

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2017/188861 A1

(43) Дата международной публикации
02 ноября 2017 (02.11.2017)

(51) Международная патентная классификация:
C08J 5/24 (2006.01) *B32B 27/02* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *D01F 8/18* (2006.01)
B29D 29/00 (2006.01)

(LIMITED LIABILITY COMPANY "ANISOPRINT")
[RU/RU]; ул. 1-я Машиностроения, д. 2/7, корп. 1, кв. 118, Москва, 115280, Moscow (RU).

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2017/050018

(72) Изобретатели: **АЗАРОВ, Андрей Валерьевич (AZAROV, Andrey Valerievich)**; ул. 1-я Машиностроения, д. 2/7, корп. 1, кв. 118, Москва, 115280, Moscow (RU). **ВАСИЛЬЕВ, Валерий Витальевич (VASILIEV, Valery Vitalievich)**; ул. Подольских курсантов, д. 14, корп. 1, кв. 110, Москва, 117545, Moscow (RU). **РАЗИН, Александр Федорович (RAZIN, Alexandr Fedorovich)**; ул. Ярославская, д. 14, Хотьково, Московская обл., 141370, Khotkovo (RU). **САЛОВ, Владимир Алексеевич (SALOV, Vladimir Alekseevich)**; ул. Фомичевой, д. 7, корп. 2, кв. 93, Москва, 125481, Moscow (RU).

(22) Дата международной подачи:
28 марта 2017 (28.03.2017)

(25) Язык подачи: Русский

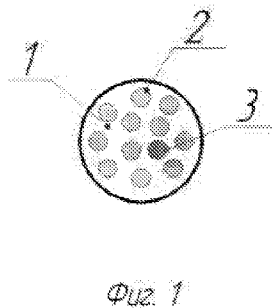
(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2016116328 26 апреля 2016 (26.04.2016) RU

(71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "АНИЗОПРИНТ"**

(54) Title: COMPOSITE REINFORCING THREAD, PREPREG, TAPE FOR 3D PRINTING AND INSTALLATION FOR PREPARING SAME

(54) Название изобретения: КОМПОЗИТНАЯ АРМИРУЮЩАЯ НИТЬ, ПРЕПРЕГ, ЛЕНТА ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ И УСТАНОВКИ ДЛЯ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ



(57) Abstract: The invention relates to the field of composite materials and may be used for preparing parts and structures to be used in aviation and rocket/space technology, medicine, automobile manufacturing, etc. A composite reinforcing thread contains a roving, made of reinforcing fibers saturated with a thermoreactive binder, having a cross-section in the form of a circle with a diameter of 0.1-0.7mm or in the form of an ellipse with an eccentricity of 1-2 and a larger diameter of 0.1-0.7mm. The saturated roving is subjected to temperature processing until the thermoreactive binder is fully set. A prepreg is produced from the thread by adding a thermoplastic binder. A tape is produced by connecting a thread or prepreg by means of connection elements made of a thermoplastic material. The thread is produced in an installation containing a bobbin creel, onto which is installed a bobbin with a roving made of reinforcing fibers or reinforcing fibers and functional fibers, a saturating device, two thermal processing chambers, a unit for receiving finished thread, and a receiving bobbin. The temperature is 70-130°C in the first chamber and 160-400°C in the second chamber. In order to prepare the prepreg, the installation is additionally provided with a device for applying a thermoplastic coating onto a roving which is saturated with a thermoreactive binder and fully cured. The invention allows for reducing the difficulty of preparing parts with a thermoplastic matrix, and reducing the duration of product preparation; for increasing the storage life of an initial prepreg, and for increasing the effectiveness of preparing products from composite materials.

(57) Реферат: Изобретение относится к области композитных материалов и может быть использовано для изготовления деталей и конструкций для применения в авиационной, ракетно-космической технике, медицине, автомобилестроении и т.д. Композитная армирующая нить содержит ровинг из армирующих волокон пропитанных термореактивным связующим, с поперечным сечением в форме круга диаметром 0,1-0,7 мм или эллипса с эллиптичностью от 1 до 2 и наибольшим диаметром 0,1-0,7 мм. Пропитанный ровинг подвергают температурной обработке до полного отверждения термореактивного связующего. Из нити получают препрег при добавлении термопластичного связующего. Ленту получают соединением нити или препрега с помощью перемычек из термопластичного материала. Нить производится в установке, содержащей шпулярник, на который установлена катушка с ровингом из армирующих волокон или армирующих и функциональных



WO 2017/188861 A1

(74) **Агент:** КОТЛОВ, Дмитрий Владимирович (KOTLOV, Dmitry Vladimirovich); ООО "ЦИС "Сколково", Территория инновационного центра "Сколково", дом 4, оф.402.1, Москва, 143026, Moscow (RU).

(81) **Указанные государства** (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Указанные государства** (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), ОАПИ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

волокон, пропиточное устройство, две камеры термообработки, блок приема готовой нити, приемная катушка. Температура в первой камере 70-130°C, во второй камере - 160-400°C. Для изготовления препрега к установке добавляется устройство нанесения термопластичного покрытия на пропитанный термореактивным связующим и полностью отвержденный ровинг. Изобретение позволяет снизить сложность изготовления деталей с термопластичной матрицей, продолжительность изготовления изделия; увеличить срок хранения исходных препрега и повысить эффективность изготовления изделий из композитных материалов.

Композитная армирующая нить, препрег, лента для 3D печати и установки для их изготовления

Область техники, к которой относится изобретение

5 Изобретение относится к области композитных материалов и может быть использовано для изготовления деталей и конструкций из композитных материалов, таких как кронштейны, фитинги, корпусные элементы, носимые изделия, сетчатые и сотовые конструкции для применения в авиационной, ракетно-космической технике, медицине, автомобилестроении и т.д.

10 *Уровень техники*

В настоящее время в технике широко используются композитные материалы, изготовленные из препрегов, которые представляют собой жгут, ленту или ткань из армирующих волокон, пропитанную связующим. Для изготовления детали препрег нарезается и укладывается на технологическую оснастку, формируя изделие.

