
3	탄소	폴리아미드	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
4	탄소	폴리아미드	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
5	탄소	폴리아미드	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
6	탄소	폴리아미드	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
7	탄소	폴리아미드	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
8	탄소	폴리아미드	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
9	탄소	폴리아미드	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
10	탄소	폴리아미드	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
11	탄소	폴리아미드	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
12	탄소	폴리아미드	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
13	탄소	폴리아미드	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
14	탄소	폴리아미드	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
15	탄소	폴리아미드	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
16	탄소	폴리아미드	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
17	탄소	폴리아미드	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
18	탄소	폴리아미드	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
19	탄소	PEKK	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
20	탄소	PEKK	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
21	탄소	PEKK	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
22	탄소	PEKK	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
23	탄소	PEKK	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
24	탄소	PEKK	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
25	탄소	PEKK	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
26	탄소	PEKK	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
27	탄소	PEKK	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
28	탄소	PEKK	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
29	탄소	PEKK	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45

[0274]

30	탄소	PEKK	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
31	탄소	PEKK	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
32	탄소	PEKK	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
33	탄소	PEKK	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
34	탄소	PEKK	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
35	탄소	PEKK	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
36	탄소	PEKK	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
37	탄소	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
38	탄소	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
39	탄소	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
40	탄소	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
41	탄소	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
42	탄소	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
43	탄소	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
44	탄소	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
45	탄소	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
46	탄소	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
47	탄소	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
48	탄소	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
49	탄소	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
50	탄소	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
51	탄소	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
52	탄소	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
53	탄소	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
54	탄소	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
55	탄소	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
56	탄소	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
57	탄소	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
58	탄소	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
59	탄소	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
60	탄소	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
61	탄소	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
62	탄소	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45

[0275]

63	탄소	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
64	탄소	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
65	탄소	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
66	탄소	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
67	탄소	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
68	탄소	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
69	탄소	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
70	탄소	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
71	탄소	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
72	탄소	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
73	유리	폴리아미드	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
74	유리	폴리아미드	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
75	유리	폴리아미드	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
76	유리	폴리아미드	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
77	유리	폴리아미드	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
78	유리	폴리아미드	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
79	유리	폴리아미드	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
80	유리	폴리아미드	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
81	유리	폴리아미드	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
82	유리	폴리아미드	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
83	유리	폴리아미드	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
84	유리	폴리아미드	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
85	유리	폴리아미드	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
86	유리	폴리아미드	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
87	유리	폴리아미드	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
88	유리	폴리아미드	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
89	유리	폴리아미드	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
90	유리	폴리아미드	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
91	유리	PEKK	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
92	유리	PEKK	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
93	유리	PEKK	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
94	유리	PEKK	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
95	유리	PEKK	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45

[0276]

96	유리	PEKK	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
97	유리	PEKK	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
98	유리	PEKK	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
99	유리	PEKK	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
100	유리	PEKK	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
101	유리	PEKK	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
102	유리	PEKK	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
103	유리	PEKK	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
104	유리	PEKK	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
105	유리	PEKK	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
106	유리	PEKK	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
107	유리	PEKK	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
108	유리	PEKK	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
109	유리	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
110	유리	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45
111	유리	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
112	유리	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
113	유리	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
114	유리	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
115	유리	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
116	유리	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
117	유리	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
118	유리	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
119	유리	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
120	유리	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
121	유리	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
122	유리	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
123	유리	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
124	유리	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
125	유리	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
126	유리	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30
127	유리	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 85
128	유리	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 45

[0277]

129	유리	PEI	1	0.1 ~ 5	5 ~ 30
130	유리	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 85
131	유리	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 45
132	유리	PEI	1	0.1 ~ 3	5 ~ 30
133	유리	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 85
134	유리	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 45
135	유리	PEI	2	0.1 ~ 5	5 ~ 30
136	유리	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 85
137	유리	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 45
138	유리	PEI	2	0.1 ~ 3	5 ~ 30
139	유리	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 85
140	유리	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 45
141	유리	PEI	3	0.1 ~ 5	5 ~ 30
142	유리	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 85
143	유리	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 45
144	유리	PEI	3	0.1 ~ 3	5 ~ 30

[0278]

[0279]

PEKK 또는 PEI 를 포함하는 실시형태들에서, PEKK 는 PEI 와 조합될 수 있고 PEI 는 위에서 규정된 비율로 PEKK 와 조합될 수 있다.

[0280]

유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 유동 베드에 존재하는 위에서 규정된 표 1의 조성들에서, 롤러 (R₂) 는 탱크의 바닥에 대해 롤러 (R₁) 위에 있고, 특히 H₂-H₁ 은 1 cm ~ 30 cm, 바람직하게 1 ~ 10 cm, 특히 1 cm ~ 3 cm, 특히 약 2 cm 의 범위에 있고 각도 (α₂) 는 0 ~ 90° , 특히 25 ~ 45° , 특히 25 ~ 35° 의 범위에 있고, 조방사는 R₂ 위로 이동한다.

[0281]

이 실시형태들은 도 5 에 대응한다.

[0282]

유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 유동 베드에 존재하는 위에서 규정된 표 1의 조성들에서, 롤러 (R₂) 는 탱크의 바닥에 대해 롤러 (R₁) 위에 있고, 특히 H₂-H₁ 은 1 cm ~ 30cm, 특히 약 2 cm 의 범위에 있고 각도 (α₂) 는 90 ~ 180° , 특히 115 ~ 135° , 특히 115 ~ 125° 의 범위에 있고, 조방사는 R₂ 아래로 이동한다.

[0283]

유리하게도, 위의 표 1의 조성들에서, 섬유성 재료가 섬유유리일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 3 ~ 15, 특히 4 ~ 15 이다.

[0284]

유리하게도, 위의 표 1의 조성들에서, 섬유성 재료가 섬유유리일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 3 ~ 10, 특히 4 ~ 10 이다.

[0285]

유리하게도, 위의 표 1의 조성들에서, 섬유성 재료가 탄소 섬유일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 10 내지 40 이다.

