(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-539903
(P2024-539903A)
(43)公表日　令和6年10月31日(2024.10.31)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ３２Ｂ	*5/28 (2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	5/28	１０１	４Ｆ１００
Ｂ２９Ｃ	*70/48 (2006.01)*	Ｂ２９Ｃ	70/48		４Ｆ２０５
Ｂ２９Ｃ	*70/10 (2006.01)*	Ｂ２９Ｃ	70/10		

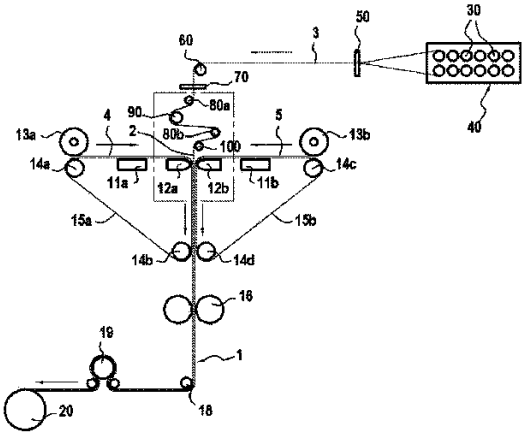
審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全54頁）

(21)出願番号　特願2024-523801(P2024-523801)
(86)(22)出願日　令和4年10月20日(2022.10.20)
(85)翻訳文提出日　令和6年6月11日(2024.6.11)
(86)国際出願番号　PCT/FR2022/051976
(87)国際公開番号　WO2023/067282
(87)国際公開日　令和5年4月27日(2023.4.27)
(31)優先権主張番号　2111188
(32)優先日　令和3年10月21日(2021.10.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(31)優先権主張番号　2111190
(32)優先日　令和3年10月21日(2021.10.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA
最終頁に続く

(71)出願人　515306965
ヘクセル ランフォルセマン
フランス国 エフ － ０１１２０ ダニュー、リュ ドゥ ラ プレンヌ ４５
(74)代理人　110000855
弁理士法人浅村特許事務所
(72)発明者　ベネトゥイリエール、ティボー
フランス共和国 ０１１２０ ダニュー、リュ ドゥ ラ プレンヌ ４５、ヘクセル ランフォルセマン
(72)発明者　ヴィアール、アンドレア
フランス共和国 ０１１２０ ダニュー、リュ ドゥ ラ プレンヌ ４５、ヘクセル ランフォルセマン
(72)発明者　ピノー、クエンティン
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　反応性熱可塑性ポリマーで作製された多孔質層を含む強化材及び関連する方法

(57)【要約】
本発明は、熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材を含む強化材であって、前記１つまたは複数の熱可塑性多孔質層が、強化材の総質量の最大１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材の総質量の２～６％を占める強化材に関し、前記熱可塑性多孔質層又は複数の前記熱可塑性多孔質層の各々が、いわゆる反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は１つもしくは複数の反応性熱可塑性ポリマーからなり、反応性熱可塑性ポリマーが、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基を有する及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有することを特徴とする強化材に関する。また、本発明は、そのような強化材を製造するための方法、プリフォーム、そのような強化材を使用して複合部品を製造するための方法、ならびに、そのような強化材を使用する複合部品に関する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱可塑性多孔質層（４、５）を繊維強化材（２）の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材（２）を含む強化材（１）であって、前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）（４、５）が、強化材（１）の総質量の最大１０％、好ましくは強化材（１）の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材（１）の総質量の２～６％を占め、前記繊維強化材（２）が、強化糸（３）の一方向ウェブ、強化糸の織物、又はニードリングもしくは任意の他の物理的手段によって互いに結合された強化糸の一方向ウェブのスタックであって、存在する前記多孔質熱可塑性層（４、５）もしくは複数の前記多孔質熱可塑性層（４、５）の各々がいわゆる反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は１つもしくは複数の反応性熱可塑性ポリマーからなり、反応性熱可塑性ポリマーは、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基を有する及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有することを特徴とする、強化材（１）。
【請求項２】
前記反応性熱可塑性ポリマーが、反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の－ＮＨ$_2$官能基を有し、及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の－ＣＯＯＨ官能基を有することを特徴とする、請求項１に記載の強化材（１）。
【請求項３】
前記強化材（１）内に存在する前記多孔質熱可塑性層（４、５）の前記反応性熱可塑性ポリマーが、１００～１４０℃の範囲、好ましくは１００～１３０℃の範囲の溶融温度を有することを特徴とする、請求項１又は２に記載の強化材（１）。
【請求項４】
前記反応性熱可塑性ポリマーが、前記－ＮＨ$_2$官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基を有するポリアミド又はコポリアミドであ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強化材（１）。
【請求項５】
存在する前記熱可塑性多孔質層（４、５）が、多孔質層の０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び／又は多孔質層の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を含むことを特徴とする、請求項１～４のいずれか一項に記載の強化材（１）。
【請求項６】
前記反応性熱可塑性ポリマーが、４０００ｇ／ｍｏｌを超える数平均分子量Ｍｎを有することを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の強化材（１）。
【請求項７】
前記繊維強化材（２）が、ガラス繊維、アラミド繊維、又は好ましくは炭素繊維からな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強化材（１）。
【請求項８】
前記強化材（１）が、請求項１～６のいずれか一項に定義されるような熱可塑性多孔質層（４、５）を前記繊維強化材（２）の面のうちの少なくとも１つに接合した繊維強化材（２）に対応する強化糸（３）の一方向ウェブからなり、好ましくは、前記強化材（１）が、請求項１～６のいずれか一項に定義されるような熱可塑性多孔質層（４、５）を前記繊維強化材（２）の面の各々に接合した、前記繊維強化材（２）に対応する強化糸（３）の一方向ウェブからなり、強化糸（３）の前記一方向ウェブの面の各々に存在する前記熱可塑性多孔質層（４、５）が、同一であ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強化材（１）。
【請求項９】