15 В качестве связующего наиболее распространены термореактивные связующие, например, эпоксидные. В этом случае процесс изготовления препрега заключается в пропитке армирующего материала термореактивным связующим с последующей сушкой, в ходе которой происходит частичное отверждение связующего.

20 Известны различные препреги, содержащие термореактивное связующее и способы изготовления таких препрегов, (например, [1] патент РФ №2321606, МПК C08J5/24, B32B27/04, опубл. 10.04.2008; [2] заявка США №2012251823, МПК B29C41/26, опубл. 04.10.2012), включающие подачу углеродного жгута со шпулярика на распределительную гребенку и далее в первую ванну на первую пропитку раствором эпоксидного связующего 5%-ной концентрации. Пропитанный наполнитель поступает в устройство для сушки инфракрасным излучением для удаления растворителя спирто-ацетоновой смеси. Далее подсушенный жгут поступает на раскладочное поворотное устройство и затем на вторую пропитку во

25

30 вторую ванну с тем же эпоксидным связующим 49%-ной концентрации. Далее пропитанный наполнитель укладывается на антиадгезионную подложку и поступает в горизонтальную камеру сушки. При этом температура сушки

пропитанного наполнителя снижена по отношению к температуре желатинизации связующего.

Основным недостатком препрегов на термореактивном связующем является ограниченный срок хранения и специальные требования к условиям хранения. Такие препреги, как правило, хранятся в морозильных камерах при температуре ниже минус 18 °С.

Кроме того, таким препрегам присущи общие недостатки композитных материалов, изготавливаемых с использованием термореактивных связующих. Композиты на основе термореактивных связующих требуют длительного процесса полимеризации при переработке в изделие. При этом полимеризованное термореактивное связующее характеризуется низкой деформативностью, вызывающей хрупкий характер разрушения матрицы композитного материала. При растяжении поперек волокон такого композита в нем образуются микротрещины, параллельные волокнам. Появление данных микротрещин вызывает ряд неблагоприятных последствий, к числу которых относятся нарушение герметичности, появление и накопление остаточных деформаций при динамическом нагружении композитных конструкций. Также хрупкость матрицы приводит к расслоению композита даже при незначительном ударе, что вызывает непредсказуемое снижение прочности материала при сжатии. Эти обстоятельства ограничивают уровень допускаемых напряжений в конструкциях, что приводит к значительному увеличению их массы.

Кроме того, препреги на термореактивном связующем требуют длительного процесса полимеризации при переработке в изделие.

В целях устранения данных недостатков в настоящее время предпринимаются активные усилия, направленные на создание термопластичных препрегов, обладающих рядом преимуществ. К технологическим преимуществам относятся неограниченная жизнеспособность препрега при хранении в нормальных условиях, сокращение времени изготовления за счет отсутствия длительного процесса полимеризации термореактивной матрицы, возможность формования материала в нагретом состоянии и его вторичной переработки. Основные конструктивные преимущества композитов с термопластичной матрицей связаны с высокой (порядка 100%) деформативностью термопластов и вязким характером их разрушения. По коэффициенту вязкости разрушения, характеризующему сопротивляемость композита расслоению при ударе, композиты с термопластичной матрицей превышают композиты с эпоксидной

матрицей более чем в 6 раз, а по прочности при сжатии после удара – более чем в 2 раза (см. [3] Handbook of Composites. Second Edition. Edited by S.T. Peters. London, Chapman and Hall, 1998).

5 Однако изготовление препрегов на основе термопластов связано с большими техническими трудностями, которые вызываются исключительно высокой вязкостью расплава, не позволяющей осуществлять качественную пропитку лент, состоящих из десятков тысяч элементарных волокон с диаметром порядка 5 мкм (см. [4] Головкин Г.С. Совмещение волокнистых наполнителей с термопластичными связующими (обзор). Пластические массы. 1984. №12. С. 23-10 26). Для относительно равномерного распределения высокомолекулярного термопласта по сечению армирующей ленты требуется сравнительно высокая температура и большое время, а также высокое (измеряемое десятками атмосфер) давление, под действием которого возможно повреждение волокон и получение материала с неравномерной внутренней структурой, что снижает механические характеристики материала. 15

Резюмируя вышесказанное - известны композиты с термореактивной матрицей, их недостатки - длительный цикл отверждения, малое время хранения и специальные условия хранения исходных материалов (препрегов), низкая деформативность матрицы, соответственно - низкая стойкость к ударным 20 нагрузкам. С другой стороны - известны композиты с термопластичной матрицей, которые решают практически все описанные выше проблемы (не требуется отверждение, длительный срок хранения материалов без специальных условий, высокая стойкость к ударам), но обладают существенным недостатком - расплав термопласта очень вязок и не может проникнуть внутрь пучка тонких волокон без 25 больших давлений. Это делает технологии изготовления композитных деталей с термопластом дорогостоящими и сложными. Поэтому детали с термопластичной матрицей, несмотря на все преимущества, применяются в настоящее время достаточно редко.

Для того, что избежать сложностей, связанных с пропиткой пучка волокон термопластом и при этом воспользоваться преимуществами, которые дает термопластичная матрица, может быть использован двухматричный материал, в котором пучки волокон пропитаны термореактивным связующим, обладающим 30 низкой вязкостью, и связаны между собой термореактивным связующим, содержащим термопласт (см. [5] патент РФ №2550897, МПК C08J5/24, B32B33/00, опубл. 20.05.2015). В данном патенте описан отверждаемый препрег, включающий 35

слой волокон и первый внешний слой термореактивной смолы, причем слой смолы включает термопластичные частицы и стеклоуглеродные частицы. Настоящее изобретение относится к отверждаемому препрегу, а в описании сущности изобретения описано, что «После изготовления, блок препрегов
5 отверждают под действием повышенной температуры и необязательно повышенного давления, чтобы получить отвержденный многослойный материал». Описываемый в данном патенте «Блок препрегов» представляет собой готовое изделие. Таким образом, данный препрег сохраняет основной недостаток других известных препрегов на основе термореактивной матрицы – при его переработке
10 в изделие требуется длительный процесс отверждения. Кроме того, введение термопластичных частиц в матрицу повышает стойкость материала к ударным нагрузкам в незначительной степени по сравнению с композитами на основе термопластичной матрицы.