[0286]

유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 유동 베드에 존재하는 위에서 규정된 표 1의 조성들에서, 롤러 (R₂) 는 탱크의 바닥에 대해 롤러 (R₁) 위에 있고, 특히 H₂-H₁ 은 1 cm ~ 3 cm, 특히 약 2 cm 의 범위에 있고 각도 (α₂) 는 25 ~ 45° , 특히 25 ~ 35° 의 범위에 있고, 조방사는 R₂ 위로 이동하고; 섬유성 재료가 섬유유리일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 3 ~ 15, 특히 4 ~ 15, 특히 3 ~ 10, 특히 4 ~ 10 이다.

[0287]

유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 유동 베드에 존재하는 위에서 규정된 표 1의 조성들에서, 롤러 (R₂) 는 탱크의 바닥에 대해 롤러 (R₁) 위에 있고, 특히 H₂-H₁ 은 1 cm ~ 3 cm, 특히 약 2 cm 의 범위에 있고 각도 (α₂) 는 80 ~ 45° , 특히 60 ~ 45° 의 범위에 있고, 조방사는 R₂ 아래로 이동하고; 섬유성 재료가 섬유유리일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 3 ~ 15, 특히 4 ~ 15, 특히 3 ~ 10, 특히 4 ~ 10 이다.

[0288]

유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 유동 베드에 존재하는 위에서 규정된 표 1의 조성들에서, 롤러 (R₂) 는 탱크

의 바닥에 대해 롤러 (R_1) 위에 있고, 특히 H_2-H_1 은 1 cm ~ 3 cm, 특히 약 2 cm 의 범위에 있고 각도 (α_2) 는 25 ~ 45 ° , 특히 25 ~ 35° 의 범위에 있고, 조방사는 R_2 위로 이동하고; 섬유성 재료가 탄소 섬유일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 10 ~ 40 의 범위에 있다.

[0289] 유리하게도, 2 개의 압축 롤러들이 유동 베드에 존재하는 위에서 규정된 표 1의 조성들에서, 롤러 (R_2) 는 탱크의 바닥에 대해 롤러 (R_1) 위에 있고, 특히 H_2-H_1 은 1 cm ~ 3 cm, 특히 약 2 cm 의 범위에 있고 각도 (α_2) 는 80 ~ 45 ° , 특히 60 ~ 45° 의 범위에 있고, 조방사는 R_2 아래로 이동하고; 섬유성 재료가 탄소 섬유일 때, 그러면 D50/단위 섬유들의 평균 직경 비는 10 ~ 40 의 범위에 있다.

도면의 간단한 설명

[0290] 도 1 은 본 발명에 따른 예비 함침된 섬유성 재료를 제조하는 방법의 구현 유닛의 다이어그램을 도시한다.

도 2 는 도 1 의 유닛에서 사용되는 바와 같은 캘린더를 구성하는 2 개의 롤러들의 단면도를 도시한다.

도 3 은 높이 조절 가능한 텐션 기기 (82) 와 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 의 세부를 보여준다. 탱크 입구의 에지는 조방사 (81a) 가 진행하는 회전 롤러 (83a) 를 갖추고 있고 탱크 출구의 에지는 조방사 (81b) 가 진행하는 회전 롤러 (83b) 를 갖추고 있다.

도 4 는 단일 실린더형 압축 롤러가 존재하고 각도 (α_1) 를 나타내는 유동 베드 (22) 를 갖는 탱크 (20) 를 구비한 단일 압축 롤러 실시형태를 도시한다.

섬유 상의 화살표들은 섬유 스크롤링 방향을 나타낸다.

도 5 는 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 을 구비하고 R_1 은 R_2 에 선행하고, 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 를 구비한, 실시형태를 도시하는데, 이에 제한되지 않고 2 개의 실린더형 압축 롤러들은 탱크의 바닥에 대해 다른 높이들에 있고 (높이 H_1 에서 R_1 위 높이 H_2 에서 R_2) 각도 (α_1, α_2) 를 나타낸다.

섬유 상의 화살표들은 섬유 스크롤링 방향을 나타낸다.

도 6 은 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 를 구비한 샘플 실시형태를 도시하는데, 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 은 실린더형이고, 서로에 대해 동일한 레벨에서 나란히 있고 각도 α_1 , 및 각도 $\alpha_2 = 0^\circ$ 를 나타내고 조방사가 2 개의 롤러들 사이를 통과한다.

도 7 은 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 를 구비한 샘플 실시형태를 도시하는데, 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 은 실린더형이고, 서로에 대해 동일한 레벨에서 나란히 있고 각도 α_1 , 및 각도 $\alpha_2 = 90^\circ$ 를 나타내고 조방사가 R_2 아래로 진행한다.

도 8 은 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 를 구비한 샘플 실시형태를 도시하는데, 2 개의 실린더형 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 은 다른 레벨들에 존재하고 R_1 은 R_2 에 선행하고, 각도 (α_1, α_2) 를 나타내고 조방사는 롤러 (R_2) 아래로 진행한다.

도 9 는 R_1 이 R_2 에 선행하는, 2 개의 압축 롤러들 (R_1 및 R_2) 및 압축 롤러 (R_3) 와 유동 베드 (22) 를 포함한 탱크 (20) 를 구비한 실시형태를 도시하고 각도들 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) 을 나타낸다.

도 10 은 (캘린더링 후, 실시예 2 에 나타난 바와 같이) 본 발명의 프로세스에 따른 D50 = 115 μm 의 폴리아미드 PA 분말 MPMDT/10T 로 함침된, ¼ "탄소 섬유 조방사" (Toray 12K T700S MOE 섬유, 직경 7 μm) 의 단면의 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진을 도시한다.

이미지 분석은 스트립의 에지들을 제외하고 5% 의 다공성을 제공한다.

D50/직경 비는 = 16.4 이다.

도 11 은 (캘린더링 후, 실시예 2 에 나타난 바와 같이) 본 발명의 프로세스에 따른 D50 = 132 μm 의 PA 11/6T/10T 폴리아미드 분말로 함침된, ¼ "탄소 섬유 조방사" (Toray 12K T700S MOE 섬유, 직경 7 μm) 의 단면

의 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진을 도시한다.

