

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】令和4年12月2日(2022.12.2)

【国際公開番号】WO2020/109709  
 【公表番号】特表2022-509798(P2022-509798A)  
 【公表日】令和4年1月24日(2022.1.24)  
 【年通号数】公開公報(特許)2022-012  
 【出願番号】特願2021-528924(P2021-528924)  
 【国際特許分類】  
   C 0 8 J  5 / 0 4 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 【 F I 】  
   C 0 8 J  5 / 0 4

10

【手続補正書】  
 【提出日】令和4年11月24日(2022.11.24)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】特許請求の範囲  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

20

連続繊維からなる繊維状材料及び少なくとも1つの熱可塑性ポリマーマトリックスを含む予備含浸繊維状材料を製造する方法であって、

前記予備含浸繊維状材料が複数の平行な一方向性リボン又はシートとして作製されること、及び、前記方法が、N本の平行ストランド(20)の形態の前記繊維状材料の、槽(10)中での、粉体形態の前記少なくとも1つの熱可塑性ポリマーマトリックスによる、特に均一な予備含浸工程であって、前記予備含浸工程が前記槽(10)中で乾式で行われる、工程を含むことを特徴とし、

30

前記N本の平行ストランド(20)は、ストランドの移動方向に平行な $N_i$ 本のストランドからなるX個の組に分けられ、ここで、 $N_i = N$ かつ $X \leq N$ であり、Xは2から200までの範囲であり、

槽中のY個の始動部品(30)からなるX個の系列によって、平行ストランドの各組は別々に進み、ストランドの各組は、同じ数Yの始動部品(30)上を進み、ここで、Y $\geq$ 3であり、各系列の前記Y個の始動部品(30)の少なくとも1つは少なくとも部分的に前記粉体に浸漬されており、

少なくとも1つの熱可塑性ポリマーマトリックスは、

- 脂肪族、脂環式又は半芳香族ポリアミド(PA)(ポリフタルアミド(PPA)とも呼ばれる)のファミリーからのポリマー及びコポリマー、

40

- ポリウレア、特に芳香族ポリウレア、

- ポリアクリレートといったアクリル類のファミリーからのポリマー及びコポリマー、より具体的にはポリメチルメタクリレート(PMMA)又はその誘導体、

- ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)のようなポリアリールエーテルケトン(PAEK)ファミリー若しくはポリ(エーテルケトンケトン)(PEKK)のようなポリ(アリールエーテルケトンケトン)(PAEKK)又はその誘導体からのポリマー及びコポリマー、

- 芳香族ポリエーテルイミド(PEI)、

- ポリアリールスルフィド、特にポリフェニルスルフィド(PPS)、

- ポリアリールスルフィド、特にポリフェニレンスルホン(PPSU)、

50

- ポリオレフィン、特にポリプロピレン ( P P )、  
 - ポリ乳酸 ( P L A )、  
 - ポリビニルアルコール ( P V A )、  
 フッ素化ポリマー、特に、ポリビニリデンフルオリド ( P V D F )、ポリテトラフルオ  
 ロエチレン ( P T F E ) 又はポリクロロトリフルオロエチレン ( P C T F E )、  
 並びにそれらの混合物

から作られ、

前記平行ストランドは、前記槽中で、前記少なくとも部分的に浸漬されている始動部品  
 において、少なくとも各ストランドの幅に等しい間隔を空けて少なくとも互いに分離され

10

槽における各系列の前記 Y 個の始動部品 ( 3 0 ) は、ストランドの移動方向に、少なく  
 とも各ストランドの太さより大きい距離だけずらされ、

前記繊維状材料中の、前記少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーマトリックスの量は、前  
 記 N 本のストランドの粉体中での滞留時間を制御することによって制御され、

粉体中での滞留時間は、前記ストランドの各々で同じであり、

前記 N 本のストランドは、任意選択で、粉体の外で合流する、方法。

【請求項 2】

前記槽が流動床 ( 1 1 ) を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

流動床中の各系列の各始動部品  $Y_m$  が、槽の底部から同じ高さに位置することを特徴と  
 する、請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

流動床中の各系列の Y 個の始動部品が、それぞれ互いに等距離であることを特徴とする  
 、請求項 2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 Y 個の始動部品が、凸状、凹状又は円筒状の形状の、特に円筒状の形状の圧縮ロー  
 ーであることを特徴とする、請求項 2 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