前記熱可塑性多孔質層（４、５）が、高温粘着性を有し、前記熱可塑性多孔質層（４、５）の前記高温粘着性のおかげで、前記繊維強化材（２）と前記多孔質層との接合が達成されていることを特徴とする、請求項１～８のいずれか一項に記載の強化材（１）。

【請求項１０】

前記強化材（１）が、異なる方向に配向された、繊維強化材（２）としての強化糸（３）の一方向ウェブのスタックからなり、請求項１～５のいずれか一項に定義されるような少なくとも１つの熱可塑性多孔質層（４、５）が、強化糸（３）の２つの一方向ウェブの間に介在し、及び／又は前記スタックの表面に存在してい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強化材（１）。

【請求項１１】

前記強化材（１）が、請求項１～５のいずれか一項に定義されるような熱可塑性多孔質層（４、５）を示すＣＰを有する一連の（ＣＰ／Ｒ）$_n$（ＣＰ）$_m$又は（ＣＰ／Ｒ／ＣＰ）$_n$に対応する層の重ね合わせからなり、Ｒが一方向ウェブであり、ｎが１以上の整数であり、ｍが０又は１であることを特徴とする、請求項１０に記載の強化材（１）。

【請求項１２】

強化糸（３）の前記一方向ウェブが、縫製、ニッティング、もしくはニードリングによって、互いに、又は前記少なくとも１つの多孔質熱可塑性層（４、５）と接合されていることを特徴とする、請求項１０又は１１に記載の強化材（１）。

【請求項１３】

存在する前記多孔質熱可塑性層（４、５）が、多孔質フィルム、格子、粉末堆積物、織物、又は好ましくは不織布若しくはベールであることを特徴とする、請求項１～１２のいずれか一項に記載の強化材（１）。

【請求項１４】

以下の逐次的な工程：

ａ１）繊維強化材（２）を提供する工程、

ａ２）いわゆる反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は１つもしくは複数の反応性熱可塑性ポリマーからなり、反応性熱可塑性ポリマーが反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基を有する、及び／又は反応性熱可塑性ポリマーが反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有する、少なくとも１つの熱可塑性多孔質層（４、５）を提供する工程、ならびに

ａ３）前記繊維強化材と前記少なくとも１つの多孔質熱可塑性層（４、５）とを接合する工程、

を含むことを特徴とする、請求項１～１３のいずれか一項に記載の強化材（１）を作製する方法。

【請求項１５】

工程ａ３）の前記接合が、前記少なくとも１つの多孔質熱可塑性層（４、５）を前記繊維強化材（２）に適用することによって達成され、前記適用に伴って、又は前記適用後、前記反応性熱可塑性ポリマーは、その軟化又は溶融を引き起こす加熱を施され、次いで冷却され、前記加熱が、好ましくは１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の温度で行われることを特徴とする、請求項１４に記載の調製方法。

【請求項１６】

請求項１～１３のいずれか一項に記載の１つ又は複数の強化材（１）から少なくとも部分的になるプリフォーム。

【請求項１７】

エポキシ熱硬化性樹脂が、前記強化材（１）、請求項１～１３のいずれか一項に記載のいくつかの強化材（１）のスタック、又は請求項１６に記載のプリフォームに、射出又は注入されることを特徴とする、請求項１～１３のいずれか一項に記載の少なくとも１つの強化材（１）から複合部品を製造する方法。

【請求項１８】

前記製造方法が、前記エポキシ熱硬化性樹脂が前記強化材もしくは前記スタックに射出又は注入されると、前記エポキシ樹脂の架橋及び前記複合部品の圧密化をもたらす温度Ｔａへの加熱を含む、加熱処理工程を含み、その間に前記エポキシ樹脂が、前記熱可塑性多孔質層（４、５）の前記反応性熱可塑性ポリマー上に存在する－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基の少なくとも一部と反応することを特徴とする、請求項１７に記載の複合部品の製造方法。

【請求項１９】

前記エポキシ樹脂のゲル化が前記加熱処理工程中に起こり、－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基が、それのゲル化の前に、前記樹脂と反応することを特徴とする、請求項１８に記載の複合部品の製造方法。

【請求項２０】

前記温度Ｔａが、前記少なくとも１つの多孔質熱可塑性層（４、５）の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも高いことを特徴とする、請求項１７～１９のいずれか一項に記載の複合部品の製造方法。

【請求項２１】

前記温度Ｔａが、前記少なくとも１つの多孔質熱可塑性層（４、５）の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満であり、好ましくは、エポキシ熱硬化性樹脂のゲル化が、それが加熱処理工程に単独で供された場合よりも早く起こることを特徴とする、請求項１７～１９のいずれか一項に記載の複合部品の製造方法。

【請求項２２】

前記温度Ｔａが、１２０～２２０℃の範囲、好ましくは１６０～２２０℃の範囲、より好ましくは１７０～１９０℃の範囲であり、典型的には１８０℃に等しいことを特徴とする、請求項１７～２１のいずれか一項に記載の複合部品の製造方法。