D50/직경 비는 = 18.9 이다.

도 12 는 (캘린더링 전, 실시예 3 에 나타낸 바와 같이) 본 발명의 방법에 따른 D50 = 120 μm 의 PA 11 폴리아미드 분말로 함침된, 3B HiPerTex 2400 텍스 섬유유리 메시 (직경 17 μm) 의 단면의 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진을 도시한다.

D50/직경 비는 = 7 이다.

도 13 은 (캘린더링 전, 실시예 3 에 나타낸 바와 같이) 본 발명의 방법에 따른 D50 = 132 μm 의 PA 11/6T/10T 로 함침된, 3B HiPerTex 2400 텍스 섬유유리 메시 (직경 17 μm) 의 단면의 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진을 도시한다.

D50/직경 비는 = 7 이다.

도 14 는 (캘린더링 후, 실시예 4 에 나타낸 바와 같이) 본 발명의 프로세스에 따른 D50 = 115 μm 의 폴리아미드 분말 MPMDT/10T 로 함침된 1/2 " (SGL 등급 AA, 50K, 직경 7 μm) 탄소 섬유 조방사의 단면의 쌍안 사진을 도시한다.

D50/직경 비 = 16.4 이다.

도 15 는 (캘린더링 후, 실시예 2 에 나타낸 바와 같이) 본 발명의 프로세스에 따른 D50 = 20 μm 의 PA 11 폴리아미드 분말로 함침된, 1/4 "탄소 섬유 조방사" (Toray 12K T700S 섬유, 직경 7 μm) 의 단면의 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진을 도시한다.

D50/직경 비 = 2.8 이다.

도 16 은 (캘린더링 전, 실시예 2 에 나타낸 바와 같이) 본 발명의 방법에 따른 D50 = 30 μm 의 PA 11 폴리아미드 분말로 함침된, 3B HiPerTex 2400 텍스 섬유유리 메시 (직경 17 μm) 의 단면의 주사형 전자 현미경으로 촬영된 사진을 도시한다.

D50/직경 비 = 1.8 이다.

도 17 은 기류를 기반으로 한 유동화를 도시한다. 유동 베드에 적용된 공기 유량은 최소 유동화 속도 (Umf) 내지 최소 버블링 유량 (Umb) 사이에 있어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0291] 다음 실시예들은 비제한적인 방식으로 본 발명의 범위를 도시한다.

[0292] **실시예 1 (비교예):**

[0293] 탄소 섬유 조방사 (Toray 12K T700S MOE, 직경 7 μm) 는 D50 = 20 μm 의 PA 11/6T/10T 로 함침되었다.

[0294] D50/직경 비 = 2.8 이고, < 3 이다.

[0295] **결과들:**

[0296] **실시예 1a (비교예):**

[0297] 섬유 유리 조방사 (3B 섬유 유리 2400 텍스, 직경 17 μm) 는 D50 = 30 μm 의 PA11 로 함침되었다.

[0298] D50/직경 비 = 1.8 이고, < 3 이다.

[0299] 결과들은 도 15 (PA 11 실시예 1) 및 도 16 (PA 11 실시예 1a) 에 나타나 있고, 분말이 너무 얇아서 (지나치게 좁은 사이즈 분포를 가짐) 적절히 유동화되지 않는 사실과 관련된, 코어에서 불량한 함침을 보여준다. 특히, 함침 프로세스를 방해하는 유동 베드에 많은 불안정성들이 존재한다 (버블들의 존재). 게다가, 두 실시예들에서 (유리 및 탄소) 유동 베드에 의해 퍼진 섬유 조방사는 작은 입도로 인해 분말을 보유하는데 어려움을 갖는다.

[0300] **실시예 2: 단일-를 유동 베드에서 폴리아미드 분말로 섬유성 재료 (탄소 섬유) 를 함침하기 위한 일반 절차**

[0301] 다음 절차가 수행되었다:

- [0302] - 탱크 (L= 500 mm, l= 500 mm, H= 600 mm) 에서 실린더형 압축 롤러, 직경 25 mm.
- [0303] - 분말에서 0.3 초의 체류 시간
- [0304] - 25° 의 각도 (α_1)
- [0305] - 1/4" 탄소 섬유 탄소 조방사 Toray, 12K T700S MOE, 직경 7 μm 에 대한 대략 100% 확산 (2 를 곱한 폭을 의미)
- [0306] - MPMDT/10T 의 분말에 대한 D50 =115 μm , (D10 = 49 μm , D90 = 207 μm).
- [0307] - 분말 11/6T/10T 에 대한 D50 = 132 μm , (D10 = 72 μm 및 D90 = 225 μm).
- [0308] - 고정 롤러를 갖춘 탱크의 예지.
- [0309] D50/직경 비 = 14.1 이다.
- [0310] 섬유성 재료 (¼ "탄소 섬유 조방사") 는 폴리아미드로 예비 함침되었다 (규정된 입도의 PA 11/6T/10T 및 MPMDT/10T 는 이 절차에 따라 제조되었고 도 10 및 도 11 에 제공된다).
- [0311] 도 10 은 MPMDT/10T 에 대응하고, 도 11 은 PA 11/6T/10T 에 대응한다.
- [0312] 이것은 압축 롤러로 유동 베드에서 건조 분말을 이용한 함침 프로세스의 효과 및 분말에서 체류 시간의 모니터링을 보여준다.
- [0313] **실시예 3: 단일-롤러 유동 베드에서 폴리아미드 분말 (PA11 및 11/6T/10T) 로 섬유성 재료 (유리 섬유) 를 함침하기 위한 일반 절차**
- [0314] 다음 절차가 수행되었다:
- [0315] - 탱크 직경 6 mm 에서 고정 압축롤러
- [0316] - 약 5 초의 체류 시간
- [0317] - 45° 의 알파 1 각도
- [0318] - 120 μm PA11 분말 (D10 = 60 μm 및 D90 = 210 μm) 의 D50.
- [0319] - 120 μm PA11 분말 (D10 = 60 μm 및 D90 = 210 μm) 의 D50.
- [0320] - 고정 롤러를 갖춘 탱크의 예지.
- [0321] 섬유성 재료 (1200 텍스 섬유유리 메시) 는 이 절차에 따라 다른 폴리아미드들 (PA11 및 11/6T/10T) 로 예비 함침되었고 도 12 및 도 13 에 도시된다. 도 12 는 PA11 에 대응하고 도 13 은 PA 11/6T/10T 에 대응한다.
- [0322] 이것은 압축 롤러로 유동 베드에서 건조 분말을 이용한 함침 프로세스의 효과 및 분말에서 체류 시간의 모니터링을 보여준다.
- [0323] **실시예 4: 이중-롤러 유동 베드에서 폴리아미드 분말로 섬유성 재료를 함침하기 위한 일반 절차**
- [0324] - 탱크 (L = 500 mm, l = 500, H = 600) 에서, 높이 차이 $H_2 - H_1 = 2$ cm 를 갖는 2 개의 실린더형 압축 롤러들로, 양자는 25 mm 의 직경을 갖는다. (도 5 에 도시된 대로) 롤러 거리는 약 1 cm 이다.
- [0325] - 분말에서 2 초의 체류 시간
- [0326] - 25° 의 각도 α_1 및 30° 의 각도 α_2
- [0327] - 1/2 "탄소 섬유 조방사" SGL 등급 AA 에 대해 약 100% 확산 (2 를 곱한 폭)
- [0328] - 98.9 μm 분말의 D50.
- [0329] - 회전 롤러를 갖춘 탱크의 예지.
- [0330] 폴리아미드 MPMDT/10T) 로 예비 함침된 섬유성 재료 (½ "탄소 섬유 조방사") 는 이 절차에 따라 제조되었고 도 14 에 도시된다 (쌍안 뷰).