X 個の各組の各ストランドは、前記流動床に貫入し、少なくとも部分的に粉体中に浸漬  
 されている各系列の前記 Y 個の始動部品の少なくとも 1 つの上を進み、ストランドと前記  
 始動部品  $Y_m$  の垂線との間に形成される角度  $\theta_2$  は、 $0^\circ$  から  $89^\circ$  まで、好ましくは  $5^\circ$   
 $^\circ$  から  $85^\circ$  まで、好ましくは  $5^\circ$  から  $45^\circ$  まで、好ましくは  $5^\circ$  から  $30^\circ$  までの範  
 囲であることを特徴とする、請求項 2 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

少なくとも部分的に前記粉体中に浸漬されている各系列の前記 Y 個の始動部品の前記少  
 なくとも 1 つの上を進んだ後、X 個の各組の各ストランドは、ストランドと前記始動部品  
 $Y_m$  の垂線との間に形成される  $0^\circ$  から  $89^\circ$  まで、好ましくは  $5^\circ$  から  $85^\circ$  まで、好  
 ましくは  $5^\circ$  から  $45^\circ$  まで、好ましくは  $5^\circ$  から  $30^\circ$  までの範囲の角度  $\theta_2$  で前記  
 流動床から浮上することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

粉体中での滞留時間が、 $0.01$  秒から  $10$  秒まで、好ましくは  $0.1$  秒から  $5$  秒まで  
 、特に  $0.1$  秒から  $3$  秒までの範囲であることを特徴とする、請求項 2 から 7 のいずれか  
 一項に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記予備含浸工程は、前記流動床を含む槽に進入してから槽から出るまでの間、 $N_i$  本  
 の各平行ストランドを拡張させて行われることを特徴とする、請求項 2 から 8 のいずれか  
 一項に記載の方法。

【請求項 10】

$N_i$  本の各平行ストランドの前記拡張は、少なくとも 1 つの始動部品  $Y_m$  ( 3 0 ) で、  
 特に、少なくとも部分的に前記粉体中に浸漬されている各系列の前記少なくとも 1 つの前

50

記 Y 個の始動部品の位置で、少なくとも行われることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

各系列の始動部品 Y は同一であることを特徴とする、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

各系列で  $m = 3$  であり、各系列の第 1 の始動部品  $Y_1 (3 1)$  は、槽 (1 0) に進入した後の前記流動床の上方に位置し、各系列の最後の始動部品  $Y_3 (3 3)$  は、槽 (1 0) から出る前の前記流動床の上方に位置し、前記少なくとも部分的に浸漬されている部品 (3 2) は、第 1 の始動部品  $Y_1 (3 1)$  と前記各系列の最後の始動部品  $Y_3 (3 3)$  の間に位置することを特徴とする、請求項 2 から 1 1 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 1 3】

前記部品 (3 2) は、前記流動床 (1 1) 中に完全に浸漬されていることを特徴とする、請求項 2 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記予備含浸繊維状材料中の繊維のレベルは、45 から 65 体積%、好ましくは 50 から 60 体積%、特に 54 から 60 体積%であることを特徴とする、請求項 2 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

単一の熱可塑性ポリマーマトリックスが使用され、熱可塑性ポリマー粉体が流動化可能であることを特徴とする、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 1 6】

予備含浸後に、熱可塑性マトリックスを加熱して、前記熱可塑性ポリマーを溶融させるか又は溶融状態に維持させる工程を少なくとも 1 つ更に含むことを特徴とし、

少なくとも 1 つの加熱工程は、少なくとも 1 つの熱伝導性又は非熱伝導性の始動部品 (E)、及び加熱カレンダーを除く少なくとも 1 つの加熱システムによって行われ、

1 本の前記ストランド又は複数本のストランドが前記少なくとも 1 つの始動部品 (E) の表面の一部又は表面全体と接触し、加熱システムにおける前記少なくとも 1 つの始動部品 (E) の表面の上を部分的に又は全面的に進む、請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 1 7】

前記含浸繊維状材料の前記ストランド又は前記平行ストランドを成形する工程であって、少なくとも 1 つの加熱カレンダーを用い、単一の一方向性リボン、又は複数の平行な一方向性リボン若しくはシートの形態にカレンダー加工することによる工程を追加で含み、後者の場合、前記加熱カレンダーは、前記リボンの数、並びに閉ループ制御システムによって調節される前記カレンダーのローラ間の圧力及び/又は間隔に応じ、複数のカレンダー加工溝、好ましくは最多で 300 のカレンダー加工溝を含むことを特徴とする、請求項 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