Главным и общим недостатком для всех известных препрегов,
15 относительно нашей задаче, несмотря на то, что препреги на термореактивном связующем широко известны, ни один из них не содержит полностью отвержденную термореактивную матрицу и потому все они требуют отверждения при переработке в изделие.

Сущность изобретения

20 Задачей, решаемой заявленным изобретением, является изготовление изделий из композитных материалов с высокой весовой эффективностью. Для этого необходимо достижение высоких характеристик деформативности матрицы композитного материала одновременно с высокими физико-механическими характеристиками материала вдоль волокон.

25 Технический результат предлагаемого изобретения заключается в снижении сложности изготовления деталей с термопластичной матрицей, которое приводит к значительному снижению затрат на изготовление деталей с термопластичной матрицей (в разы), в снижении продолжительности изготовления изделия за счет отсутствия необходимости в длительной
30 полимеризации связующего, увеличении срока хранения исходных материалов (препрега) и в повышении эффективности изготовления изделий из композитных материалов.

Технический результат достигается за счет композитной армирующей нити с поперечным сечением в форме круга диаметром 0,1-0,7 мм или эллипса с

эллиптичностью от 1 до 2 и наибольшим диаметром 0,1-0,7 мм, содержащей ровинг из армирующих волокон пропитанный термореактивным связующим, который подвергнут температурной обработке до полного отверждения термореактивного связующего. Ровинг дополнительно содержит функциональные
5 волокна, выполненные в виде оптических и/или электропроводящих волокон. Армирующие волокна выполнены в виде углеродных и/или стеклянных и/или арамидных и/или базальтовых и/или борных и/или металлических. Термореактивное связующее выполнено в виде полиэфирных, фенолформальдегидных, уретановых, эпоксидных, кремнийорганических,
10 полиимидных или бисмалеидных смол.

Указанный технический результат также достигается за счет препрега, содержащего композитную армирующую нить, покрытую термопластичным связующим, при этом композитная армирующая нить имеет поперечное сечение в
15 форме круга диаметром 0,1-0,7 мм или эллипса с эллиптичностью от 1 до 2 и наибольшим диаметром 0,1-0,7 мм и выполнена из ровинга армирующих волокон пропитанных термореактивным связующим, при этом пропитанный ровинг подвергнут температурной обработке до полного отверждения термореактивного связующего, а этом термопластичное связующее нанесено на отвержденное термореактивное связующее. Ровинг дополнительно содержит функциональные
20 волокна, выполненные в виде оптических и/или электропроводящих волокон. Армирующие волокна выполнены в виде углеродных и/или стеклянных и/или арамидных и/или базальтовых и/или борных и/или металлических. Термореактивное связующее выполнено в виде полиэфирных, фенолоальдегидных, уретановых, эпоксидных, кремнийорганических,
25 полиимидных или бисмалеидных смол. Термопластичное связующее представляет собой полиэтилен, полилактид, поликарбонат, полиимид, полиэфирэфиркетон, полиацеталь, полифениленсульфид, полисульфон, полиэфиримид, полипропилен, полиформальдегид, полиамид, полистирол, полиэтилентерефталат или их сополимеры.

30 Также может быть изготовлена лента, содержащая композитные армирующие нити или содержащая препреги, описанные выше, при этом нити или препреги связаны между собой перемычками из термопластичного материала.

Технический результат достигается в установке для изготовления композитной армирующей нити, содержащая шпулярник, на который установлена,
35 по меньшей мере, одна катушка с ровингом из армирующих волокон или

армирующих и функциональных волокон, пропиточное устройство, осуществляющее пропитку ровинга термореактивным связующим, две камеры термообработки, для полного отверждение термореактивного связующего, температура в первой камере составляет 70-130°C, во второй камере – 160-400°C, блок приема готовой нити, на который установлена, по меньшей мере, одна приемная катушка, приводимая в движение приводом, обеспечивающим протяжку ровинга через все элементы установки.

Также технический результат достигается в установке для изготовления препрега, содержащей шпулярник, на который установлена, по меньшей мере, одна катушка с ровингом из армирующих волокон или армирующих и функциональных волокон, пропиточное устройство, осуществляющее пропитку ровинга термореактивным связующим, две камеры термообработки, для полного отверждение термореактивного связующего, температура в первой камере составляет 70-130°C, во второй камере – 160-400°C, устройство нанесения термопластичного покрытия на пропитанный термореактивным связующим и полностью отвержденный ровинг, блок приема готового препрега, на который установлена, по меньшей мере, одна приемная катушка, приводимая в движение приводом, обеспечивающим протяжку ровинга через все элементы установки.

А также, технический результат достигается в установке для изготовления ленты, содержащая шпулярник, на который установлена, по меньшей мере, одна катушка с ровингом из армирующих волокон или армирующих и функциональных волокон, пропиточное устройство, осуществляющее пропитку ровинга термореактивным связующим, две камеры термообработки, для полного отверждение термореактивного связующего, температура в первой камере составляет 70-130°C, во второй камере – 160-400°C, устройство нанесения термопластичного покрытия на пропитанный термореактивным связующим и полностью отвержденный ровинг, устройство формирования ленты из отвержденных ровингов, связыванием их между собой перемычками из термопластичного материала, блок приема готовой ленты, на который установлена, по меньшей мере, одна приемная катушка, приводимая в движение приводом, обеспечивающим протяжку ровинга через все элементы установки.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 – Сечение композитной армирующей нити:

Фиг. 2 – Микрофотография композитной армирующей нити

Фиг. 3 – Сечение препрега, содержащего композитную армирующую нить

Фиг. 4 – Сечение препрега-ленты

Фиг. 5 – Схема установки для изготовления нити и/или препрега

Фиг. 6 – Сечение композитного материала, получаемого из препрега

5 На фигурах цифрами обозначены следующие позиции:

1 – матричный материал композитного ровинга; 2 – армирующее
волокно; 3 – функциональное волокно (оптическое, проводящее); 4 –
компози́тный ровинг; 5 – покрытие препрега; 6 – компози́тный ровинг; 7 –
термопластичный полимер; 8 – ровинг из армирующих волокон; 9 – шпулярник;
10 10 – пропиточное устройство; 11 – пропиточный ролик; 12 – привод
пропиточного ролика; 13 – ванна со связующим; 14 – скребок; 15 – камера
термообработки №1; 16 – разворотный узел; 17 – камера термообработки №2;
18 – устройство нанесения термопластичного покрытия; 19 – приемный
барабан; 20 – раскладчик; 21 – блок приема готового препрега; 22 – привод
15 блока приема готового препрега; 23 – компози́тный ровинг; 24 –
термопластичная матрица.