【請求項２３】

前記エポキシ熱硬化性樹脂が、９０℃の温度で１０００ｍＰａ．ｓ未満の粘度を有することを特徴とする、請求項１７～２２のいずれか一項に記載の複合部品の製造方法。

【請求項２４】

前記製造方法が、前記エポキシ熱硬化性樹脂の注入又は射出の前に、前記強化材（１）の堆積又は成形を含み、好ましくは前記強化材（１）中に存在する前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層（４、５）の高温粘着性を利用し、好ましくは１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の温度で行われる加熱を実施することを特徴とする、請求項１７～２３のいずれか一項に記載の複合部品の製造方法。

【請求項２５】

請求項１７～２４のいずれか一項に定義されるような製造プロセスによって得られる複合部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複合部品の作製のために適した強化材の技術分野に関する。より具体的には、本発明の主題は、射出されるか又は注入された樹脂と組み合わせて複合部品を製造するために適した強化材である。

【背景技術】

【０００２】

複合部品又は物品の製造、すなわち一方では１つ又は複数の繊維強化材、特に一方向繊維ウェブタイプのものを含み、他方ではマトリックス（これは、ほとんどの場合、主に熱硬化性タイプであり、１つ又は複数の熱可塑性物質を含んでもよい）を含む製造は、例えば、いわゆる「直接」又は「ＬＣＭ」（英語「Ｌｉｑｕｉｄ　Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ　Ｍｏｌｄｉｎｇ」から）プロセスによって行うことができる。直接プロセスは、１つ又は複数の繊維強化材が、「乾燥」状態（すなわち、最終マトリックスなし）で処理され、樹脂又

はマトリックスが、例えば、繊維強化材を含むモールドへの射出（英語「Ｒｅｓｉｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｍｏｌｄｉｎｇ」からの「ＲＴＭ」プロセス）によって、繊維強化材の厚みを介した注入（液体樹脂注入又は樹脂フィルム注入）によって、又は形状に連続的に適用された繊維強化材の個別の層のそれぞれにローラ若しくはブラシを使用した手動コーティング／含浸によって、別々に処理されるという事実によって定義される。複合部品の製造、特に航空産業では、大量生産率が高くなり得る。例えば、単通路航空機の製造に関して、航空契約業者は、月に数十機の航空機を製造できることを望んでいる。注入又は射出成形などの直接プロセスは、この要件を満たすために非常に重要である。

【０００３】

ＲＴＭ、ＬＲＩ又はＲＦＩプロセスは、一般に、最初に所望の完成品の形状の繊維プリフォーム又はスタックを製造し、次いでこのプリフォーム又はスタックに樹脂を含浸させてマトリックスを形成することを含む。樹脂は、温度圧力差によって射出又は注入され、次いで、必要とされる樹脂の全量がプリフォームに含まれると、アセンブリは、重合／架橋サイクルを実施するためにより高い温度にされ、それによって硬化をもたらす。

【０００４】

自動車、航空及び船舶産業で使用される複合部品は、特に機械的特性に関して特に厳しい要件を受ける。燃料を節約し、部品のメンテナンスを容易にするために、航空産業は、多くの金属材料をより軽量の複合材に置き換えてきた。

【０００５】

特に射出又は注入によって部品を製造するために使用される樹脂は、エポキシ（エポキシドとしても知られる）などの熱硬化性樹脂であり得る。これらの樹脂の主な欠点は、それらの脆性であり、その結果、製造された複合部品の耐衝撃性が低くなる。したがって、従来技術では、繊維強化材層を多孔質熱可塑性ポリマー層、特に熱可塑性繊維の不織布（ベールとしても知られる）と接合することが提案されている。そのような解決策は、特に以下の文献：ＥＰ１１２５７２８、ＵＳ６，８２８，０１６、ＵＳ２０１０／００３８８１、ＷＯ００／５８０８３、ＷＯ２００７／０１５７０６、ＷＯ２００６／１２１９６１、ＵＳ６，５０３，８５６、ＵＳ２００８／７４３５６９３、ＷＯ２０１０／０４６６０９、ＷＯ２０１０／０６１１１４、ＥＰ２５４７８１６、ＵＳ２００８／０２８９７４３、ＵＳ２００７／８３６１２６２、ＵＳ２０１１／９３７１６０４及びＷＯ２０１１／０４８３４０で提案されている。

【０００６】

一般に非クリンプファブリック（ｎｏｎ－ｃｒｉｍｐ　ｆａｂｒｉｃ、ＮＣＦ）と呼ばれる多軸強化材も、直接プロセスに理想的に適している。いくつかの配向に配置され、互いに縫い付けられた強化繊維（特に、炭素、ガラス又はアラミド）のいくつかの一方向ウェブのスタックからなるこのような多軸強化材は、特にＥＰ２５４７８１６及びＷＯ２０１０／０６７００３に記載されている。ここでもまた、多孔質ポリマー層は通常、製造された複合部品の機械的特性を改善するためにＮＣＦに挿入される。

【０００７】

しかしながら、これらの解決策にはいくつかの欠点がある。使用される多孔質熱可塑性層は、通常、特に１５０℃を超える高い融点を有し、これにより、これらの強化材の製造プロセスが高価になる。更に、多孔質層を構成する熱可塑性材料は、複合部品の製造中に射出される熱硬化性樹脂と相互作用することがあり、これは多孔質層を構成する熱可塑性材料の融点が低いほど顕著である。

