

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504502  
(P2004-504502A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
D04H 1/74

F I  
D O 4 H 1/74

テーマコード (参考)  
4 L O 4 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

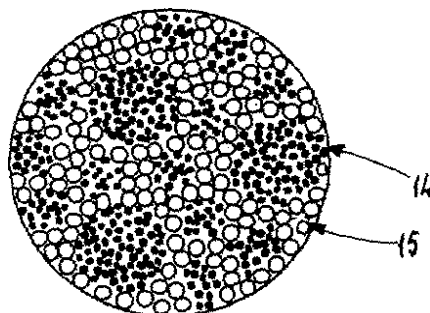
<p>(21) 出願番号 特願2002-511956 (P2002-511956)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成13年7月9日 (2001.7.9)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成15年1月10日 (2003.1.10)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/FR2001/002208</p> <p>(87) 国際公開番号 W02002/006036</p> <p>(87) 国際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)</p> <p>(31) 優先権主張番号 00/09257</p> <p>(32) 優先日 平成12年7月13日 (2000.7.13)</p> <p>(33) 優先権主張国 フランス (FR)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US</p>	<p>(71) 出願人 500224771 ソシエテ アノニム シャープ フランス国 88520 バンドラ ヴェリス, ラ クロワ オー ミネ (番地 なし)</p> <p>(74) 代理人 100066452 弁理士 八木田 茂</p> <p>(74) 代理人 100064388 弁理士 浜野 孝雄</p> <p>(74) 代理人 100067965 弁理士 森田 哲二</p> <p>(72) 発明者 グーヴェル, ジャン フランス国 エフー01440 ヴイリア , シュマン ド シャンパニュ 1072</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材から作られた一方向性シート

(57) 【要約】

本発明は、伸長破壊及び長手の熱可塑性マトリクス繊維 (15) によって得られた長手の補強ステーブル繊維 (14) の混合銀の密接混合物を成すウェブに関連するもので、それら異なる繊維は、混合物において並行である。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複合材から作られた一方向性シートにおいて、クラッキングによって得られた伸長不連続補強繊維(14)と、伸長熱可塑性マトリクス繊維(15)から成る混合テープの密接混合物により構成され、それら種々の繊維が混合物において並行配置することを特徴とする一方向性シート。

## 【請求項 2】

補強繊維の平均長さが約 80 mm で、その平均の長さに対して 35 % か、それ以下の長さの末広部分を有することを特徴とする請求項 1 に記載の一方向性シート。

## 【請求項 3】

最終的な混合物である補強繊維のトレース T の数が、300 個以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の一方向性シート。

## 【請求項 4】

シートの構成補強繊維が、以下の材料の族、すなわち：

PAN、ピッチまたは、標準的なレーヨン先駆物質から成る炭素： $190 \text{ GPa} < E < 700 \text{ GPa}$  (E は引張り係数)；

E、R、S または D タイプのガラス

標準的なパラアラミド： $60 \text{ GPa} < E < 140 \text{ GPa}$  (E は引張り係数)；

標準的な AS-H-M タイプのポリベンゾイミダール (PBO)： $E > 190 \text{ GPa}$  (E は引張り係数) の中の少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の一方向性シート。

## 【請求項 5】

シートの構成マトリクス繊維が、以下の熱安定材料の族、すなわち：ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリエチレンイミド (PEI)、ポリエチレンスルホン (PES)、ポリエチレンエテルケトン (PEEK)、及びポリエチレンケトン (PEK) の中の少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の一方向性シート。

## 【請求項 6】

シートの構成マトリクス繊維は、以下の標準的な熱可塑性物質、すなわち：

ポリエチレンテレフタル酸塩 (PET)、ポリアミド (PA)、ポリプロピレン (PP)、ポリカーボネート (PC)、ポリブタジエンテレフタル酸塩 (PBT)、及びポリエチレン (PE) の中の少なくとも一つ選択されることを特徴とする請求項

1 ~ 4 のいずれか一項に記載の一方向性シート。

## 【請求項 7】

チョッピングまたはクラッキングされたマトリクス繊維の平均長さが、40 ~ 180 mm の間であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の一方向性シート。

## 【請求項 8】

長手方向に形成され、強化繊維にほぼ対して垂直な方向に配置され、例えばシート上でジグザグに置かれた、混合テープに一致する合成物のテープまたは編糸から成ることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の一方向性シート。

## 【請求項 9】

熱分解オペレーションを受けた補強繊維のテープと、クラッキングまたはチョッピングオペレーションを受けた熱可塑性マトリクス繊維のテープを製造する段階と；

繊維を並行配置にして、同時に繊維を混合するため、種々の並行テープを引いて、それらテープを針のシステム (7 ~ 10) に通すことによつて、 $n_1$  補強繊維テープと  $n'_1$  マトリクス繊維テープによる二つの構成材料のテープの密接混合物を製造する段階と；

前のオペレーションにより各回で生じる複数の構成材料のテープを使用して、この同じオペレーションを連続して実行する段階と；

前のオペレーション中に得られたマトリクス繊維と補強繊維の密接混合物から成る、並行テープの組立体を、熱可塑性マトリクスの構成材料の融点よりも数十 以上高い温度に、

10

20

30

40

50

熱せられたチャンバに入れる段階と；

重合体の凝固温度を下げるため、シートの温度を下げ、固体熱可塑性重合体マトリクスに埋め込まれた、互いに平行な補強繊維から成る予備的形成体を形成するため、冷却ロールの間にシートを通して、シート上に圧力を加える段階と；

を含むことを特徴とする請求項 1～8 にいずれか一項に記載の複合材から作られた一方向性シートを製造するプロセス。

【請求項 10】

シートを加熱したチャンバに案内する前に、例えば補強繊維の方向に対して垂直な方向にジグザグを形成するように、長手方向に形成した混合テープに一致した合成物による編系またはテープを、連続してシートに置くこと、を含むことを特徴とする請求項 9 に記載のプロセス

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、複合材から作られた一方向性シートに関する。

【0002】

(背景技術)

そのようなシートは、複雑な形状の、特に引き伸ばされる領域を有した、工業用の部分を製造することを目的とし、航空分野または自動車分野のような、様々な分野に使用することができる。

20

【0003】

複合材は、製造には高価であり、一端敵に非常に高度な応用のために取って置かれている。複合製品は、たいてい織物、編成物の形をしている。コストを抑えるため、フィラメントの一方向性シートを使用することは既に明らかである。

【0004】

(発明の開示)

本質的に既知の方法で、フィラメントは、その重ね合わせを制限しており、互いに並置され且つ並行に保持される。

【0005】

そしてそれらは、硬化シートを得るため、カレンダーリングによって行われる熱可塑性パウダーコーティングオペレーションを受け、それらを滑らかなロールに通す。また並行フィラメントを、過剰な重合体を搾り出す前に、融解した重合体の水槽を通すことが可能である。

30

【0006】

(発明を実施するための最良の形態)

そのようなシートの欠点は、その高い製造コストのほかに、フィラメントの連続アレイを、複雑形状の部分の製造、特に圧伸される部分の製造に含まれる変形に不適切な、長手方向に備えることである。

【0007】

また欧州特許明細書 E P 0 4 6 6 6 1 8 から、織物、編物、編成物、または一方向性シートから種々の予備的形成品を得ることを目的に、不連続カーボン繊維と熱可塑性マトリクス繊維とを混合することによって得られる、ハイブリッド編系を製造することが知られている。