Осуществление изобретения

Композитная армирующая нить (Фиг. 1) представляет собой ровинг из
волокон, пропитанный матричным материалом 1 и отвержденный. Ровинг может
20 содержать армирующие волокна 2, такие как углеродные, стеклянные,
арамидные, базальтовые, борные, металлические, а также функциональные
волокна 3, такие как оптические и электропроводящие, например, медные. Жгут
может содержать в себе различное число волокон, например, 2, 100, 1000, 3000,
6000 и так далее. Матричный материал 1, которым осуществляется пропитка,
25 является терморезактивным связующим на основе фенолформальдегидных,
полиэфирных, эпоксидных и карбамидных, кремнийорганических, полиимидных,
бисмалеидных и других связующих или смесью терморезактивного связующего с
термопластичным связующим. Реактопласты обладают хорошими
технологическими свойствами, в частности, низкой вязкостью и хорошей адгезией
30 ко всем применяемым в настоящее время типам армирующих волокон, что
позволяет обеспечить качественную пропитку жгута армирующих волокон
матрицей с отсутствием пор и пустот и, следовательно, совместную работу
волокна и матрицы. Для изготовления композитной армирующей нити ровинг
пропитывается связующим таким образом, чтобы объемная доля связующего

составляла 20-40%. Например, объемные доли волокон и матричного материала могут иметь соотношение 60%:40%, 70%:30%, 80%:20% или другое. Затем ровинг подвергается температурной обработке до полного отверждения матричного материала. Температурный режим и длительность отверждения зависят от конкретного типа и марки матричного материала. Нить в поперечном сечении имеет форму круга диаметром 0,1-0,7 мм или эллипса с эллиптичностью от 1 до 2 и наибольшим диаметром 0,1-0,7 мм. Указанные размеры нити связаны со следующим. При размере нити менее 0,1 мм она обладает сравнительно низкой прочностью на разрыв, что значительно усложняет ее изготовление путем протяжки через элементы установки по ее производству, что приводит к повышению количества обрывов, т.е. брака и повышению стоимости изготовления волокна, что сводит на нет ее преимущества. При размере нити более 0,7 мм и значительном отличии формы сечения от круговой нить в полностью отвержденном состоянии обладает значительной изгибной жесткостью, которая препятствует ее укладке на криволинейные поверхности для формирования деталей сложной формы и, таким образом, достижение технического результата оказывается невозможным. Микрофотография готовой композитной нити показана на Фиг. 2.

Нить с покрытием - препрег (Фиг. 2) представляет собой композитный ровинг 4, который описан ранее (Фиг. 1), который после отверждения покрывается термопластичным материалом 5, таким как акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), полилактид (ПЛА), полиамид (ПА), полиэфиримид (ПЭИ), полиацеталь, полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), поликарбонат (ПК), полисульфон (ПС), полифениленсульфид (ПФС), полиэтилентерефталат (ПЭТ) или другим термопластом. Покрытие 5 служит для обеспечения минимальной объемной доли термопласта в процессе изготовления детали и может составлять 20-60% от общего объема препрега, например, 20% или 30%.

Лента из нити или препрега (Фиг. 3) представляет собой ленту, состоящую из расположенных в ряд композитных нитей или ровингов 6, связанных друг с другом термопластом 7, таким как акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), полилактид (ПЛА), полиамид (ПА), полиэфиримид (ПЭИ), полиацеталь, полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), поликарбонат (ПК), полисульфон (ПС), полифениленсульфид (ПФС), полиэтилентерефталат (ПЭТ) или другим термопластом. Объемная доля термопласта 7 может составлять 20-60% от общего объема препрега, например, 20% или 30%.

Изготовление нити или препрега происходит при помощи установки, схема которой показана на Фиг. 4. Установка состоит из следующих основных составных частей: шпулярника 9, пропиточного устройства 10, одной или более камер для термообработки (15, 17), раскладчика 20, блока приема готового препрега 21 с одной или несколькими премными катушками и привода 22.

В шпулярнике устанавливаются одна или несколько катушек с исходным ровингом 8. Для натяжения ровинга при отпуске с катушек в шпулярнике могут быть предусмотрены натяжители с использованием осевого пружинного подтормаживания или электродвигателей. Число катушек с исходным ровингом зависит от числа одновременно пропитываемых ровингов в случае изготовления препрега-ровинга или от ширины ленты в случае изготовления препрега-ленты.

После выхода из шпулярника ровинг 8 попадает в пропиточное устройство 10. Пропиточное устройство может иметь различную конструкцию. В частности, оно может представлять собой систему, состоящую из пропиточного ролика 11, приводимого в движение двигателем 12, нижний край которого погружен в ванну 13, наполненную связующим. Ванна со связующим съемная и имеет подогревающее устройство с контролем и регулировкой температуры. Для съема излишков связующего с пропиточного ролика предусмотрен скребок 14. Количество связующего на ролике регулируется величиной зазора между скребком и роликом. Сухой ровинг 8, проходя по верхней поверхности пропиточного ролика 11, пропитывается связующим. Конструкция пропиточного устройства может отличаться от описанной в зависимости от того, какой вид терморезактивного связующего используется для пропитки.