【０００８】

とりわけ、これらの多孔質熱可塑性層は、通常、複合部品の硬化中に樹脂中で溶融し得る。その結果、熱可塑性多孔質層は熱硬化性樹脂の局所的な化学量論を変化させることがあり、繊維強化材が熱硬化性樹脂に含浸されたときに、それは繊維強化材に広がり得る。これは、得られる部品の耐熱特性の変化をもたらすので、回避したいことである。したがって、熱可塑性多孔質層がそのまま維持されるか又はそれの変化が生じるかに応じて、熱可塑性多孔質層の溶融温度より低い又は高い温度で樹脂がゲル化し、得られる部品の異な

る最終特性をもたらすことを可能にする適切な硬化サイクル（部品の硬化温度までの温度上昇速度及び硬化温度での保持時間として定義される）を見出すことが必要である。

【０００９】

最後に、従来技術で提案されている多孔質熱可塑性層の別の欠点は、温度への長時間の暴露に使用される熱可塑性樹脂の感度である。

【００１０】

これらの欠点を克服する試みにおいて、従来技術では他の解決策が提案されており、より低コストでより短い時間で繊維強化成形工程を実行できるようにするために、本出願人は、熱可塑性多孔質層の代わりに、参照Ｈｅｘｃｅｌ　Ｐｒｉｍｅｔｅｘ　４３０９８　Ｓ　１０２０　Ｓ　Ｅ０１　１Ｆの下で開発された織物に使用されるものなどのエポキシ粉末を使用することを提案している。軟化温度が約１００℃のエポキシ粉末を堆積（デポジット）させることによって得られるこのような熱硬化性層は、低温プリフォームを行うことができるため、複合部品をより迅速かつより安価に、特により低温で製造することを可能にする。それにもかかわらず、そのような技術は、使用される自動分配装置の分配ヘッドを詰まらせる傾向がある粉末の使用に起因して実用的な問題を提起し、とりわけ、機械的強度に関して満足できる特性を達成することを可能にしない。

【００１１】

特許出願ＷＯ２０１９／１０２１３６において、本出願人はまた、多孔質熱可塑性層を含む強化材を使用するときに観察される機械的性能に対する有益な効果を保持するために、繊維強化材層を照射下で部分的に架橋された多孔質熱可塑性ポリマー層と接合することを提案した。特に、その部分的に架橋された箇所のために、多孔質層は、熱硬化性樹脂中で部分的にのみ溶融可能であり、又は完全に溶融不可能でさえあり、したがって、温度及び耐湿性の変化を回避する。更に、照射下で部分的に架橋されたこのような多孔質熱可塑性ポリマー層の使用は、１３０℃未満、好ましくは１２０℃未満の温度で、複合部品の製造中に強化材の製造プロセス及びその成形を実施する可能性を提供する。しかしながら、熱可塑性材料を部分的に架橋するために照射プロセスを使用すると、プロセス全体が長くなり、コストが増加する。

【００１２】

本発明の目的は、特にＲＴＭタイプの直接プロセスによる複合部品の製造のための新しい強化材を提供することであり、これにより、特に航空宇宙産業及び航空産業で必要とされる満足のいく機械的性能、及び温度応力に対する良好な耐性を、ＷＯ２０１９／１０２１３６で以前に提案された従前の解決策によってもたらされる技術的制約なしに達成することが可能になる。

【発明の概要】

【００１３】

発明の目的

本発明は、熱可塑性多孔質層を、繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合（結合）した少なくとも１つの繊維強化材を含む強化材であって、前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）が、強化材の総質量の最大１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材の総質量の２～６％を占める強化材に関し、存在する前記熱可塑性多孔質層又は複数の前記熱可塑性多孔質層の各々が、いわゆる反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は１つもしくは複数の反応性熱可塑性ポリマーからなり、反応性熱可塑性ポリマーが、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－NH_2官能基を有する及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有する。

【００１４】

本発明の文脈において、強化材中に存在する多孔質層の反応性熱可塑性ポリマー上に十分な量で存在する反応性－NH_2官能基及びＣＯＯＨ官能基のために、それは硬化中にエポキシ樹脂と制御された様式で反応することができ、これにより、熱可塑性層中で一定の結着性を維持することが可能になり、したがって、温度暴露に対する感度が低下し、並び

に航空宇宙産業で使用される材料の温度特性が改善される。

【００１５】

有利には、本発明による強化材において、前記反応性熱可塑性ポリマーが、反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の－NH_2官能基を有し、及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の－ＣＯＯＨ官能基を有する。

【００１６】

好ましい実施形態によれば、強化材内に存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）の前記反応性熱可塑性ポリマーは、１７０℃未満、又は更には１５０℃未満の溶融温度を有し、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲である。

【００１７】

実際、多孔質層の熱可塑性ポリマーの射出又は注入された樹脂との反応は、低い溶融温度を有する多孔質層の使用を可能にし、結果として、強化材の製造中及び成形中にも低温の使用を可能にし、したがってコスト及び時間の観点からの節約につながる。更なる利点は、多孔質層の反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度を１７０℃未満、又は更には１５０℃以下にすることができ、部品を製造するために（乾燥材料の調製から、その堆積及びプリフォームを通して）最終的に必要とされる樹脂の添加前の製造プロセスのすべての段階を１７０℃未満、更にはより良好には１５０℃未満、又は更にはそれを下回る温度で行うことができることである。より低い融点（溶融温度）を有する反応性熱可塑性ポリマーを含むこのような多孔質層は、（単数または複数の）多孔質層と（単数または複数の）繊維強化材とを接合する強化材が、自動製造プロセス、特に繊維配置及びフラットレイドプリフォームの熱成形に適合する温度で製造されることを可能にする。