- [0331] 함침률은 40% 이다.
- [0332] 이것은 2 개의 압축 롤러들로 유동 베드에서 건조 분말을 이용한 함침 프로세스의 효과 및 분말에서 체류 시간의 제어를 보여준다.
- [0333] **실시예 5: 이미지 분석에 의한 다공율 결정**
- [0334] 다공성은 MPMDT/10T 로 함침된 1/2 "탄소 섬유 조방사" 의 이미지 분석에 의해 결정되었다. 그것은 5% 이다.
- [0335] **실시예 6: 이론적 밀도와 실험적 밀도 사이 상대적 차이와 다공성 비의 결정 (일반적 방법)**
- [0336] a) 요구되는 데이터는 다음을 포함한다:
- [0337] - 열가소성 매트릭스의 밀도
 - [0338] - 섬유들의 밀도
 - [0339] - 보강재의 중량:
 - [0340] • (단일 로잉으로부터) 예를 들어 1/4 인치 스트립에 대한 선형 밀도 (g/m)
 - [0341] • 예를 들어 보다 넓은 스트립 또는 패브릭에 대한 단위 면적당 질량 (g/m²).
- [0342] b) 취해질 측정:
- [0343] 샘플들의 개수는 결과가 조사된 재료를 대표하기 위해서 적어도 30 개이어야 한다.
- [0344] 실시될 측정치들은 다음을 포함한다:
- [0345] - 수집된 샘플들의 사이즈:
 - [0346] ◦ (선형 밀도가 공지되어 있다면) 길이.
 - [0347] ◦ (단위 면적당 중량이 공지되어 있다면) 길이 및 폭.
 - [0348] - 수집된 샘플들의 실험적 밀도:
 - [0349] ◦ 공기와 물에서 중량 측정.
 - [0350] - 섬유 함량 측정은 ISO 1172: 1999 에 따라 또는 예를 들어 B. Benzler, Applikationslabor, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001 에서 결정한 대로 열무게 분석 (TGA) 에 의해 결정된다.
- [0351] 탄소 섬유 함량의 측정은 ISO 14127: 2008 에 따라 결정될 수 있다.
- [0352] 이론적 섬유 질량 비의 결정:
- [0353] a) 이론적 섬유 질량 비의 결정:
- $$[0354] \%M_{fth} = \frac{m_f \cdot L}{M_{eair}}$$
- [0355] 여기에서,
- [0356] m_f 스트립의 선형 밀도,
- [0357] L 샘플의 길이, 및
- [0358] M_{eair} 공기에서 측정된 샘플의 질량.
- [0359] 섬유 질량 비의 변화는 보강재에서 섬유들의 양의 변화를 고려하지 않으면서 매트릭스 함량 변화에 직접 관련되어야 한다.

[0360] b) 이론적 밀도의 결정:

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

[0361]

[0362] 여기에서 d_m 및 d_f 는 매트릭스 및 섬유들의 각각의 밀도들이다.

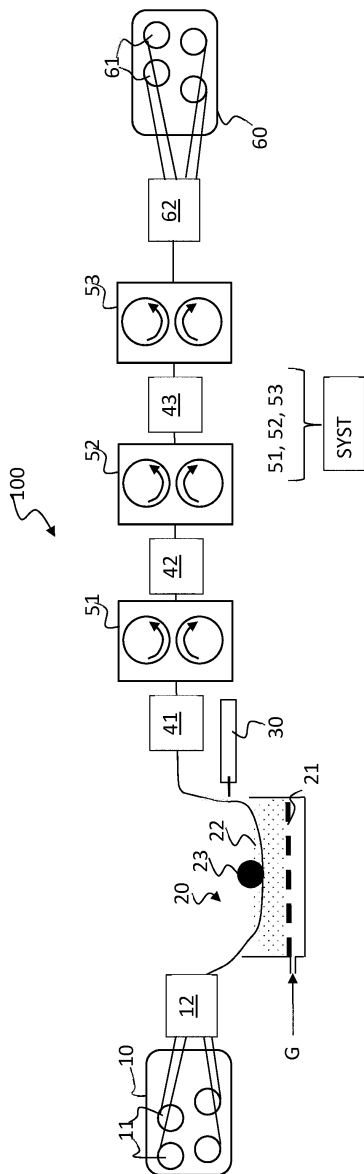
[0363] 샘플들에 다공성이 없다면 이와 같이 계산된 이론적 밀도는 접근 가능한 밀도이다.