40

【0008】

そのような一方向性シートは、従って円形断面の編系から製造され、それらは縦系に整えて、重合体の編系を使用し、共に横に結ばなければならない。この重合体の編系は、編系を含んだ融解可能な小部分から構成されたものと、同じ種類でなければならぬ。縦系を構成する編系の空間は、マトリクスが融解した後、繊維を伸ばすのに充分で、裂け目を防止しなくてはならない。このシートは、編系のアレイを開けなければならぬので、壊れやすく且つ簡単には取り扱えない。それにより、統合部分の次の製品のための予備的形成品

50

の切断には、不適切である。更に、編糸、すなわち一方向性シートの作成は、高価で且つ裂けやすく、経済的に不適切な製品が、産業の様々な部門で無理に使われている。

【0009】

本発明の目的は、複合材から作られた一方向性シートを提供することであり、そのシートは、少なくとも一つのタイプの補強繊維から成り、経済的で、圧伸される個所を具備することが可能な、複合部分を製造するもので、工程及び製造時間を非常に短くできる。

【0010】

この目的のため、本発明に関する一方向性シートは、クラッキング ( c r a c k i n g ) によって得られる長い不連続補強繊維と、長い熱可塑性マトリクス繊維から成る混合テープの完全な混合物から成り、それら種々の繊維は、混合物内で並行である。

10

【0011】

連続繊維熱分解の技術は、炭素繊維、ガラス繊維またはパラアラミド繊維のような、高率且つ高強度の繊維のために、長さが可変な不連続繊維から成るテープを得る可能性をもたらす。また、熱可塑性重合体繊維は、同じ加工をされるか、長さを変えることが可能な機械的な切り取りによって得られ、通常手段のカーディング、コーミング、及び引き伸ばしによって加工され得る。

【0012】

このシートの一つの特徴によると、補強繊維の平均の長さが約80mmで、その平均の長さに関して35%か、それ以下の長さの部分は末広がり ( d i v e r g e n c e ) である。

20

【0013】

熱可塑性繊維の長さに関連して、40~180mmの間の範囲内で変化する。

【0014】

本発明の別の特徴によると、補強繊維のトレースの数は、最終最大で300個以上である。これによって素晴らしい密接を、可能な最短時間間隔で既に強化されたシートを得るため、得ることが可能になる。

【0015】

このシートの一つの特徴によると、シートの構成補強繊維が、以下の材料の族の少なくとも一つから選択され、それらは：

PAN、ピッチまたは、標準的なレーヨン先駆物質から成る炭素： $190 \text{ GPa} < E < 700 \text{ GPa}$  (Eは引張り係数)；

30

E、R、SまたはDタイプのガラス

標準的なパラアラミド： $60 \text{ GPa} < E < 140 \text{ GPa}$  (Eは引張り係数)；

標準的なAS-H-Mタイプのポリベンゾイミダール ( P B O )： $E > 190 \text{ GPa}$  (Eは引張り係数)である。

【0016】

一つの選択肢によると、シートの構成マトリクス繊維は、以下の熱安定材料の族、すなわち：

ポリフェニレンスルフィド ( P P S )、ポリエテルイミド ( P E I )、ポリエテルスルホン ( P E S )、ポリエテルエテルケトン ( P E E K )、及びポリエテルケトン ( P E K ) 40  
の中の少なくとも一つから選択される。

【0017】

別の選択肢によると、シートの構成マトリクス繊維は、以下の標準的な熱可塑性物質、すなわち：

ポリエテルテレフル酸塩 ( P E T )、ポリアミド ( P A )、ポリプロピレン ( P P )、ポリカーボネート ( P C )、ポリブタジエンテレフタル酸塩 ( P B T )、及びポリエチレン ( P E ) の中の少なくとも一つから選択される。

【0018】

シートを密着を最適化するため、長手方向に形成し、補強繊維に対してほぼ垂直で、例えばシート上にジグザグの形で置かれた、混合テープと一致する編糸またはテープを備える

50

。

## 【0019】

シートを製造するプロセスは：

熱分解オペレーションを受けた補強繊維のテープと、クラッキングまたはチョッピングオペレーションを受けた熱可塑性マトリクス繊維のテープを製造する段階と；

繊維を並行配置にして、同時に繊維を混合するため、種々の並行テープを引いて、それらテープを針のシステム（7～10）に通すことによつ、 $n_1$  補強繊維テープと  $n'_1$  マトリクス繊維テープによる二つの構成材料のテープの密接混合物を製造する段階と；

前のオペレーションにより各回で生じる複数の構成材料のテープを使用して、この同じオペレーションを連続して実行する段階と；

前のオペレーション中に得られたマトリクス繊維と補強繊維の密接混合物から成る、並行テープの組立体を、熱可塑性マトリクスの構成材料の融点よりも数十以上高い温度に、熱せられたチャンバに入れる段階と；

重合体の凝固温度を下げるため、シートの温度を下げ、固体熱可塑性重合体マトリクスに埋め込まれた、互いに平行な補強繊維から成る予備的形成体を形成するため、冷却ロールの間にシートを通して、シート上に圧力を加える段階と；

を含む。

## 【0020】

有利には、シートを加熱したチャンバに案内する前に、このプロセスは、例えば補強繊維の方向に対して垂直な方向にジグザグを形成するように、長手方向に形成した混合テープに一致した合成物による編糸またはテープを、連続してシートに置くことを含む。

## 【0021】

どの場合でも、以下の記載を助けとし、本発明を制限しない一例として、このシートを得る装置の一実施形態を、繊維状の主要部の図と共に示した、概略的な添付図面を参照すると、本発明を明確に理解されるであろう。

## 【0022】

実際に、補強繊維テープ及びマトリクス繊維テープは、補強繊維の場合に、繊維クラッキング及び混合オペレーションによつて、マトリクスファイバーの場合に、クラッキングオペレーションまたはチョッピングオペレーションによつて、得られる。

## 【0023】

種々の補強繊維テープ及び熱可塑性マトリクス繊維テープは、テーブル4の下に配置され、個々にポット2、3に置かれる。ポットを出たテープは、テーブルに作られた開口部5を通過し、種々のポット用の開口部5は互いに横方向にずれていて、幾つかのポットは、互いに長手方向にずれている。各テープは、テーブル4を通過した後、モーター駆動ローラー6を通過し、そしてテーブルに対して長手方向に運ばれ、全てのテープは、互いに並行である。種々のテープは、二つの駆動ロール7の間を、引き伸ばしヘッド8に入る前に通る。この引き伸ばしヘッド8は、正方形の変位移動を行い、すなわち前方移動される、二つの向かい合った櫛9を備え、櫛の歯がテープを掛けて、前記と同じ方向に変位され、続いて再びテープを貫通する前に、テープから幾分か離れた後方位置に、櫛を引き込み且つ戻す。引き伸ばしヘッド8の下流に、前進ロール10が配置され、それは駆動ロール7よりも、早く回転し、櫛9の移動動作よりも速い動作を伝達する。構成材料の組合せのためには、繊維を互いに並行に配置させ、補強繊維とマトリクス繊維とを混合させる。混合テープ12は、収集ポット13に集められる。続いて、このタイプの幾つかの混合オペレーションによつて、各混合オペレーションに関して、第一のオペレーションに続いて、直前の混合オペレーションから得られた一連の混合テープを受け取る。