【００１８】

したがって、本発明の第二の目的は、耐衝撃性能に対する熱可塑性多孔質層を使用する有益な効果と、樹脂の注入又は射出前の製造プロセスにおけるすべての工程を１７０℃未満、又は更には１５０℃未満もしくは１４０℃未満の温度で実施する可能性とを組み合わせることであり、これらの温度は場合によっては１００～１３０℃、又は更には８０～１４０℃もしくは８０～１３０℃の範囲でさえある。

【００１９】

本発明の文脈において、強化材において、反応性熱可塑性ポリマーは、前記－NH_2及び／又は－ＣＯＯＨ官能基を有するポリアミド又はコポリアミドであることが特に好ましい。

【００２０】

特に、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、多孔質層の０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－NH_2官能基及び／又は多孔質層の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を含む。

【００２１】

特定の実施形態によれば、反応性熱可塑性ポリマーは、４０００ｇ／ｍｏｌを超える数平均分子量Ｍｎを有する。

【００２２】

本発明による強化材では、繊維強化材は異なる形態をとることができる。いくつかの実施形態では、繊維強化材は、強化糸の一方向ウェブ、強化糸の織物、又は縫製若しくはニードリングなどの任意の他の物理的手段によって互いに結合された強化糸の一方向ウェブのスタックである。

【００２３】

繊維強化材は、特に、ガラス繊維、アラミド繊維、又は好ましくは炭素繊維からなるこ

とができる。

【００２４】

特定の実施形態によれば、本発明による強化材は、本発明の文脈内で定義されるような熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した繊維強化材に対応する強化糸の一方向ウェブからなり、好ましくは、前記繊維強化材が、本発明の文脈内で定義される熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のそれぞれに接合した繊維強化材に対応する強化糸の一方向ウェブからなり、強化糸の一方向ウェブの面のそれぞれに存在する熱可塑性多孔質層が、同一である。

【００２５】

本発明による強化材の前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、高温粘着性を有することができ、前記熱可塑性多孔質層の高温粘着性のおかげで、繊維強化材と前記多孔質層との接合を達成することができる。

【００２６】

いくつかの実施形態によれば、本発明による強化材は、異なる方向に配向された繊維強化材としての強化糸の一方向ウェブのスタックからなり、本発明の文脈内で定義されるような少なくとも１つの熱可塑性多孔質層が、強化糸の２つの一方向ウェブの間に介在し、及び／又はスタックの表面に存在する。そのようなスタックは、配列（ＣＰ／Ｒ）$_n$（ＣＰ）$_m$又は（ＣＰ／Ｒ／ＣＰ）$_n$に対応する層の重ね合わせからなってよく、ＣＰは、本発明の文脈内で定義されるような多孔質熱可塑性層を示し、Ｒは一方向ウェブであり、ｎは１以上の整数であり、ｍは０又は１である。このようなスタックでは、強化糸の一方向ウェブは、縫製、ニッティング又はニードリングによって、互いに、又は少なくとも１つの熱可塑性多孔質層と接合させることができる。

【００２７】

本発明による強化材では、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、特に多孔質フィルム、格子、粉末堆積物（デポジション）、織物、又は好ましくは不織布若しくはベールである。

【００２８】

本発明の別の目的は、以下の逐次的な工程：

ａ１）繊維強化材を提供する工程と、

ａ２）いわゆる反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーからなり、反応性熱可塑性ポリマーが反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基を有する、及び／又は反応性熱可塑性ポリマーが反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有する、少なくとも１つの多孔質熱可塑性層を提供する工程と、

ａ３）繊維強化材と少なくとも１つの多孔質熱可塑性層とを接合する工程と、

を含むことを特徴とする、本発明による強化材を調製するプロセスである。

【００２９】

そのような調製プロセスにおいて、工程ａ３）の接合は、有利には、少なくとも１つの多孔質熱可塑性層を繊維強化材に適用することによって達成され、前記適用は、前記反応性熱可塑性ポリマーの加熱を伴うか、又は適用に続いて加熱してその軟化又は溶融を引き起こし、次いで冷却し、前記加熱は、好ましくは１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、より好ましくは８０～１４０℃、特に１００～１４０℃の範囲、好ましくは８０～１３０℃、特に１００～１３０℃の範囲の温度で行われる。もちろん、熱可塑性多孔質層の熱可塑性ポリマー（単一種または複数種）は、そのような温度で軟化又は溶融するように選択される。

【００３０】

本発明の別の目的は、本発明による１つ又は複数の強化材から少なくとも部分的になるプリフォームである。

【００３１】

本発明の別の目的は、本発明による少なくとも１つの強化材から複合部品を製造するプ

ロセスであって、エポキシ熱硬化性樹脂が、本発明による前記強化材、本発明によるいくつかの強化材のスタック、又は本発明によるプリフォームに射出又は注入されるプロセスに関する。

【００３２】

有利には、本発明による複合部品を製造するプロセスは、エポキシ熱硬化性樹脂が前記強化材又は前記スタックに射出又は注入されると、エポキシ樹脂の架橋及び複合部品の圧密化をもたらす温度Ｔａへの加熱を含む加熱処理工程を含み、その間にエポキシ樹脂は、熱可塑性多孔質層（単数または複数）の反応性熱可塑性ポリマー上に存在する－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基の少なくとも一部と反応する。