[0364] c) 다공성의 평가:

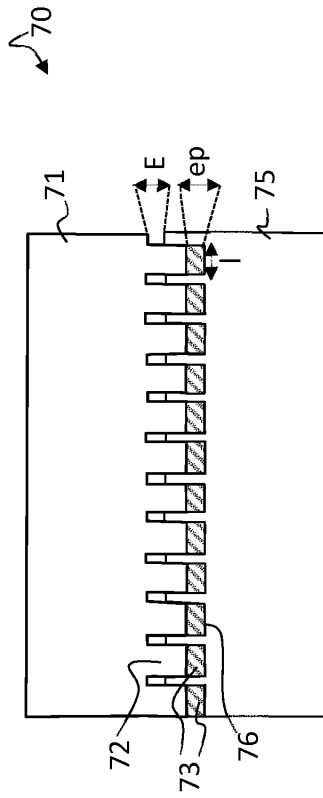
[0365] 그러므로, 다공성은 이론적 밀도와 실험적 밀도 사이에 상대적 차이가 있다.

도면

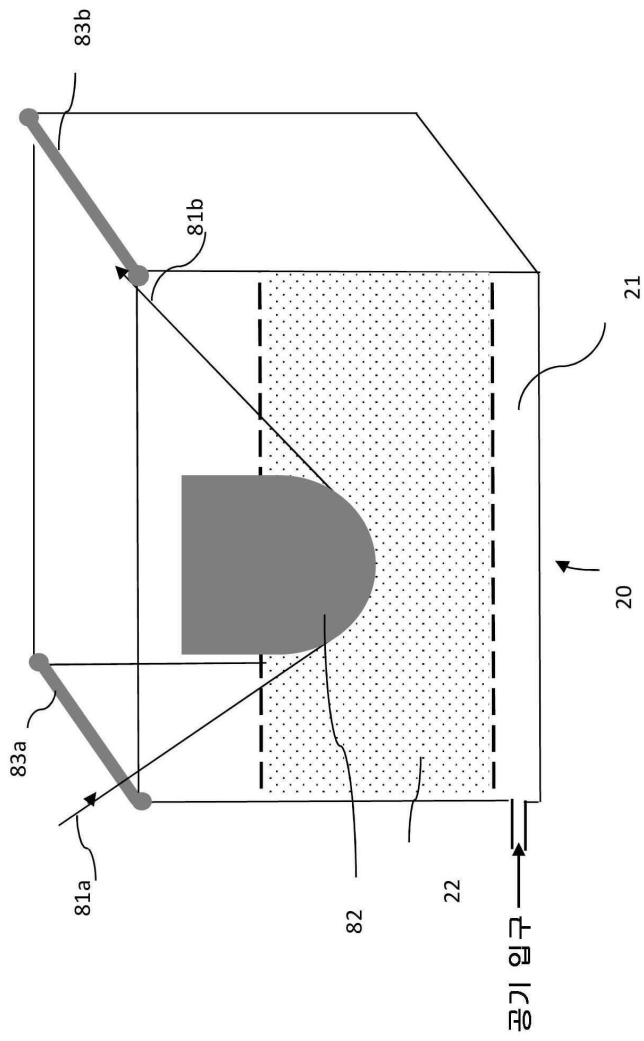
도면1