## 【0024】

従つて、

もし第一機械が、 $n_1$  補強繊維テープと  $n'_1$  マトリクステープを混合し、

第二機械が、機械No. 1から出る  $n_2$  複数の構成材料のテープを混合し、

第三機械が、機械No. 2から出る  $n_3$  複数の構成材料のテープを混合し、

10

20

30

40

50

機械 No. m - 1 から出る n m 複数の構成材料テープを混合する機械 m - y h 機械まで続ける。

【 0 0 2 5 】

もし製品が、：

条件：

もし  $n_1 < n'$  なら、 $n = n_1$

もし  $n'_1 < n_1$  なら、 $n = n'_1$ 、

で、

$n \times n_2 \times n_3 \dots n_m > 300 = T$

( T : トレースの数 )

であれば、

この混合は有効であると考えられる。

【 0 0 2 6 】

密接混合は、可能な最短時間の間隔で、既に強化されたシートを得るため本質的な条件である。

【 0 0 2 7 】

図 4 及び図 5 は、個々に混合した後、すなわち上記に記載したオペレーション後、そして熱可塑性マトリクス繊維の遊離後における、繊維の塊の二つの横断面図を示している。それらの図面、特に図 4 では、補強繊維が参照符号 1 4 によって示されており、マトリクス繊維が参照符号 1 5 によって示されている。図 5 において、マトリクス繊維は、それらが融解しているのもはや描かれていない。

【 0 0 2 8 】

補強繊維とマトリクス繊維を好ましく配置することにより、非常に短時間で既に強化されたシートを得ることを可能にする。

【 0 0 2 9 】

正確には、浸漬時間はダーシーの法則によって与えられる。

$t_1 = x^2 (1 - v_f) / k (P_e - P_x)$

t 1 : 浸漬時間 ( 秒 )

: 重合体融解の粘性係数 ( P a . s )

x : マトリクス繊維の間の平均距離 ( m )

v f : マトリクスの十進法の値 ( d e c i m a l v o l u m e f r a c t i o n )

k : 繊維状の二元混合物 ( m<sup>2</sup> ) の浸透率

P e : 予備的形成品に加わる外部圧力 ( P a )

P c : 毛管圧 ( P a )

【 0 0 3 0 】

我々は、マトリクス繊維の平均距離と比べて、浸漬時間 t i の非常に強い依存状態を示すことができる。

【 0 0 3 1 】

この距離 x は、逆にトレース T の数で変わるが、圧縮不可能な最小値に達する。

【 0 0 3 2 】

図 3 は一方向性のシートを連続的に予め強化する機械を示している。この機械は、図 1 及び図 2 に示されている機械と同じ全体的な構造を有しており、同じ要素は前記と同じ参照符号によって示されている。この機械において、全てのポート 2、3 は、前記の混合オペレーションから得られて混合テープを含んでいる。二つのステンレス鋼駆動ロールの間を通った後、シートは重合体の融点よりも高い温度に加熱されたチャンバ 1 6 を貫通し、この温度上昇は約 6 0 °C であり得る。繊維の質量において、確実に最大エネルギー吸収するため、シーティングは適度な波長の赤外線によって造られ得る。加熱チャンバ 1 6 は、シールされ且つ反射的である。有孔ステンレス鋼コンベアー 1 7 は、重合体加熱 / 融解オペレーション中に、繊維シートを支える。シートの進行速度は、供給テーブル上のシートの進行速度と一致する。

10

20

30

40

50

## 【0033】

二組のカレンダーリングロール18は、チャンバ16の下流に配置されており、シートを加圧し、温度を重合体の凝固点の下に下げる。それらの金属ロール18は、それらの底部において、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングされており、それらの頂部において、シリコンラバーまたはフッ素処理ラバーを取り付けられている。様々なロールが、例えば流量に関して調整できるような、水循環システムによって冷却される。ロールによって予備的形成品に加えられる圧力は、10 bar (1 bar = 101300 Pa) よりも大きくなくてはならない。

## 【0034】

シートの厚さは0.5 mmか、それ以下であれば、既に強化されたシートは、そして受容装置19上に巻き取られ、または例えば0.5 mmよりも大きな厚さの場合、長さ2 mのパネルにカットされる。 10

## 【0035】

ゆえに得られるシートは、固体の熱可塑性重合体マトリクスに埋め込まれた、互いに平行な補強繊維から成る。

## 【0036】

そして製造者の家屋において、熱形成オペレーションを行うことを目的に、ブランクを直ぐにカットすることが可能である。繊維の向きは、応力の方向に関して、幾つかのカットブランクを重ねることによって、選択され得る。完成した製品は以下のように、 20

一方向性シートのブランクをカットすること；

赤外線によって加熱すること；

冷えた母型に詰めること；

打ち抜くこと；

取り外すこと；

によって得られる。

## 【0037】

補強繊維の不連続性は、繊維のアレイを壊すことなく、例えば一分間～三分間の短い製造サイクルで、圧伸される部分を得ることを可能にする自由度を生じさせる。

## 【0038】

図示の例として本発明による複合材の一方向性シートは、以下の通りである。 30

複合材：

平均長さ80 mmで、強度190～700 GPaの、クラックカーボン繊維69%、

平均長さ80 mmのチョップナイロン12ポリアミド繊維31%；

第一混合機械：

二十三個のカーボンテープ、

六個のポリアミドテープ；

第二混合機械：

十二個のカーボン+ポリアミド混合テープ；

第三混合及び強化機械

三十個のカーボン+ポリアミド混合テープ； 40

最適な混合条件：

$n = n_1 = 6$        $n_1 < n_2$        $n_2 = 23$  で

$T = 6 \times 12 \times 30 = 2,160 > 300$ ；

プレ強化後及び前の一方向性シートの単位領域当たりの質量：

幅：0.6 m

テープの単位長さ当たりの質量：14 g/m

単位領域当たりの質量：

$14 \times 30 / 0.6 = 700$  g/m<sup>2</sup>；

強化後の厚さ：

複合材の密度： 50

$$0.44 \times 1.01 + 0.56 \times 1.78 = 1.45 \text{ g / cm}^3$$

[ 欠 落 文 ]

$$700 / 1.45 \times 104 = 0.045 \text{ cm} :$$

加熱温度 :

ポリアミドの融点 : 78

オープンの温度 :  $178 + 60 = 238$

【 0 0 3 9 】

上記から明らかのように、本発明は、構造的にシンプル且つ安価で、加工処理が迅速で、多くの産業装置に使用することができる、複合材の一方向性シートを提供することによって、現在の技術を大きく改善する。

【 0 0 4 0 】

言うまでもなく、本発明は、一例として上記に記載された、このシートの位置実施形態にだけ、限定されるものではなく、それどころが、その全ての変形例も含んでいる。ゆえに特に、補強繊維は、本発明の範囲内で幾つか別のタイプでありえる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 混合機械の側面図。

【 図 2 】 部分的な頂部の図。

【 図 3 】 シートのプレ強化機械の側面図。

【 図 4 】 このシートの製造及びプレ強化の間に、シートの構成繊維を混合した一つの状態。

【 図 5 】 このシートの製造及びプレ強化の間に、シートの構成繊維を混合した他の状態。

## 【国際公開パンフレット】

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 janvier 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/06036 A1

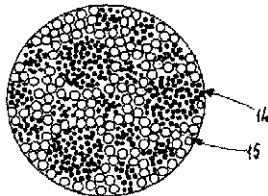
- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B29C 70/58, B29B 15/10, B29C 70/20, B29H 1/48, D02G 3/04, B30, D04H 3/04
- (52) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/02208
- (74) Mandataire : CABINET GERMAIN ET MAUREAU; Boite postale 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).
- (22) Date de dépôt international : 9 juillet 2001 (09.07.2001)
- (81) États désignés (national) : JP, US.
- (25) Langue de dépôt : français
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR).
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 06/09257 15 juillet 2000 (15.07.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SA SCHAPPE (FR/FR); La Croix aux Mines, F-88520 Bau de Laveline (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUEVEL.
- Publiée : avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro on-line de la Gazette du PCT

(54) Title: UNIDIRECTIONAL WEB MADE OF COMPOSITE MATERIAL.