После пропитки ровинг попадает в камеры термообработки (15,17). Камеры могут быть разделены на зоны с различной температурой, чтобы произошло полное отверждение терморезактивного связующего. Предпочтительным является вертикальное расположение камер для обеспечения равномерного распределения связующего внутри ровинга. Нагрев может осуществляться при помощи расположенных внутри камеры нагревателей или путем подачи в камеру нагретого воздуха. Скорость прохождения ровингом камер и, соответственно, время пребывания в них, и температура в камерах зависят от видов волокна и терморезактивного связующего. В частности, для углеродного волокна Toray T300 3K и эпоксидного связующего для полного отверждения температура в первой камере 15 составляет 90°C, во второй камере 17 – 160-200°C, суммарное время пребывания ровинга в камерах 5-10 минут. В случае, если используется несколько

вертикальных камер, разворот ровинга осуществляется при помощи разворотного узла 16. В зависимости от состава терморективного связующего температура в первой камере составляет 70-130°C, во второй камере – 160-400°C.

5 В процессе изготовления композитной армирующей нити терморективное связующее проходит три стадии:

- Стадия А – исходные продукты полимеризации смешаны и готовы вступить в реакцию при нагреве. Без нагрева реакция тоже идет, но очень медленно. Как правило, смесь растворена в растворителях, замедляющих взаимодействие исходных продуктов. Именно в таком состоянии связующие 10 хранятся. На этой стадии происходит пропитка связующим ровинга.

- Стадия В – из исходной смеси удалены растворители, продукты вступили в реакцию полимеризации, но она находится только в начальной стадии. В этой стадии ингредиенты связующего способны растворяться, плавиться, формироваться. Без растворителя они представляют собой сухие продукты, не 15 слипаются и могут достаточно долгое время храниться и транспортироваться при надлежащих условиях. Именно на этой стадии завершается производство известных ранее препрегов. Препреги именно этой стадии традиционно используются как составляющая часть при производстве композитных деталей. Для полного завершения полимеризации связующих их необходимо нагреть до 20 определенной температуры, называемой температурой гелеобразования.

- Стадия С – реакции полимеризации завершены, и связующее более не способно плавиться и растворяться в растворителях, при нормальных температурах это твердое, монолитное стеклообразное вещество, не способное 25 изменять форму. На этой стадии смола находится в составе готовой композитной армирующей нити.

В случае, если установка предназначена для производства препрега-ровинга с покрытием, она должна быть оснащена устройством для нанесения термопласта 18. Конструкция представляет собой подогреваемую и термостатируемую камеру, содержащую расплав термопластичного полимера, с 30 диапазоном поддерживаемых значений температуры от 50° до 400°C. В нижней выходной части цилиндра устанавливается калибрующая фильера, определяющая количество наносимого на поверхность волокна термопласта. Подача термопласта в камеру осуществляется при помощи роликов, если термопласт имеет форму нити или шнека, если термопласт имеет форму порошка 35 либо гранул.

В случае, если установка предназначена для изготовления препрега-ленты, устройство для нанесения термопласта 17 должно также формировать из ровингов ленту, например, при помощи фильеры прямоугольной формы.

5 Готовый препрег остужается, проходит вокруг приемного барабана 19 и попадает в блок приема готового препрега 21, где наматывается на приемную катушку. Число приемных катушек соответствует числу изготавливаемых одновременно ровингов/лент. Приемные катушки закрепляются на валу, приводимом во вращение тяговым двигателем 22 с управляемой скоростью. Укладка препрега в рабочем объеме катушки осуществляется с помощью
10 раскладчика 20, работающего синхронно с приводным валом.

При изготовлении детали (Фиг. 4) препрег разогревается до температуры, превышающей температуру переработки термопластичной матрицы 24 и температуру стеклования термореактивной матрицы композитных ровингов 23 и выкладывается на оправку, формируя изделие. После выкладки, охлаждаясь,
15 расплав термопласта застывает, а композитные ровинги, охлаждаясь, вновь становятся жестким, образуя слой армированного материала, обладающий высокими механическими характеристиками. Существенно, что матричный материал композитного волокна не расплавляется, а лишь размягчается, и волокна армирующего жгута, расположенные внутри волокна, сохраняют свое
20 расположение, что делает расположение волокон более регулярным, повышая физико-механические характеристики материала.

Описанная композитная армирующая нить и препреги могут применяться для изготовления композитных деталей с термопластичной матрицей. Если при производстве композитного материала с термопластичной матрицей заменить
25 традиционные жгуты на описанную композитную армирующую нить, которая предварительно пропитана термореактивным связующим и полностью отверждена, то, т.к. нить имеет большой диаметр, она легко полностью смачивается термопластом и позволяет получить композитную деталь с термопластичной матрицей без применения значительных давлений и сложного
30 технологического оборудования. Особенно полезным является изобретения для использования в аддитивных процессах изготовления деталей из композитных материалов, таких, как 3Д-печать. Для формирования детали в таком процессе применяются микроэкструдеры, в которых пластик находится под низким давлением и неспособен пропитать ровинг из армирующих волокон. Применение
35 вместо традиционного ровинга композитной армирующей нити, в которой ровинг

пропитан связующим и полностью отвержден, позволяет изготавливать детали с минимальным количеством пор и пустот, обладающие высокими физико-механическими характеристиками.