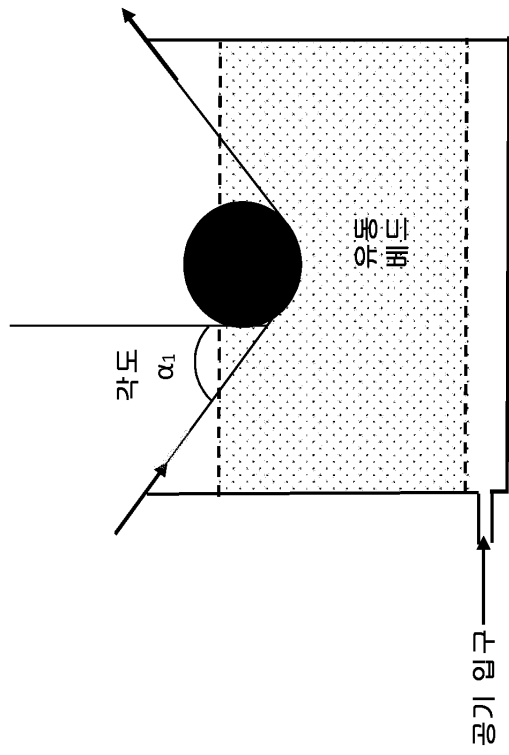
도면2



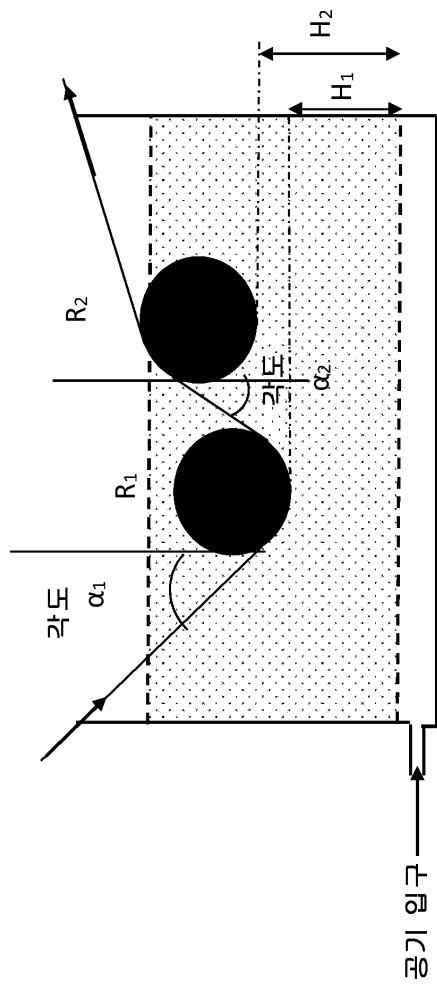
도면3



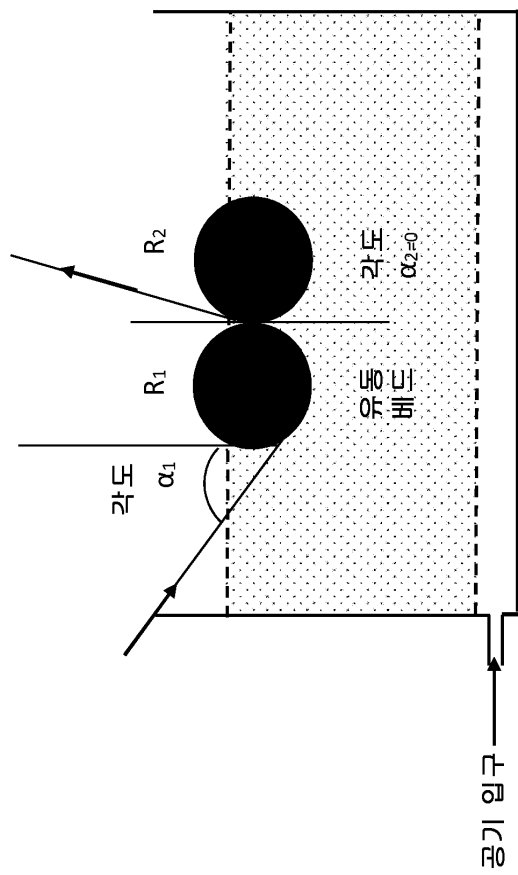
도면4



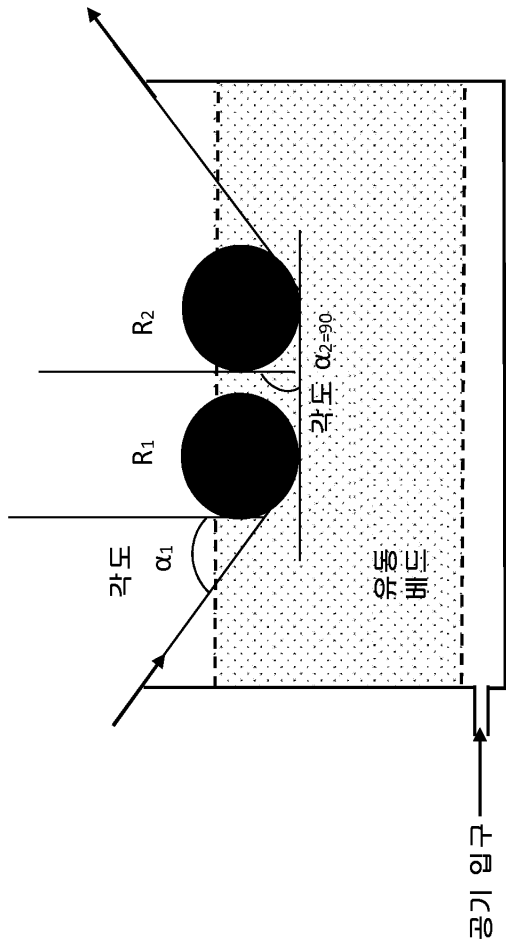
도면5