(54) Titre : NAPPE UNIDIRECTIONNELLE EN MATERIAU COMPOSITE

(57) Abstract: The invention concerns a web comprising an inhomogeneous mixture of mixed slivers of long reinforcing staple fibres (14) obtained by stretch breaking and long thermoplastic matrix fibres (15), these different fibres being parallel in the mixture.

(57) Abrégé : Cette nappe comprend un mélange intime de rubans mélangés de fibres longues de renfort (14) discontinues obtenues par craquage et de fibres longues de matrice thermoplastique (15), ces différentes fibres étant parallèles dans le mélange.



WO 02/06036 A1

## I

## NAPPE UNIDIRECTIONNELLE EN MATERIAU COMPOSITE

La présente invention a pour objet une nappe unidirectionnelle en matériau composite.

5 Une telle nappe est destinée à réaliser des pièces industrielles de forme complexe, comportant notamment des zones embouties, et pouvant être utilisée dans différents domaines, tels que le domaine de l'aéronautique ou le domaine de l'automobile.

10 Les matériaux composites sont d'un prix de revient élevé et sont généralement réservés à des applications très techniques. Les produits composites se présentant souvent sous forme de tissus, de tresses ou de tricots. Afin de limiter le coût, il a déjà été imaginé d'utiliser des nappes unidirectionnelles de filaments.

15 De façon connue en soi, les filaments sont juxtaposés et maintenus parallèles en limitant leur superposition.

Il est procédé à un poudrage thermoplastique, suivi d'un calandrage par passage dans des cylindres lisses pour obtenir une nappe rigidifiée. Suivant une alternative, il est possible de faire passer les filaments parallèles dans un bain de polymère fondu, avant d'exprimer l'excès de polymère.

20 L'inconvénient d'une telle nappe, outre son prix de revient élevé, est de fournir un réseau continu de filaments dans le sens longitudinal, qui se prête mal à des déformations visant à la réalisation de pièces de forme complexe, et notamment d'emboutis profonds.

25 Il est également connu par le document EP 0 466 618 de réaliser des fils hybrides obtenus en mélangeant des fibres discontinues de carbone et des fibres matrices thermoplastique, en vue de l'obtention de préformes diverses à partir de tissus, de tresses, de tricots ou de nappes unidirectionnelles.

30 De telles nappes unidirectionnelles sont donc réalisées à partir de fils de section circulaire, qui doivent être ourdis, puis liés transversalement à partir d'un fil polymère. Ce fil polymère doit être de même nature que celui qui constitue la fraction fusible contenue dans le fil. Le pas des fils constituant la chaîne doit être suffisant pour permettre un étalement des fibres après la fusion de la matrice, tout en évitant les vides interstitiels. Cette nappe, du fait que le réseau de fils doit être ouvert est

peu maniable et fragile. Elle se prête peu à la découpe de préformes pour la réalisation ultérieure de pièces consolidées. En outre, la fabrication du fil, puis de la nappe unidirectionnelle, sont coûteux et rendent le produit mal adapté aux contraintes économiques pour différentes branches de l'industrie.

Le but de l'invention est de fournir une nappe unidirectionnelle en matériau composite comportant au moins un type de fibres de renfort, obtenue de façon économique, et destinée à la fabrication de pièces complexes avec éventuellement des emboutis profonds, tout en permettant un temps de mise en oeuvre et de réalisation très court.

A cet effet, la nappe unidirectionnelle qu'elle concerne, comprend un mélange intime de rubans mélangés de fibres longues de renfort discontinues obtenues par craquage et de fibres longues de matrice thermoplastique, ces différentes fibres étant parallèles dans le mélange.

La technologie du craquage des fibres continues offre la possibilité d'obtenir des rubans de fibres discontinues, de longueurs variables, pour les fibres à haut module et haute résistance, telles qu'en carbone, verre ou para-aramide. De la même manière, les fibres polymériques thermoplastique peuvent subir la même transformation ou être transformées par voie traditionnelle de cardage, peignage et étirage.

Suivant une caractéristique de cette nappe, la hauteur moyenne des fibres de renfort est de l'ordre de 80 mm avec une divergence des hauteurs inférieure ou égale à 35 % par rapport à cette hauteur moyenne.

En ce qui concerne les hauteurs des fibres thermoplastiques, elles sont comprises dans un intervalle variant entre 40 et 180 mm.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, le nombre de traces T de fibres de renfort dans le mélange final est supérieur à 300. Cela permet d'obtenir une excellente intimité du mélange de fibres pour l'obtention d'une nappe pré-consolidée dans un intervalle de temps le plus court possible.

Selon une caractéristique de cette nappe, les fibres de renfort constitutives d'une nappe sont choisies dans au moins l'une des familles de matériaux suivants :

- carbone, issu de précurseurs PAN, BRAI ou rayonne avec le critère :  $190 \text{ GPa} < E < 700 \text{ GPa}$  (E étant le module de traction),

WO 02/06036

PCT/FR01/02208

3

- verre de type E, R, S, D,
  - para-aramide avec le critère :  $60 \text{ GPa} < E < 140 \text{ GPa}$  (E étant le module de traction),
  - polybenzimidazole (PBO) de type AS-H-M avec le critère
- 5 E > 190 GPa (E étant le module de traction).
- Suivant une possibilité, les fibres matrices constitutives d'une nappe sont choisies dans au moins l'une des familles de matériaux thermostables suivants : Polyphénylène Sulfide (PPS), Polyéther Imide (PEI), Polyéther Sulfone (PES), Polyéther Ether Cétone (PEEK), Polyéther Cétone
- 10 (PEK).
- Suivant une autre possibilité, les fibres matrices constitutives d'une nappe sont choisies dans au moins l'une des familles de matériaux thermoplastiques standards suivants : Polyéthertéréphtalate (PET), Polyamide (Pa), Polypropylène (PP), Polycarbonate (PC), Polybutadiène
- 15 Téréphtalate (PBT), Polyéthylène (PE).
- Afin d'assurer une meilleure cohésion à la nappe, celle-ci comprend un ruban ou fil de composition identique aux rubans mélangés formant la direction longitudinale, disposé dans une direction sensiblement perpendiculaire aux fibres de renfort et, par exemple, en étant déposé en
- 20 zigzag sur la nappe.
- Un procédé de fabrication de cette nappe consiste :
- à réaliser des rubans de fibres de renfort ayant subi une opération de craquage et des rubans de fibres matrices thermoplastiques ayant subi une opération de craquage ou de coupage,
- 25 - à réaliser le mélange intime de rubans de ces deux composants avec n<sub>1</sub> rubans de fibres de renfort et n<sub>2</sub> rubans de fibres matrices, en exerçant une traction sur les différents rubans parallèles et en les faisant passer dans un système à aiguilles pour paralléliser les fibres tout en les mélangeant,
- 30 - à réaliser successivement cette même opération à partir de rubans multi-composants résultant chaque fois de l'opération précédente,
  - à amener un ensemble de rubans parallèles constitué d'un mélange intime de fibres de renfort et de fibres matrices obtenu au cours des opérations précédentes, et de façon continue dans une enceinte de

35 chauffée à une température supérieure de plusieurs dizaines de °C à la

WO 02/06036

PCT/FR01/02208

4

température de fusion de la matière constitutive de la matrice thermoplastique,

- à faire passer la nappe entre des cylindres refroidis, qui abaissent la température de la nappe en-dessous de la température de solidification du polymère, et qui exercent une pression sur la nappe pour assurer la formation d'une préforme constituée de fibres de renfort parallèles les unes aux autres, noyées dans une matrice solide de polymère thermoplastique.