【００３３】

特に、エポキシ樹脂のゲル化は、加熱処理工程中に起こり、－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基は、前記樹脂がゲル化する前にその樹脂と反応する。

【００３４】

本発明による複合部品の製造プロセスの第１の変形例によれば、前記温度Ｔａは、前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度より高い。特に、前記温度Ｔａへの加熱は、加熱処理工程の間に５分～２時間行われる。ほとんどの場合、加熱処理工程は、特に０．１～１０℃／分の速度で、前記温度Ｔａまでの温度上昇段階を含む。好ましくは、エポキシ熱硬化性樹脂の粘度は、前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融とエポキシ熱硬化性樹脂の架橋の開始との間で高まる。より厳密には、高まる粘度は、熱可塑性多孔質層の反応性ポリマーとエポキシ樹脂との間の反応から生じる系の粘度であると言うことができる。

【００３５】

第１の実施変形例によれば、加熱処理工程中に、エポキシ熱硬化性樹脂のゲル化が、それが単独で加熱処理工程に供された場合よりも早く起こる。特に、温度Ｔａへの加熱時には、５分～６０分の加熱時間後にエポキシ熱硬化性樹脂のゲル化が生じる。

【００３６】

温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも高い、本発明による複合部品の製造プロセスの第１の変形例によれば、熱硬化性樹脂は、好ましくは、１５０℃より高いガラス転移温度Ｔｇを有する。

【００３７】

本発明による複合部品の製造プロセスの第２の変形例によれば、前記温度Ｔａは、前記熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満であり、前記温度Ｔａでの加熱が行われる。特に、前記温度Ｔａでの５分～５時間の加熱は、加熱処理工程中に行われる。好ましくは、熱硬化性エポキシ樹脂のゲル化は、それが加熱処理工程に単独で供された場合よりも早く起こる。ここでも、加熱処理工程は、一般に、特に０．１～１０℃／分の速度で、前記温度Ｔａまでの温度上昇段階を含む。

【００３８】

温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である、本発明による複合部品の製造プロセスの第２の変形例によれば、熱硬化性樹脂は、好ましくは、少なくとも１００℃に等しい、有利には１００～１５０℃の範囲のガラス転移温度Ｔｇを有する。

【００３９】

また有利には、温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である、本発明による複合部品の製造プロセスの第２の変形例によれば、前記反応性熱可塑性ポリマーは１２０℃より高い溶融温度を有する。

【００４０】

本発明による複合部品を製造するために使用される変形例が何であれ、温度Ｔａは、１２０～２２０℃の範囲、好ましくは１６０～２２０℃の範囲、より好ましくは１７０～１９０℃の範囲であり、典型的には１８０℃である。

【００４１】

有利には、本発明による複合部品を製造するためのプロセスにおいて、エポキシ熱硬化性樹脂は、９０℃の温度で１０００ｍＰａ．ｓ未満の粘度を有する。

【００４２】

加えて、本発明による複合部品を製造するためのプロセスは、前記エポキシ熱硬化性樹脂の注入又は射出の前に、好ましくは前記強化材（複数可）中に存在する前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の高温粘着性を利用し、好ましくは１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の温度で行われる加熱を実施する、前記強化材（複数可）の堆積又は成形を含んでもよい。

【００４３】

本発明はまた、本発明の文脈内で定義されるような製造プロセスによって得られる複合部品を包含する。

【００４４】

したがって、本発明は、熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材を含む少なくとも１つの強化材が含まれる熱硬化性エポキシマトリックスを含む複合部品に関し、前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、強化材の総質量の最大で１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材の総質量の２～６％を占める。前記複合部品では、熱可塑性多孔質層（単数または複数）内に存在する熱可塑性ポリマーと熱硬化性エポキシマトリックスとの間に共有結合が存在し、前記共有結合は、前記熱可塑性ポリマー及びエポキシ樹脂上に存在した－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基の反応から生じる。

【００４５】

定義

「多孔質層」とは、樹脂などの液体が、プリフォーム又は複合部品の作製中にそこへ射出又は注入されるときに材料を通過することを可能にする透過性層を意味する。特に、そのような層の開口率は、３０～９９％、好ましくは４０～７０％の範囲である。そのような多孔質層を特徴付けるための従来のパラメータであるそのような開口率は、当業者に知られている任意の技法を使用して、特にＷＯ２０１１／０８６２６６に記載されている方法を使用して測定することができる。多孔質層の例として、多孔質フィルム、織り交ぜ糸によって作られた格子、粉末堆積物によって得られた層、織物及び不織布が挙げられる。しかしながら、本発明の文脈において、記載された方法が何であれ、ベールとしても知られる不織布の形態の多孔質層を使用することが好ましく、これにより、特に十分な機械的特性を有する複合部品を製造することが可能になる。