5 За счет применения нити с отвержденным связующим снижается сложность изготовления деталей с термопластичной матрицей, которое приводит к
значительному снижению затрат (в разы) на изготовление деталей с термопластичной матрицей, за счет того, что не требуются различные прессы, снижаются энергозатраты и т.д. При этом получаемые детали обладают всеми
10 преимуществами деталей с термопластичной матрицей – не требуется их отверждение, они обладают высокой стойкостью к ударам, а исходные материалы обладают неограниченной жизнеспособностью при нормальных условиях.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композитная армирующая нить, содержащая ровинг из армирующих волокон пропитанный терморезактивным связующим, с поперечным сечением в форме круга диаметром 0,1-0,7 мм или эллипса с эллиптичностью от 1 до 2 и
5 наибольшим диаметром 0,1-0,7 мм, а пропитанный ровинг подвергнут температурной обработке до полного отверждения терморезактивного связующего.
2. Нить по п.1, отличающаяся тем, что ровинг дополнительно содержит функциональные волокна, выполненные в виде оптических и/или электропроводящих волокон.
- 10 3. Нить по п.1, отличающаяся тем, что армирующие волокна выполнены в виде углеродных и/или стеклянных и/или арамидных и/или базальтовых и/или борных и/или металлических.
4. Нить по п.1, отличающаяся тем, что терморезактивное связующее выполнено в виде полиэфирных, фенолформальдегидных, уретановых,
15 эпоксидных, кремнийорганических, полиимидных или бисмалеидных смол.
5. Препрег, содержащий композитную армирующую нить покрытую термопластичным связующим, при этом композитная армирующая нить имеет поперечное сечение в форме круга диаметром 0,1-0,7 мм или эллипса с
20 эллиптичностью от 1 до 2 и наибольшим диаметром 0,1-0,7 мм и выполнена из ровинга армирующих волокон пропитанных терморезактивным связующим, а пропитанный ровинг подвергнут температурной обработке до полного отверждения терморезактивного связующего, при этом термопластичное связующее нанесено на отвержденное терморезактивное связующее.
- 25 6. Препрег по п.5, отличающаяся тем, что ровинг дополнительно содержит функциональные волокна, выполненные в виде оптических и/или электропроводящих волокон.
7. Препрег по п.5, отличающаяся тем, что армирующие волокна выполнены в виде углеродных и/или стеклянных и/или арамидных и/или
30 базальтовых и/или борных и/или металлических.
8. Препрег по п.5, отличающаяся тем, что терморезактивное связующее выполнено в виде полиэфирных, фенолоальдегидных, уретановых, эпоксидных, кремнийорганических, полиимидных или бисмалеидных смол.
9. Препрег по п.5, отличающаяся тем, что термопластичное связующее
35 представляет собой полиэтилен, полилактид, поликарбонат, полиимид,

полиэфирэфиркетон, полиацеталь, полифениленсульфид, полисульфон, полиэфиримид, полипропилен, полиформальдегид, полиамид, полистирол, полиэтилентерафталат или их сополимеры.

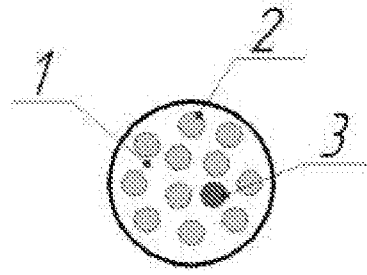
5 10. Лента, содержащая композитные армирующие нити, выполненные по п.1 или содержащая препреги, выполненные по п.5, при этом нити или препреги связаны между собой перемычками из термопластичного материала.

10 11. Установка для изготовления композитной армирующей нити, содержащая шпулярник, на который установлена, по меньшей мере, одна катушка с ровингом из армирующих волокон или армирующих и функциональных волокон, пропиточное устройство, осуществляющее пропитку ровинга термореактивным связующим, две камеры термообработки, для полного отверждение термореактивного связующего, температура в первой камере составляет 70-
15 130°C, во второй камере – 160-400°C, блок приема готовой нити, на который установлена, по меньшей мере, одна приемная катушка, приводимая в движение приводом, обеспечивающим протяжку ровинга через все элементы установки.

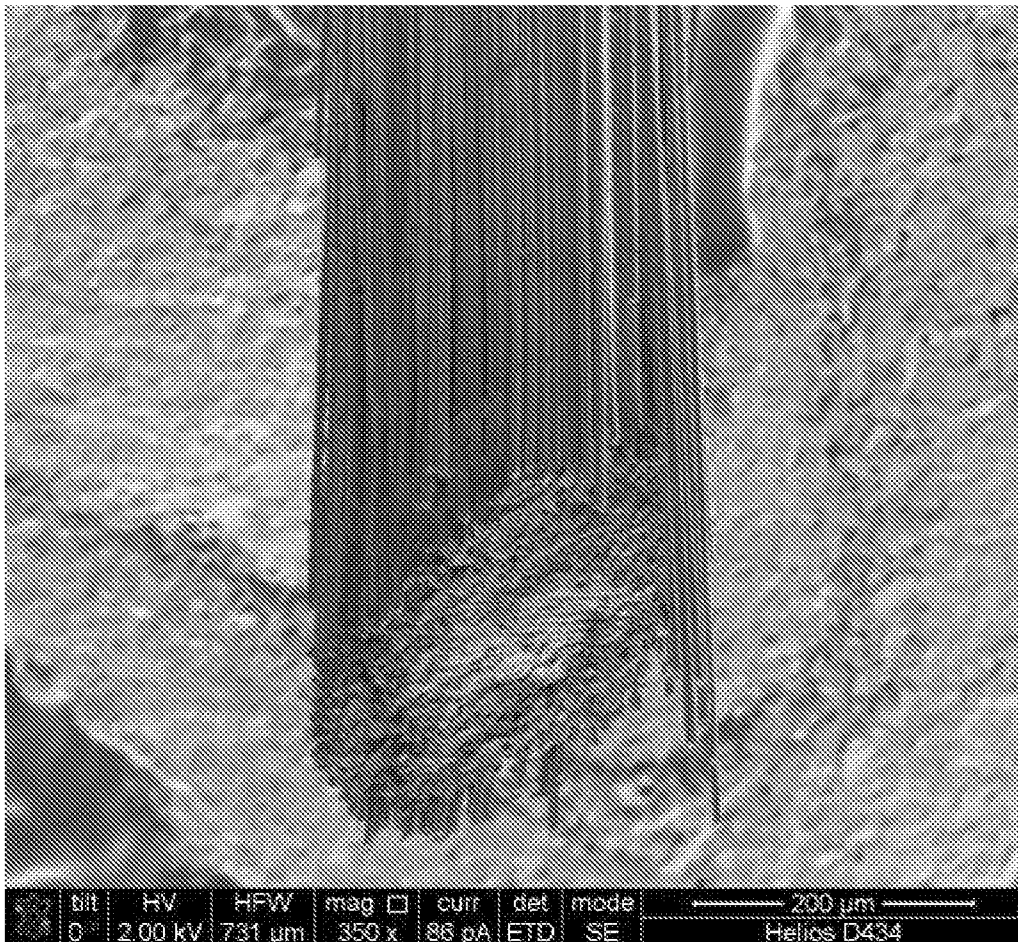
20 12. Установка для изготовления препрега, содержащая шпулярник, на который установлена, по меньшей мере, одна катушка с ровингом из армирующих волокон или армирующих и функциональных волокон, пропиточное устройство, осуществляющее пропитку ровинга термореактивным связующим, две камеры термообработки, для полного отверждение термореактивного связующего, температура в первой камере составляет 70-130°C, во второй камере – 160-400°C,
25 устройство нанесения термопластичного покрытия на пропитанный термореактивным связующим и полностью отвержденный ровинг, блок приема готового препрега, на который установлена, по меньшей мере, одна приемная катушка, приводимая в движение приводом, обеспечивающим протяжку ровинга через все элементы установки.