Avantageusement, avant introduction de la nappe dans l'enceinte chauffée, ce procédé consiste à déposer sur celle-ci en continu un ruban ou un fil de composition identique aux rubans mélangés formant la direction longitudinale formant, par exemple, des zigzags, dans une direction perpendiculaire à la direction des fibres de renfort.

De toute façon, l'invention sera bien comprise à l'aide de la description qui suit, en référence au dessin schématique annexé représentant, à titre d'exemple non limitatif, une forme d'exécution d'un dispositif pour l'obtention de cette nappe, ainsi que des illustrations de la masse fibreuse :

Figure 1 est une vue de côté d'une machine de mélange ;

Figure 2 en est une vue partielle de dessus ;

Figure 3 est une vue de côté d'une machine de préconsolidation de la nappe ;

Figures 4 et 5 sont deux vues du mélange des fibres constitutives de la nappe respectivement en cours de fabrication de cette nappe et pré-préconsolidation.

En pratique, des rubans de fibres de renfort et des rubans de fibres matrices sont obtenus par une opération de craquage et de mélange des fibres, pour les fibres de renfort, et par une opération de craquage ou une opération de coupage pour les fibres matrices.

Les différents rubans de fibres de renfort et de fibres matrices thermoplastique sont déposés dans des pots respectivement 2, 3 disposés sous une table 4. Les rubans sortant des pots traversent des ouvertures 5 ménagées dans la table, les ouvertures 5 des différents pots étant décalés transversalement les uns par rapport aux autres, et certains des pots étant décalés longitudinalement les uns relativement aux autres. Chaque ruban, après avoir traversé la table 4, passe sur un rouleau motorisé 6 et est

WO 02/06036

PCT/FR01/02208

5

entraîné longitudinalement à la table, tous les rubans étant parallèles les uns aux autres. Les différents rubans passent entre deux cylindres d'entraînement 7 avant d'entrer dans une tête d'étirage 8. Cette tête d'étirage 8 comprend deux peignes 9 en vis-à-vis, animés d'un mouvement de déplacement carré, c'est-à-dire un mouvement d'avance dans lequel les doigts des peignes sont engagés dans les rubans et se déplacent dans le même sens que ceux-ci, suivi d'un mouvement d'écartement des peignes et de retour de ceux-ci en position arrière à distance des rubans, avant de pénétrer à nouveau dans ceux-ci. En sortie de la tête d'étirage 8 sont disposés des cylindres d'appel 10, qui tournent plus vite que les cylindres d'entraînement 7 et procurent un mouvement supérieur au mouvement de translation des peignes 9. L'ensemble des composants permettent d'exercer une parallélisation des fibres les unes relativement aux autres, ainsi qu'un mélange des fibres de renfort et des fibres matrices. Un ruban mélangé 12 est recueilli dans un pot de réception 13. Il est procédé successivement à plusieurs mélanges de ce type, en prenant pour chaque mélange, suivant le premier, une série de rubans mélangés obtenus à l'issue du mélange immédiatement précédent.

C'est ainsi que, si :

- 20 - la première machine réalise le mélange de  $n_1$  rubans de fibres de renfort et de  $n'_1$  rubans de fibres matrices,
  - la deuxième machine réalise le mélange de  $n_2$  rubans bi-composants issus de la machine n° 1,
  - la troisième machine réalise le mélange de  $n_3$  rubans bi-composants issus de la machine n° 2,
  - 25 - et ainsi de suite jusqu'à la  $m^{\text{ème}}$  machine, qui réalise le mélange de  $n_m$  rubans bi-composants issus de la machine n°  $m_1$ .
- Le mélange est considéré comme valable si le produit
- $$n \times n_2 \times n_3 \times \dots \times n_m > 300 \approx T \text{ (T : nombre de traces)}$$
- 30 avec la condition

$$n = n_1 \text{ si } n_1 < n'$$

$$n = n' \text{ si } n'_1 < n_1$$

L'intimité du mélange est une condition essentielle pour l'obtention d'une nappe préconsolidée dans un intervalle de temps le plus court possible.

35

WO 02/06036

PCT/FR01/02208

6

Les figures 4 et 5 représentent deux vues schématiques en coupe transversale de la masse fibreuse respectivement après mélange, c'est-à-dire à l'issue de l'opération qui vient d'être décrite et après libération des fibres matrices thermoplastique. Dans ces figures, et notamment à la figure 4, les fibres de renfort sont désignées par la référence 14 et les fibres matrices par la référence 15. A la figure 5, les fibres matrices ne sont plus matérialisées, puisque celles-ci ont fondu.

La bonne répartition des fibres de renfort et des fibres matrices permet l'obtention d'une nappe préconsolidée dans un temps très bref.

En effet, le temps d'imprégnation est donné par la loi de Darcy

$$t_i = \frac{\eta x^2 (1 - v_f)}{k (P_e - P_c)}$$

$t_i$  : temps d'imprégnation (seconde)

$\eta$  : Viscosité dynamique du polymère fondu (Pa.s)

$x$  : Distance moyenne entre fibres matrice (m)

$v_f$  : Volume de matrice en fraction décimale

$k$  : Perméabilité du mélange binaire fibreux ( $m^2$ )

$P_e$  : Pression extérieure appliquée sur la préforme (Pa)

$P_c$  : Pression capillaire (Pa)

Nous pouvons constater la très forte dépendance du temps d'imprégnation  $t_i$  par rapport à la distance moyenne  $x$  des fibres matrices.

Cette distance  $x$  varie en fonction inverse du nombre de traces  $T$ , en atteignant toutefois une valeur minimum incompressible.

La figure 3 représente une machine de préconsolidation en continu d'une nappe unidirectionnelle. Cette machine présente la même structure générale que la machine représentée aux figures 1 et 2, de telle sorte que les mêmes éléments sont désignés par les mêmes références que précédemment. Dans cette machine, tous les pots 2, 3 contiennent des rubans mélangés obtenus à l'issue de la dernière opération de mélange. Après être passée entre deux cylindres d'entraînement en acier inoxydable, la nappe pénètre dans une enceinte 16 chauffée à une température supérieure à la température de fusion du polymère, cette augmentation de température pouvant être de l'ordre de 60°C. Le chauffage peut être réalisé par infrarouge, de longueurs d'ondes moyennes, pour assurer l'absorption maximum d'énergie dans la masse fibreuse. L'enceinte chauffée 16 est close et réfléchissante. Un convoyeur 17 en acier

WO 02/06036

PCT/FR01/02208

7

inoxydable perforé soutient la nappe fibreuse pendant l'opération de chauffage-fusion du polymère. La vitesse d'avancement de la nappe est identique à la vitesse d'avancement de la nappe sur la table d'alimentation.

En sortie de l'enceinte 16 sont disposées deux séries 18 de cylindres de calendrage, qui compriment la nappe en abaissant la température au-dessous du point de solidification du polymère. Ces cylindres métalliques 18 sont revêtus de polytrétrafluoréthylène pour ceux de la partie inférieure et garnis de caoutchouc silicone ou fluoré pour ceux de la partie supérieure. Les différents cylindres sont refroidis, par exemple, par un réseau de circulation d'eau modulable en débit. La pression exercée par les rouleaux sur la préforme doit être supérieure à 10 bars (1 bar = 101 300 Pa).