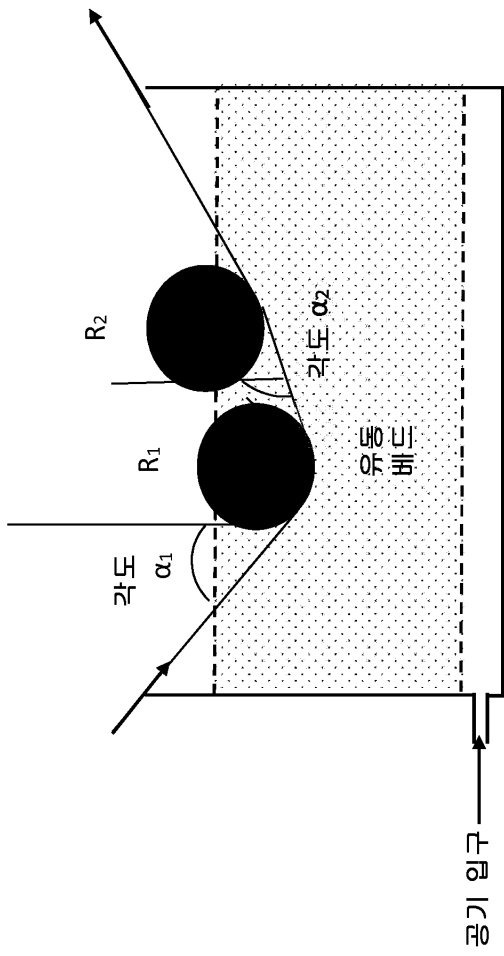
도면6



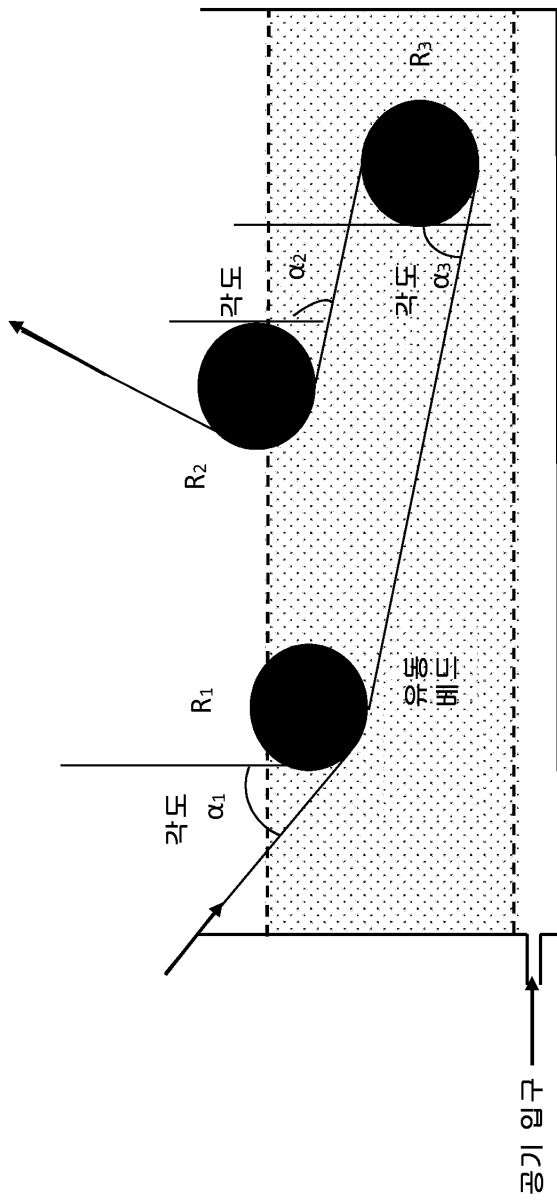
도면7



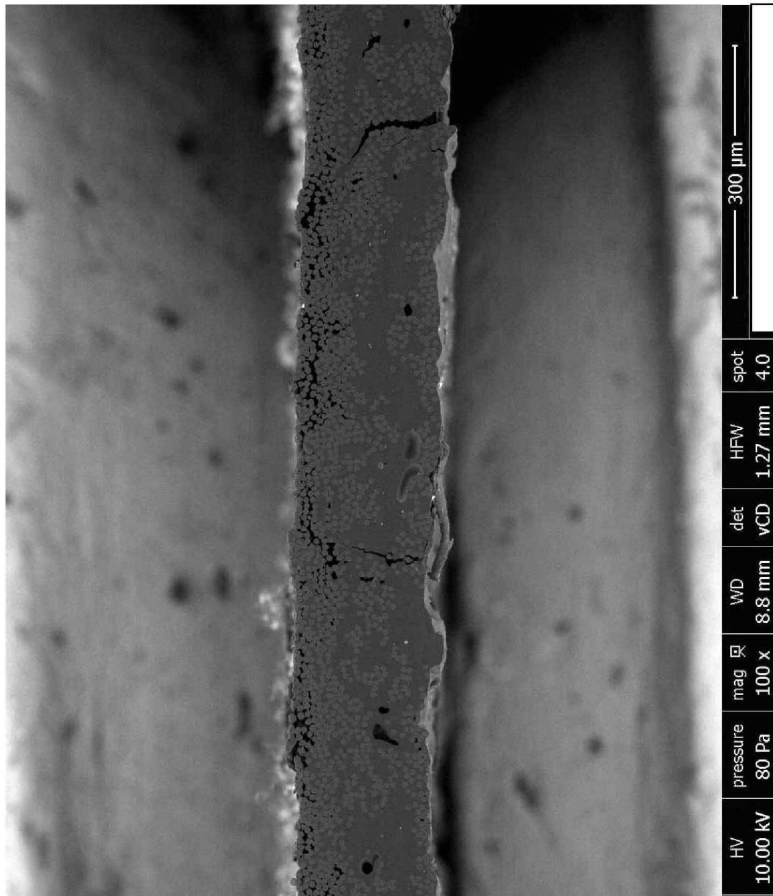
도면8



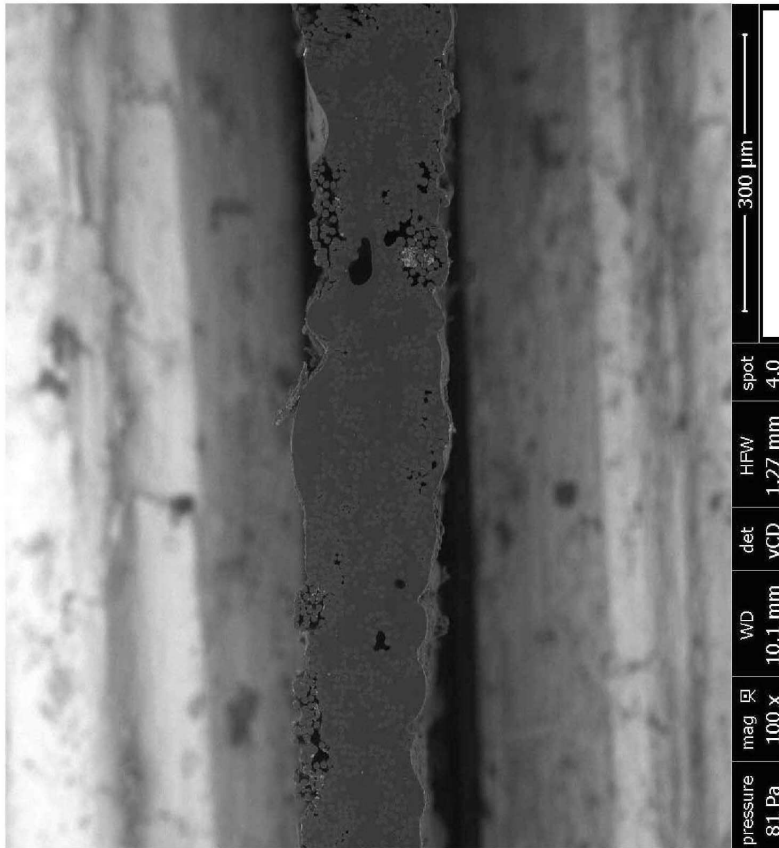
도면9