【００４６】

多孔質層は、熱可塑性ポリマーを含有し、有利には、熱可塑性ポリマー又は熱可塑性ポリマーのブレンドから本質的に又は単独でなるので、熱可塑性であると言われる。多孔質層がいくつかのポリマーを含む場合、これらは、層内、特に多孔質層を形成する多孔質フィルム、粉末、又は繊維内の混合物中に存在し得る。多孔質層を形成するために、コア及びコアの周りのシーズを有する繊維を使用することも可能であり、コア及びシーズは異なるポリマーにて存在し、特に、本発明の文脈内で定義される１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーはシーズを形成する。多孔質層はまた、本発明の文脈内で定義される１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマー中に、特に多孔質層を形成するポリマー（単一種または複数種）の残りの部分よりも低い融点を有する熱可塑性結合剤を含んでもよい。多孔質層は、熱可塑性ポリマー又はこのようなポリマーのブレンドが熱可塑性多孔質層の質量の少なくとも９０質量％、好ましくは少なくとも９５質量％を占める場合、熱可塑性ポリマー又はこのようなポリマーのブレンドから本質的になると言われる。本明細書では、熱可塑性多孔質層を簡略化のために、単に「多孔質層」と称する場合がある。特に、多孔質層は、反応性熱可塑性ポリマー、特にポリエステル、コポリエステル、ポリアミド－イミド、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリエーテル、ポリアミド及びコポリアミドから選択され、反応性熱可塑性ポリマー

の０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有する反応性熱可塑性ポリマー、又はそのようなポリマーの混合物から本質的に又は単独でなってもよい。したがって、そのようなポリマーは、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基のみ、又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基のみ、又は反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基のいずれかを含むことができる。

【００４７】

本発明の文脈において、反応性熱可塑性ポリマーのｍｅｑ／ｇに言及する場合、反応性熱可塑性ポリマーの質量は、前記ポリマー上に存在する反応性官能基を含む。

【００４８】

本発明の文脈において、簡単にするために、特にポリエステル、コポリエステル、ポリアミド－イミド、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリエーテル、ポリアミド及びコポリアミドから選択され、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量－ＣＯＯＨ官能基を有する反応性熱可塑性ポリマーは、単に反応性熱可塑性ポリマーと呼ぶことができる。したがって、上記の反応性熱可塑性ポリマーは、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基を有するか、若しくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有するか、又は反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基の両方を有することができる。本発明の文脈で使用される反応性熱可塑性ポリマーでは、遊離官能基又は反応性官能基として説明することができる－ＮＨ$_2$及び／又は－ＣＯＯＨ官能基は、熱可塑性多孔質層の結着性又は特定の結着性を維持するか、又は複合部品の後続の製造中に注入又は射出される樹脂中のその移動度を少なくとも制限するために、複合部品の製造中に使用されるエポキシ樹脂との共有結合反応を達成するのに十分な量で前記熱可塑性ポリマー上に存在する。このようにして、得られる複合部品の機械的特性に悪影響はない。

【００４９】

特に、本発明の文脈において使用される反応性熱可塑性ポリマーは、反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、特に反応性熱可塑性ポリマーの０．２２ｍｅｑ／ｇ以上、０．２５ｍｅｑ／ｇ以上、０．３０ｍｅｑ／ｇ以上又は０．４０ｍｅｑ／ｇ以上の量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の、とりわけ反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．６０ｍｅｑ／ｇの範囲の、反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．５０ｍｅｑ／ｇの範囲の、又は更により好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２２～０．４６ｍｅｑ／ｇの範囲の遊離－ＣＯＯＨ官能基を含む。特に、本発明の文脈において使用される反応性熱可塑性ポリマーは、反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、特に反応性熱可塑性ポリマーの０．２５ｍｅｑ／ｇ以上、０．３０ｍｅｑ／ｇ以上又は０．３４ｍｅｑ／ｇ以上の量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の、特に反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．６０ｍｅｑ／ｇの範囲の、反応性熱可塑性ポリマーの０．３０～０．５０ｍｅｑ／ｇの範囲の、反応性熱可塑性ポリマーの０．３０～０．４０ｍｅｑ／ｇの範囲の、又は更により好ましくは、反応性熱可塑性ポリマーの０．３２～０．３６ｍｅｑ／ｇの範囲の遊離－ＮＨ$_2$官能基を含む。前記量の－ＣＯＯＨ又は－ＮＨ$_2$官能基は、反応性熱可塑性ポリマー上に単独で又は任意の可能な組み合わせで一緒に存在することができる。

【００５０】

多孔質層が、別のいわゆる追加の熱可塑性ポリマーとブレンドされた１つ又は複数の反

応性熱可塑性ポリマーから本質的に又は単独でなることも可能である。この場合、好ましくは、反応性熱可塑性ポリマー（単一種または複数種）の質量は、熱可塑性多孔質層の総質量の少なくとも１０％、より好ましくは少なくとも７０％を表す。反応性熱可塑性ポリマー以外のポリマーの例としては、ポリアミド、コポリアミド、ポリエステル、コポリエステル、ポリアミド－イミド、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、及び芳香族ポリエーテル（－ＮＨ$_2$若しくは－ＣＯＯＨ官能基を含まないか、又は本発明の文脈で想定されるものよりも少ない量でそのような官能基を含む）が挙げられる。

【００５１】

前記追加の熱可塑性ポリマーは、１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の溶融温度を有し得る。そのような場合、有利には、反応性多孔質層は、本発明の文脈において定義されるような少なくとも７０質量％、好ましくは少なくとも８０質量％、より好ましくは少なくとも９０質量％の１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーからなる。

【００５２】

１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の溶融温度を有する、１つ又は複数のいわゆる追加の熱可塑性ポリマーで作成されたコアを有する繊維を使用することも可能であり、前記コアはシーズによって取り囲まれており、本発明の文脈内で定義された１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーがシーズを構成する。前記追加の熱可塑性ポリマーはまた、１７０℃超、又は更には１８０℃超、好ましくは１８０～２２０℃の範囲の溶融温度を有し得る。そのような場合、有利には、本発明の文脈内で定義されるような反応性熱可塑性ポリマー（単一種または複数種）は、結合剤として機能するために、特に熱可塑性多孔質層を繊維強化材に結合するために多孔質層内に存在してもよく、本発明の文脈内で定義されるような反応性熱可塑性ポリマー（単一種または複数種）は、多孔質層内により少量で、特に多孔質層の質量の１０～３０％に相当する量で存在してもよい。