La nappe préconsolidée est ensuite enroulée sur un dispositif de réception 19 lorsque les épaisseurs de nappe sont inférieures ou égales à 0,5 mm, ou découpées en panneaux d'une longueur, par exemple, de 2 m pour des épaisseurs supérieures à 0,5 mm.

Les nappes ainsi obtenues sont constituées de fibres de renfort parallèles les unes aux autres noyées dans une matrice solide de polymère thermoplastique.

Il est ensuite possible à un industriel de découper directement des flancs en vue de réaliser des opérations de thermoformage. L'orientation des fibres peut être choisie en fonction de la direction des sollicitations par superposition de plusieurs flancs découpés. Un produit fini peut être obtenu comme suit :

- 25 - découpage des flancs de nappes unidirectionnelles,
- chauffage sous infrarouge,
- dépôt dans un moule froid,
- estampage,
- évacuation.

30 La discontinuité des fibres de renfort induit un degré de liberté qui permet l'obtention de pièces embouties sur de grandes profondeurs sans rupture du réseau de fibres, avec un temps de cycle de production court compris entre 1 et 3 mn par exemple.

Il est donné, ci-après, un exemple de réalisation d'une nappe unidirectionnelle composite selon l'invention :

- 35 - Composition :

WO 02/06036

PCT/FR01A02208

8

- 69 % de fibres de carbone craquées avec une hauteur moyenne de 80 mm et une résistance comprise entre 190 et 700 GPa
  - 31 % de fibres polyamide 12 coupées de hauteur moyenne de 80 mm
- 5
- Première machine de mélange
    - 23 rubans de carbone
    - 6 rubans de polyamide
  - Deuxième machine de mélange
- 10
- 12 rubans de mélange carbone + polyamide
  - Troisième machine de mélange et consolidation
    - 30 rubans de mélange carbone + polyamide
  - Condition de mélange optimum
    - $n = n_1 = 6 \quad n_1 < n_2 \quad \text{avec } n_2 = 23$
    - $T = 6 \times 12 \times 30 = 2160 > 300$
- 15
- Masse surfacique de la nappe unidirectionnelle avant et après pré-consolidation :
    - largeur 0,6 m
    - masse linéique des rubans : 14 g/m
- 20
- masse surfacique :
 
$$\frac{14 \times 30}{0,6} = 700 \text{ g/m}^2$$
  - Epaisseur après consolidation :
    - masse volumique du composite =
    - $0,44 \times 1,01 + 0,56 \times 1,78 = 1,45 \text{ g/cm}^3$
- 25
- $$\frac{700}{1,45 \times 10^3} = 0,48 \text{ cm}$$
- Température de chauffage :
    - Température de fusion du polyamide = 78°C
    - Température four = 178 + 60 = 238°C
- 30
- Comme il ressort de ce qui précède, l'invention apporte une grande amélioration à la technique existante en fournissant une nappe unidirectionnelle composite, de structure simple et de mise en oeuvre

WO 02/06036

PCT/FR01/02208

9

économique et rapide, permettant son utilisation dans de nombreuses applications industrielles.

Comme il va de soi, l'invention ne se limite pas à la seule forme d'exécution de cette nappe, décrite ci-dessus à titre d'exemple, elle en embrasse au contraire toutes les variantes. C'est ainsi notamment que les fibres de renfort pourraient être de plusieurs natures différentes sans que l'on sorte pour autant du cadre de l'invention.

**REVENDEICATIONS**

1. Nappe unidirectionnelle en matériau composite, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange intime de rubans mélangés de fibres
- 5 longues de renfort (14) discontinues obtenues par craquage et de fibres longues de matrice thermoplastique (15), ces différentes fibres étant parallèles dans le mélange.
2. Nappe unidirectionnelle selon la revendication 1, caractérisée en ce que la hauteur moyenne des fibres de renfort est de l'ordre de
- 10 80 µm avec une divergence des hauteurs inférieure ou égale à 35 % par rapport à cette hauteur moyenne.
3. Nappe unidirectionnelle selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le nombre de traces T de fibres de renfort dans le mélange final est supérieur à 300.
- 15 4. Nappe unidirectionnelle selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les fibres de renfort constitutives d'une nappe sont choisies dans au moins l'une des familles de matériaux suivants :
- carbone, issu de précurseurs PAN, BRAL ou rayonne avec le critère :  $190 \text{ GPa} < E < 700 \text{ GPa}$  (E étant le module de traction),

20 - verre de type E, R, S, D,

  - para-aramide avec le critère :  $60 \text{ GPa} < E < 140 \text{ GPa}$  (E étant le module de traction),
  - polybenzimidazole (PBO) de type AS-H-M avec le critère  $E > 190 \text{ GPa}$  (E étant le module de traction).
- 25 5. Nappe unidirectionnelle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les fibres matrices constitutives d'une nappe sont choisies dans au moins l'une des familles de matériaux thermostables suivants : Polyphénylène Sulfide (PPS), Polyéther Imide (PEI), Polyéther Sulfone (PES), Polyéther Ether Cétone (PEEK), Polyéther Cétone (PEK).
- 30 6. Nappe unidirectionnelle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les fibres matrices constitutives d'une nappe sont choisies dans au moins l'une des familles de matériaux thermoplastiques standards suivants : Polyéthertéréphtalate (PET), Polyamide (Pa), Polypropylène (PP), Polycarbonate (PC), Polybutadiène Téréphtalate (PBT),
- 35 Polyéthylène (PE).

11

7. Nappe unidirectionnelle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la hauteur moyenne des fibres matrices coupées ou craquées est comprise entre 40 et 180 mm.

8. Nappe unidirectionnelle selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un ruban ou fil de composition identique aux rubans mélangés formant la direction longitudinale, disposé dans une direction sensiblement perpendiculaire aux fibres de renfort et, par exemple, en étant déposé en zigzag sur la nappe.

9. Procédé de fabrication d'une nappe unidirectionnelle en matériau composite selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à réaliser des rubans de fibres de renfort ayant subi une opération de craquage et des rubans de fibres matrices thermoplastiques ayant subi une opération de craquage ou de coupage,

- à réaliser le mélange intime de rubans de ces deux composants avec n<sub>1</sub> rubans de fibres de renfort et n<sub>2</sub> rubans de fibres matrices, en exerçant une traction sur les différents rubans parallèles et en les faisant passer dans un système (7-10) à aiguilles pour paralléliser les fibres tout en les mélangeant,

- à réaliser successivement cette même opération à partir de rubans multi-composants (12) résultant chaque fois de l'opération précédente,

- à amener un ensemble de rubans parallèles constitué d'un mélange intime de fibres de renfort et de fibres matrices obtenu au cours des opérations précédentes, et de façon continue dans une enceinte de chauffée (16) à une température supérieure de plusieurs dizaines de °C à la température de fusion de la matière constitutive de la matrice thermoplastique,

- à faire passer la nappe entre des cylindres (18) refroidis, qui abaissent la température de la nappe en-dessous de la température de solidification du polymère, et qui exercent une pression sur la nappe pour assurer la formation d'une préforme constituée de fibres de renfort parallèles les unes aux autres, noyées dans une matrice solide de polymère thermoplastique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'avant introduction de la nappe dans l'enceinte chauffée, il consiste à déposer sur