30 13. Установка для изготовления ленты, содержащая шпулярник, на который установлена, по меньшей мере, одна катушка с ровингом из армирующих волокон или армирующих и функциональных волокон, пропиточное устройство, осуществляющее пропитку ровинга термореактивным связующим, две камеры
35 термообработки, для полного отверждение термореактивного связующего,

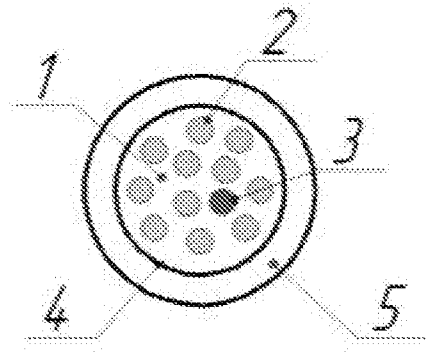
температура в первой камере составляет 70-130°C, во второй камере – 160-400°C, устройство нанесения термопластичного покрытия на пропитанный терморезактивным связующим и полностью отвержденный ровинг, устройство формирования ленты из отвержденных ровингов, связыванием их между собой
5 перемычками из термопластичного материала, блок приема готовой ленты, на который установлена, по меньшей мере, одна приемная катушка, приводимая в движение приводом, обеспечивающим протяжку ровинга через все элементы установки.