カレンダー加工工程は、繊維ストランドの通過方向に対して並列及び/又は直列に備えられた複数の加熱カレンダーを用いて行われることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の方法。 40

【請求項 1 9】

前記加熱カレンダーは、一体型の誘導又はマイクロ波加熱システム、好ましくはマイクロ波加熱システムを含み、前記熱可塑性ポリマー又は熱可塑性ポリマー混合物中の炭素充填材の存在と組み合わせられることを特徴とする、請求項 1 7 又は 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記加熱カレンダーは、各カレンダーの前及び/又は後に位置する相補的な急速加熱装置、特に前記ポリマー若しくは前記ポリマー混合物の炭素系充填剤の存在と組み合わせられたマイクロ波若しくは誘導加熱装置、又は赤外線 IR 若しくはレーザー加熱装置、又は火炎若しくは高温ガスといった別の熱源との直接接触と組み合わせられることを特徴とする、請求項 50

17 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記含浸工程は、含浸の後の単一の前記ストランド又は複数の前記平行ストランドを粉体によって被覆する工程で補われ、前記被覆する工程は、前記カレンダー加工工程の前に、流動床中の粉体形態の前記ポリマーと同一であっても又は異なってもよい熔融熱可塑性ポリマーによって行われ、前記熔融ポリマーは、好ましくは流動床中の粉体形態の前記ポリマーと同じ性質であり、好ましくは、前記被覆は、前記単一のストランド又は前記複数の平行ストランドに対するクロスヘッドダイ押出によって達成されることを特徴とする、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記熱可塑性ポリマーが、炭素系充填剤、特にカーボンブラック又は炭素ナノフィラー、好ましくは炭素系ナノフィラーから選択される炭素系充填剤、特にグラフェン及び/若しくはカーボンナノチューブ及び/若しくはカーボンナノフィブリル又はそれらの混合物を更に含むことを特徴とする、請求項 1 から 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記熱可塑性ポリマーが、添加剤として、液晶ポリマー若しくは環化ポリ(ブチレンテレフタレート)又はこれらを含むブレンドを更に含むことを特徴とする、請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーは、ポリアリールエーテルケトン(PAEK)、特にポリエーテルエーテルケトン(PEEK);ポリアリールエーテルケトンケトン(PAEKK)、特にポリエーテルケトンケトン(PEKK);芳香族ポリエーテルイミド(PEI)、ポリアリールスルホン、特にポリフェニレンスルホン(PPSU);ポリアリールスルフィド、特にポリフェニレンスルフィド(PPS);ポリアミド(PA)、特に、任意選択で尿素単位によって変性された、半芳香族ポリアミド;PEBA、ポリアクリレート、特にポリメチルメタクリレート(PMMA);ポリオレフィン、特にポリプロピレン、ポリ乳酸(PLA)、ポリビニルアルコール(PVA)、及びフッ素化ポリマー、特にポリビニリデンフルオライド(PVDF)又はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)又はポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE);並びにそれらの混合物、特にPEKKとPEIの混合物、好ましくは90:10重量%から60:40重量%、特に90:10重量%から70:30重量%のPEKKとPEIの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーは、ガラス転移温度が  $T_g = 80$  であるポリマー、又は融点が  $T_m = 150$  である半結晶性ポリマーであることを特徴とする、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記繊維状材料が、炭素、ガラス、炭化ケイ素、玄武岩及びシリカ繊維、天然繊維、特に亜麻若しくは麻、リグニン、竹、サイザル、絹、又はセルロース、特にビスコース、又は前記ポリマー若しくはポリマー混合物が非晶質である場合は前記ポリマー若しくはポリマー混合物のガラス転移温度  $T_g$  より高い  $T_g$  を有し、又は前記ポリマー若しくはポリマー混合物が半結晶性である場合は前記ポリマー若しくはポリマー混合物の  $T_m$  より高い  $T_g$  を有する非晶質熱可塑性繊維、又は前記ポリマー若しくはポリマー混合物が非晶質である場合は前記ポリマー若しくはポリマー混合物の  $T_g$  より高い融点  $T_m$  を有し、又は前記ポリマー若しくはポリマー混合物が半結晶性である場合は前記ポリマー若しくはポリマー混合物の  $T_m$  より高い融点  $T_m$  を有する半結晶性熱可塑性繊維、又は前記繊維の 2 つ以上の混合物、好ましくは、炭素、ガラス又は炭化ケイ素繊維の混合物、特に炭素繊維から選択される連続繊維を含むことを特徴とする、請求項 1 から 25 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50