WO 02/06036

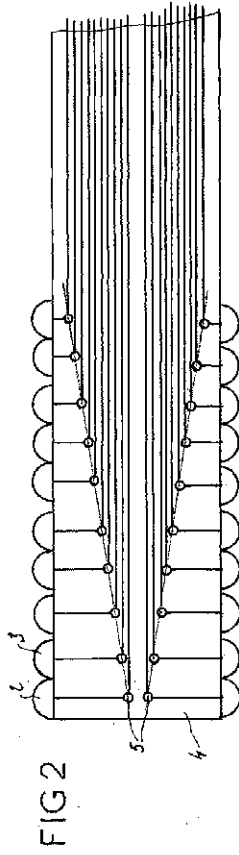
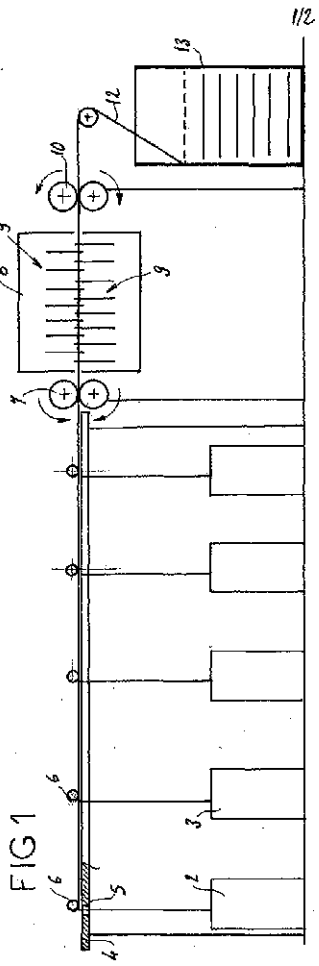
PCT/FR01/02208

12

celle-ci en continu un ruban ou un fil de composition identique aux rubans mélangés formant la direction longitudinale formant, par exemple, des zigzags, dans une direction perpendiculaire à la direction des fibres de renfort.

WO 02/06036

PCT/FR01/02208



WO 02/06036

PCT/FR01/02208

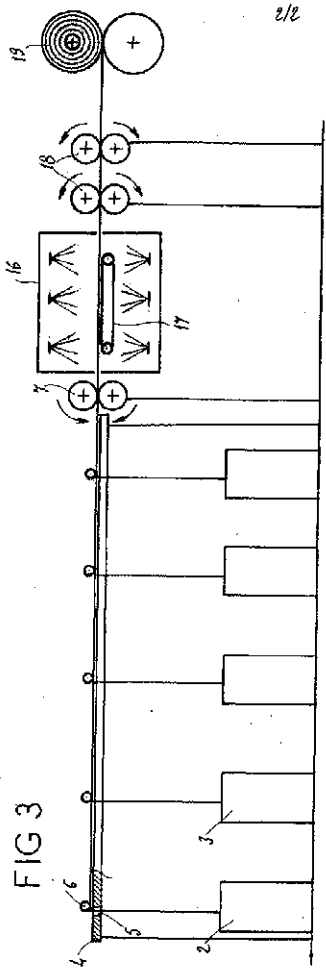


FIG 5

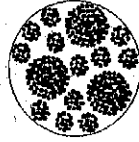
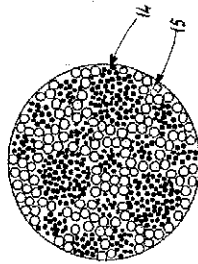


FIG 4



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 01/02208
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29C70/50 B29B15/10 B29C70/20 D04H1/48 D02G3/04 D02G3/40 D04H3/04		
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) IPC 7 B29C B29B D04H D02G		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Criteria of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims
A	EP 0 602 618 A (HOECHST CELANESE CORP) 22 June 1994 (1994-06-22) column 7, line 51 - line 57 figures	1,9
A	FR 2 634 790 A (SCHAPPE SA) 2 February 1990 (1990-02-02) the whole document	1-10
A	EP 0 599 695 A (VETROTEK FRANCE SA) 1 June 1994 (1994-06-01) figures	1,9
A	EP 0 156 599 A (CELANESE CORP) 2 October 1985 (1985-10-02) the whole document	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)		
*O* document relevant to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document or patent alone is taken into account		
*Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other relevant documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
*Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 October 2001		06/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 0618 Patentstr. 2 NL - 2200 HV The Hague Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016		Authorized officer  Barathe, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1999

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/02208

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 44183 A (BOMPARD BRUNO ; BRUYERE ALAIN (FR); OURY PIERRE (FR); AUCAGNE JEAN) 8 October 1998 (1998-10-08) page 8, line 10 - line 27	1-10
A	EP 0 062 142 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 13 October 1982 (1982-10-13) Figures 1,3	1-10
A	EP 0 466 618 A (SCHAPPE SA) 15 January 1992 (1992-01-15) cited in the application the whole document	1-10
A	WO 96 01177 A (FORD ROGER ANTHONY) 18 January 1996 (1996-01-18) the whole document	1
A	US 6 045 906 A (CHUNG TAI-SHUNG ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) the whole document	1-10
A	EP 0 488 389 A (MITSUBISHI RAYON CO) 3 June 1992 (1992-06-03) the whole document	1-10
P,A	EP 1 054 091 A (SCHAPPE SA) 22 November 2000 (2000-11-22) the whole document	1

1

Form PCT/ISA220 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No	
Information on patent family members				PCT/FR 01/02208	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0602618	A	22-06-1994	US 5355567 A	18-10-1994	
			EP 0602618 A1	22-06-1994	
FR 2634790	A	02-02-1990	FR 2634790 A1	02-02-1990	
			AT 84079 Y	15-01-1993	
			DE 689041A0 D1	11-02-1993	
			DE 689041A0 T2	06-05-1993	
			EP 0354139 A1	07-02-1990	
			ES 2037467 T3	16-06-1993	
			JP 2112427 A	25-04-1990	
EP 0599695	A	01-06-1994	FR 2696038 A1	20-05-1994	
			AT 150494 T	15-04-1997	
			AU 674538 B2	02-01-1997	
			AU 5044793 A	02-06-1994	
			BR 9304768 A	24-05-1994	
			CA 2103313 A1	20-05-1994	
			CN 1092016 A , B	14-09-1994	
			CZ 9302490 A3	15-06-1994	
			DE 69308994 D1	24-04-1997	
			DE 69308994 T2	09-10-1997	
			EP 0599695 A1	01-06-1994	
			ES 2101979 T3	16-07-1997	
			FI 935122 A	20-05-1994	
			HU 67131 A2	28-02-1995	
			JP 6220731 A	09-08-1994	
			NO 934036 A	20-05-1994	
			PL 301085 A1	30-05-1994	
			RU 2110625 C1	10-05-1998	
			SK 127493 A3	08-06-1994	
			US 5454846 A	03-10-1995	
EP 0156599	A	02-10-1985	CA 1293367 A1	24-12-1991	
			DE 3566128 D1	15-12-1988	
			EP 0156599 A1	02-10-1985	
			US 4874563 A	17-10-1989	
			JP 1827290 C	28-02-1994	
			JP 5036525 B	31-05-1993	
			JP 60209033 A	21-10-1985	
			US 4871491 A	03-10-1989	
			US 6045906 A	04-04-2000	
WO 9844183	A	08-10-1998	FR 2761380 A1	02-10-1998	
			EP 0972102 A1	19-01-2000	
			WO 9844183 A1	08-10-1998	
			NO 994717 A	29-11-1999	
EP 0062142	A	13-10-1982	DE 3113930 A1	28-10-1982	
			EP 0062142 A1	13-10-1982	
			JP 1733806 C	17-02-1993	
			JP 4009816 B	21-02-1992	
			JP 57178720 A	04-11-1982	
EP 0466618	A	15-01-1992	FR 2664621 A1	17-01-1992	
			AT 118827 T	15-03-1995	
			DE 69107535 D1	30-03-1995	
			DE 69107535 T2	14-06-1995	
			DK 466618 T3	08-05-1995	