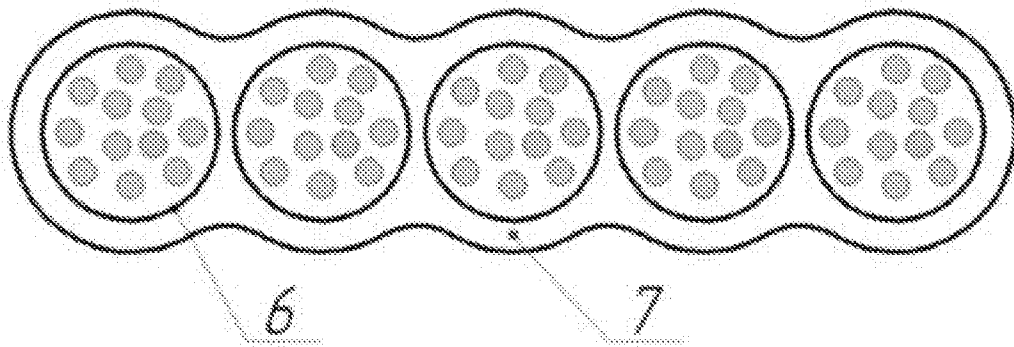
Фиг. 1



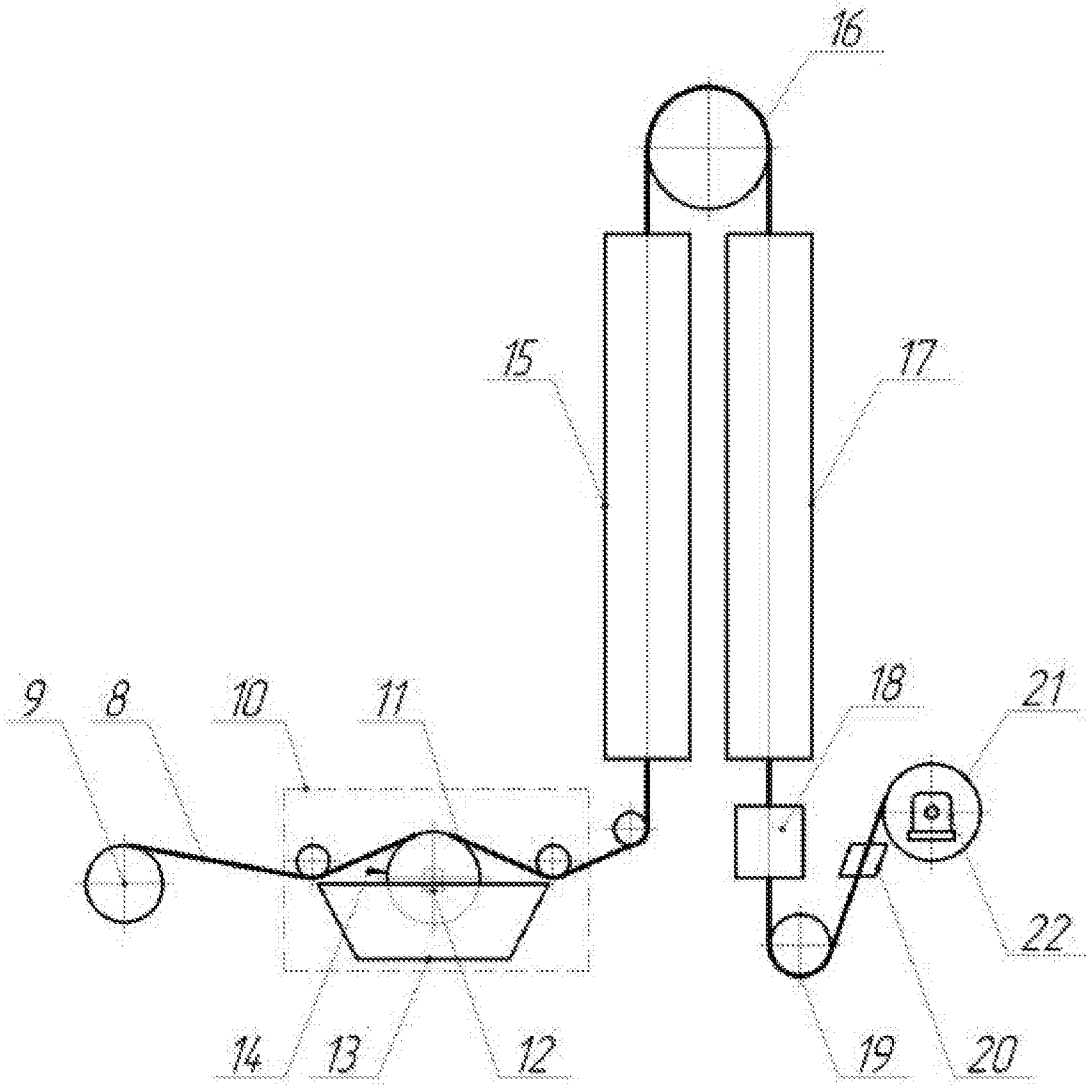
Фиг. 2



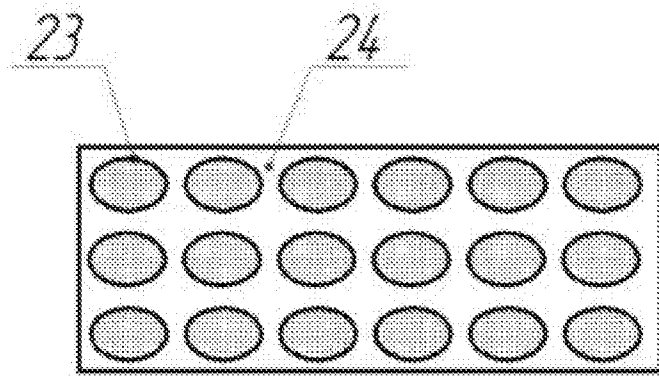
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2017/050018

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | <i>C08J 5/24 (2006.01)</i> | <i>B29D 29/00 (2006.01)</i> |
|---|---|--|-----------------------------|
| | | <i>C08J 5/06 (2006.01)</i> | <i>B32B 27/02 (2006.01)</i> |
| | | | <i>D01F 8/18 (2006.01)</i> |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | | |
| C08J 5/06, 5/24, B29D 29/00, B32B 27/02, D01F 8/18 | | | |
| 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) | | | |
| PatSearch, esp@cenet, USPTO, Google | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | Relevant to claim No. |
| A | RU 2321606 C1 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE PREDPRIYATIE "OBNINSKOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE PREDPRIYATIE "TEKHNLOGIYA") 10.04.2008 | | 1-13 |
| A | WO 2011/027160 A1 (HEXCEL COMPOSITES LIMITED et al.) 10.03.2011 | | 1-13 |
| A | US 2016/0083535 A1 (THE BOEING COMPANY) 24.03.2016 | | 1-13 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | | |
| * Special categories of cited documents: | | "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 | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | "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 | |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | | "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 | |
| "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) | | "&" document member of the same patent family | |
| "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 | | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report | |
| 18 July 2017 (18.07.2017) | | 20 July 2017 (20.07.2017) | |
| Name and mailing address of the ISA/ | | Authorized officer | |
| Facsimile No. | | Telephone No. | |

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2017/050018

| <p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ</p> <p style="text-align: center;"><i>C08J 5/24 (2006.01)</i> <i>C08J 5/06 (2006.01)</i> <i>B29D 29/00 (2006.01)</i> <i>B32B 27/02 (2006.01)</i> <i>D01F 8/18 (2006.01)</i></p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p> | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|------------|--|----------------------|---|--|------|---|---|------|---|--|------|
| <p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p style="text-align: center;">C08J 5/06, 5/24, B29D 29/00, B32B 27/02, D01F 8/18</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p style="text-align: center;">PatSearch, esp@cenet, USPTO, Google</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Категория*</th> <th style="width: 70%;">Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th style="width: 20%;">Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>RU 2321606 C1 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE PREDPRIYATIE "OBNINSKOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE PREDPRIYATIE "TEKHNOLOGIYA") 10.04.2008</td> <td style="text-align: center;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO 2011/027160 A1 (HEXCEL COMPOSITES LIMITED et al.) 10.03.2011</td> <td style="text-align: center;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 2016/0083535 A1 (THE BOEING COMPANY) 24.03.2016</td> <td style="text-align: center;">1-13</td> </tr> </tbody> </table> | | | Категория* | Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № | A | RU 2321606 C1 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE PREDPRIYATIE "OBNINSKOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE PREDPRIYATIE "TEKHNOLOGIYA") 10.04.2008 | 1-13 | A | WO 2011/027160 A1 (HEXCEL COMPOSITES LIMITED et al.) 10.03.2011 | 1-13 | A | US 2016/0083535 A1 (THE BOEING COMPANY) 24.03.2016 | 1-13 |
| Категория* | Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № | | | | | | | | | | | | |
| A | RU 2321606 C1 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE PREDPRIYATIE "OBNINSKOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE PREDPRIYATIE "TEKHNOLOGIYA") 10.04.2008 | 1-13 | | | | | | | | | | | | |
| A | WO 2011/027160 A1 (HEXCEL COMPOSITES LIMITED et al.) 10.03.2011 | 1-13 | | | | | | | | | | | | |
| A | US 2016/0083535 A1 (THE BOEING COMPANY) 24.03.2016 | 1-13 | | | | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| * | Особые категории ссылочных документов: | <p>“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p> | | | | | | | | | | | | |
| “А” | документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным | | | | | | | | | | | | | |
| “Е” | более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее | | | | | | | | | | | | | |
| “L” | документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) | | | | | | | | | | | | | |
| “O” | документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. | | | | | | | | | | | | | |
| “P” | документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета | | | | | | | | | | | | | |
| Дата действительного завершения международного поиска | | Дата отправки настоящего отчета о международном поиске | | | | | | | | | | | | |
| 18 июля 2017 (18.07.2017) | | 20 июля 2017 (20.07.2017) | | | | | | | | | | | | |
| Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37 | | Уполномоченное лицо: Gavrikova E. Телефон № 8 (495)-531-64-81 | | | | | | | | | | | | |