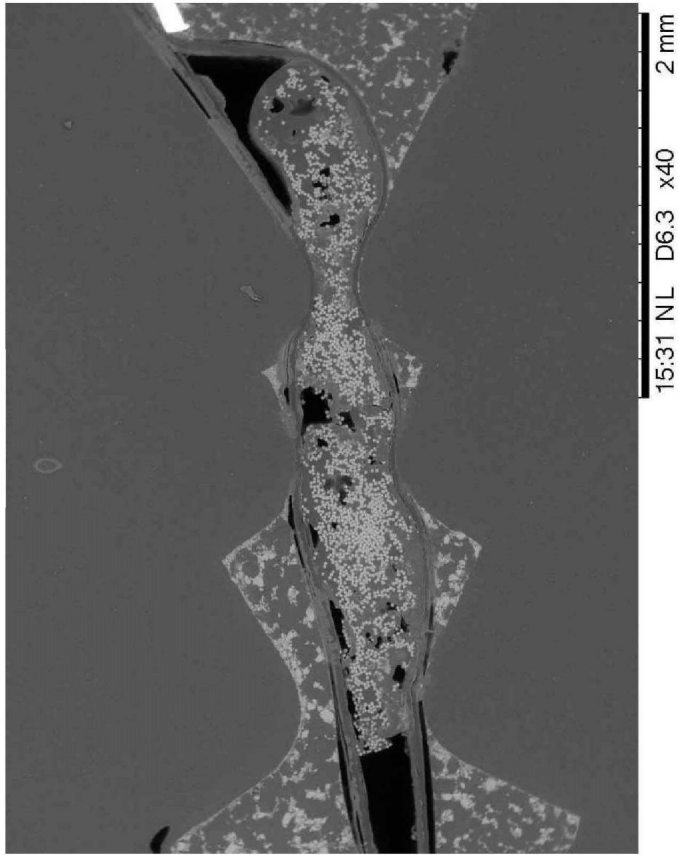
도면10



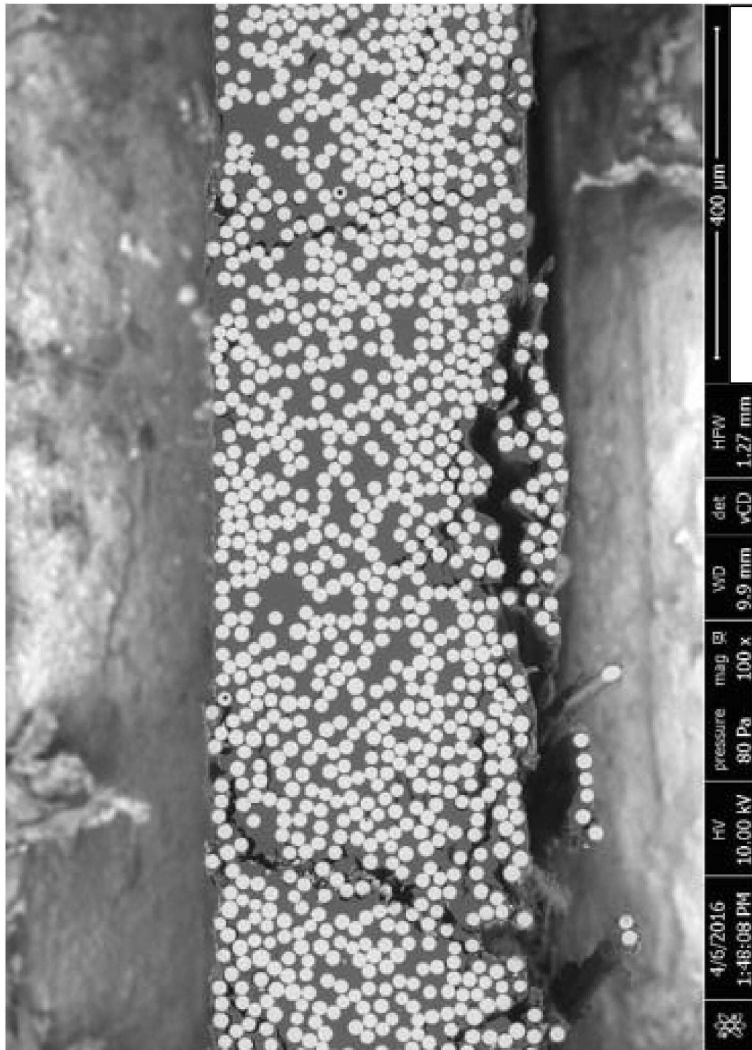
도면11



도면12



도면13



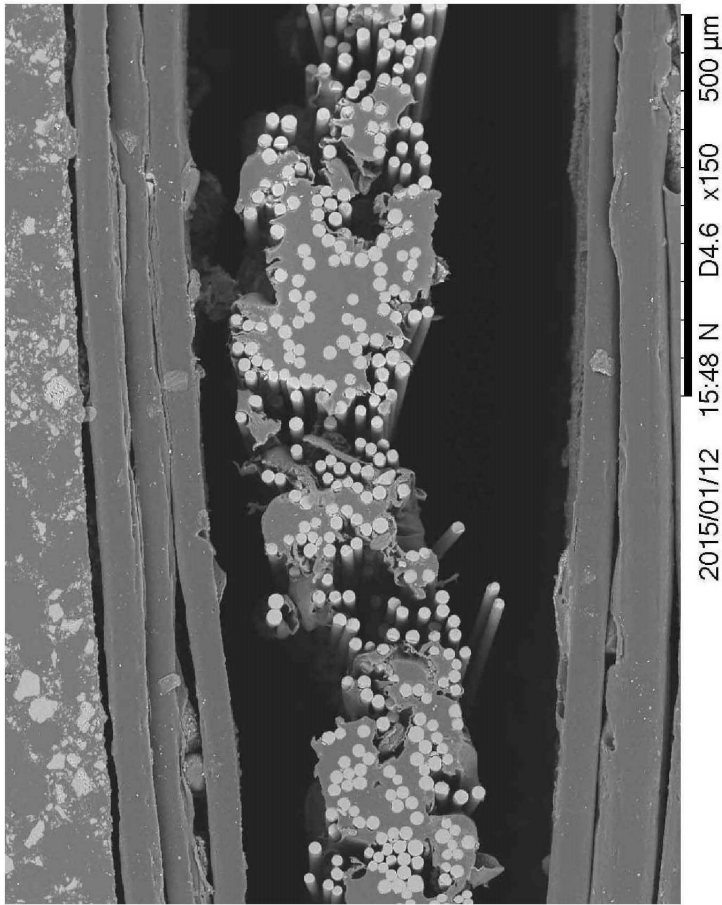
도면14



도면15



도면16



도면17