Form PCT/ISAO/93 (patent family members) (July 1993)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 01/02208

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0466618	A	EP 0466618 A1	15-01-1992
		ES 2088546 T3	16-04-1995
		GR 3015636 T3	30-06-1995
		US 5910361 A	08-06-1999
WO 9601177	A 18-01-1996	EP 0768942 A1	23-04-1997
		WO 9601177 A1	18-01-1996
		US 6027786 A	22-02-2000
US 6045806	A 04-04-2000	CA 1293367 A1	24-12-1991
		DE 3566128 D1	15-12-1988
		EP 0156599 A1	02-10-1985
EP 0488389	A 03-06-1992	JP 3065683 B2	17-07-2000
		JP 4292635 A	16-10-1992
		JP 3065684 B2	17-07-2000
		JP 4292636 A	16-10-1992
		JP 3065685 B2	17-07-2000
		JP 4292912 A	16-10-1992
		JP 3065686 B2	17-07-2000
		JP 4292634 A	16-10-1992
		JP 3065687 B2	17-07-2000
		JP 4292913 A	16-10-1992
		CA 2056034 A1	30-05-1992
		DE 69122720 D1	21-11-1996
		DE 69122720 T2	20-03-1997
		EP 0488389 A2	03-06-1992
		ES 2093062 T3	16-12-1996
		JP 5017603 A	26-01-1993
		KR 9411168 B1	24-11-1994
US 5279893 A	18-01-1994		
EP 1054091	A 22-11-2000	FR 2793813 A1	24-11-2000
		EP 1054091 A1	22-11-2000
		JP 2001002794 A	09-01-2001

Table PCT/FR 01/02208 (patent family members) (July 1994)



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 01/02208

O (au(s)) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 44183 A (BOMPARD BRUNO ; BRUYERE ALAIN (FR); OLRV PIERRE (FR); AUCAGNE JEAN) 8 octobre 1998 (1998-10-08) page 8, ligne 10 - ligne 27 ---	1-10
A	EP 0 062 142 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 13 octobre 1982 (1982-10-13) figures 1,3 ---	1-10
A	EP 0 466 618 A (SCHAPPE SA) 15 janvier 1992 (1992-01-15) cité dans la demande le document en entier ---	1-10
A	WO 96 01177 A (FORD ROGER ANTHONY) 18 janvier 1996 (1996-01-18) le document en entier ---	1
A	US 6 045 906 A (CHUNG TAI-SHUNG ET AL) 4 avril 2000 (2000-04-04) le document en entier ---	1-10
A	EP 0 488 389 A (MITSUBISHI RAYON CO) 3 juin 1992 (1992-06-03) le document en entier ---	1-10
P,A	EP 1 054 091 A (SCHAPPE SA) 22 novembre 2000 (2000-11-22) le document en entier ---	1

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				Demande Internationale No	
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets				PCT/FR 01/02208	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets		Date de publication
EP 0602618	A	22-06-1994	US 5355567 A		18-10-1994
			EP 0602618 A1		22-06-1994
FR 2634790	A	02-02-1990	FR 2634790 A1		02-02-1990
			AT 84079 T		15-01-1993
			DE 68904140 D1		11-02-1993
			DE 68904140 T2		06-05-1993
			EP 0354139 A1		07-02-1990
			ES 2037457 T3		16-06-1993
			JP 2112427 A		25-04-1990
EP 0599695	A	01-06-1994	FR 2699038 A1		20-05-1994
			AT 150494 T		15-04-1997
			AU 674538 B2		02-01-1997
			AU 5044793 A		02-06-1994
			BR 9304768 A		24-05-1994
			CA 2103313 A1		20-05-1994
			CN 1092016 A , B		14-09-1994
			CZ 9302490 A3		15-06-1994
			DE 69308994 D1		24-04-1997
			DE 69308994 T2		09-10-1997
			EP 0599695 A1		01-06-1994
			ES 2101979 T3		16-07-1997
			FI 935122 A		20-05-1994
			HU 67131 A2		28-02-1995
			JP 6220731 A		09-08-1994
			NO 934036 A		20-05-1994
			PL 301085 A1		30-05-1994
			RU 2110625 C1		10-05-1998
			SK 127493 A3		08-06-1994
			US 5454846 A		03-10-1995
EP 0156659	A	02-10-1985	CA 1293367 A1		24-12-1991
			DE 3566128 D1		15-12-1988
			EP 0156659 A1		02-10-1985
			US 4874563 A		17-10-1989
			JP 1827290 C		28-02-1994
			JP 5036525 B		31-05-1993
			JP 60209033 A		21-10-1995
			US 4871491 A		03-10-1989
			US 6045906 A		04-04-2000
WO 9844183	A	08-10-1998	FR 2761380 A1		02-10-1998
			EP 0972102 A1		19-01-2000
			WO 9844183 A1		08-10-1998
			NO 994717 A		29-11-1999
EP 0062142	A	13-10-1982	DE 3113930 A1		28-10-1982
			EP 0062142 A1		13-10-1982
			JP 1733806 C		17-02-1993
			JP 4009816 B		21-02-1992
			JP 57178720 A		04-11-1992
EP 0466618	A	15-01-1992	FR 2664621 A1		17-01-1992
			AT 118827 T		15-03-1995
			DE 69107535 D1		30-03-1995
			DE 69107535 T2		14-06-1995
			DK 466618 T3		08-05-1995

Formule PCT/N°110 (pour les familles de brevets) (juin 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Demande Internationale No	
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets		PCT/FR 01/02208	
Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP 0466618 A		EP 0466618 A1	15-01-1992
		ES 2068546 T3	16-04-1995
		GR 3015636 T3	30-06-1995
		US 5910361 A	08-06-1999
WO 9601177 A	18-01-1996	EP 0768942 A1	23-04-1997
		WO 9601177 A1	18-01-1996
		US 6027786 A	22-02-2000
US 6045906 A	04-04-2000	CA 1293367 A1	24-12-1991
		DE 3566128 D1	15-12-1988
		EP 0156599 A1	02-10-1985
EP 0488389 A	03-06-1992	JP 3065683 B2	17-07-2000
		JP 4292635 A	16-10-1992
		JP 3065684 B2	17-07-2000
		JP 4292636 A	16-10-1992
		JP 3065685 B2	17-07-2000
		JP 4292912 A	16-10-1992
		JP 3065686 B2	17-07-2000
		JP 4292634 A	16-10-1992
		JP 3065687 B2	17-07-2000
		JP 4292913 A	16-10-1992
		CA 2056034 A1	30-05-1992
		DE 69122720 D1	21-11-1996
		DE 69122720 T2	28-03-1997
		EP 0488389 A2	03-06-1992
		ES 2093062 T3	16-12-1996
		JP 5017603 A	26-01-1993
KR 9411168 B1	24-11-1994		
US 5279893 A	18-01-1994		
EP 1054091 A	22-11-2000	FR 2793813 A1	24-11-2000
		EP 1054091 A1	22-11-2000
		JP 2001002794 A	09-01-2001

Formule PCT/SAE 10 (pour les familles de brevets) (01/02)

フロントページの続き

(72)発明者 ボンテンプス, ガイ

フランス国 エフ - 0 1 2 3 0 トナイ, リュ サントラル 7 6

Fターム(参考) 4L047 AA14 AA21 AA23 AB04 AB10 BA08 BD02 CB10 CC09 CC13  
CC16 EA22