【００５３】

本発明の文脈において、多孔質層を構成するポリマー材料は、好ましくは反応性熱可塑性ポリマー又はそのような反応性熱可塑性ポリマーのブレンドであり、１つ又は複数のこれらのポリマーと別の熱可塑性ポリマーとのブレンドではない。

【００５４】

本発明の文脈において、及び実施変形例が何であれ、反応性熱可塑性ポリマーは、好ましくはポリアミド又はコポリアミドであり、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有し、特に、反応性熱可塑性ポリマーのより一般的な説明において先に指定された量の－ＮＨ$_2$官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基を有する。

【００５５】

本発明の文脈で使用される反応性熱可塑性ポリマーは、複合部品の製造に従来使用されているエポキシ熱硬化性樹脂と反応することを可能にするのに十分な量の反応性官能基を有する。実施例から明らかになるように、そのような反応は、得られた複合部品に特に有利な特性を付与すること、特に温度に対する耐久性及び耐湿性を改善することを可能にする一方で、航空機及び航空宇宙産業向けの複合部品にとって重要な満足のいく機械的特性を保持する。

【００５６】

存在する反応性－ＣＯＯＨ官能基又は－ＮＨ$_2$官能基の量は、電位差滴定によって評価することができる。－ＣＯＯＨ官能基の量は、アルコール溶液中のテトラ－ｎ－ブチルアンモニウムヒドロキシド（（Ｃ$_4$Ｈ$_9$）$_4$Ｎ$^+$ＯＨ$^-$）を用いた多孔質層の酸塩基アッセイによって測定され、－ＮＨ$_2$官能基の量は、実施例に詳述されているように、酢酸中の過塩素酸（ＨＣｌＯ$_4$）を用いたアッセイによって測定される。結果をｍｅｑ／ｇ（ミリ当量／グラム）で表す。

【００５７】
本発明の文脈において使用される反応性熱可塑性ポリマーは、有利にはポリアミド又はコポリアミドである。特に、反応性熱可塑性ポリマーは、本発明の文脈内で目標とされる官能基の量を達成するように、分岐鎖の末端に－NH_2又は－ＣＯＯＨ官能基を有する分岐ポリアミド又はコポリアミドの形態である。特に、ポリアミド６（ポリカプロラクタム）、ポリアミド６．６（ナイロン）、ポリアミド６．１０（ポリヘキサメチレンセバカミド）、ポリアミド６．１２（ポリヘキサメチレンドデカンジアミド）、ポリアミド１１（ポリウンデカンアミド）、ポリアミド１２（ポリラウロアミド）が挙げられる。有利には、反応性熱可塑性ポリマーは、コポリアミドファミリー、特にカプロラクタム及び／又はラウリルラクタム及び／又はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とのコポリマーに属する。

【００５８】
このようなポリマーは、特に、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ＨＸ２５９８及びＨ２６５１の商標名で、ＡＲＫＥＭＡ　Ｆｒａｎｃｅによって、また、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ＨＸ２５９８及びＨ２６５１の商標名で、Ｅｖｏｎｉｋ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　ＡＧ（ドイツ）によって、Ｓｏｌｖａｙ（ベルギー）によって、及びＥＭＳ－Ｇｒｉｖｏｒｙ（スイス）によって市販されている。

【００５９】
従来、ＥＰ３１９７９７４、ＦＲ２８８３８７８及びＵＳ２０１０／００３２６２９に記載されているように、ポリアミド又はコポリアミドは、ラクタム、アミノカルボン酸、ジアミン又はトリアミン、ジカルボン酸などのいくつかの原料から得ることができる。コポリアミドの製造には、これらの生成物の少なくとも２つの選択が必要である。使用されるジアミン及びジカルボン酸の量は、ポリアミド又はコポリアミド中に存在するアミン及び酸官能基を調節する。

【００６０】
ラクタムの例は、置換され得る、主環上に３～１２個の炭素原子を有するものである。例としては、カプロラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、アミロラクタムなどが挙げられる。

【００６１】
アミノカルボン酸としては、アミノ－ウンデカン酸、アミノドデカン酸等が挙げられる。

【００６２】
ジカルボン酸の例としては、アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、セラフタル酸などが挙げられる。

【００６３】
ジアミンの例としては、６～１２個の炭素原子を有するもの、アリール及び飽和環が挙げられる。例えば、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ピペラジン等が挙げられる。

【００６４】
コポリアミド結合の例としては、カプロラクタム及びラウリルラクタム（６／１２）、カプロラクタム、ラウリルラクタム及びアミノ１１－ウンデカン酸（６／１１／１２）、カプロラクタム、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミン（６／６６）、カプロラクタム、ラウリルラクタム、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミン（６／１２／６６）、カプロラクタム、ラウリルラクタム、アミノ１１－ウンデカン酸、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミン（６／６６／１１／１２）が挙げられる。

【００６５】
特に、所望の数の反応性官能基を調整して達成するために、（－ＣＯＯＨ官能基の導入のための）アジピン酸などの酸及び／又は（アミン官能基の導入のための）ヘキサメチレンジアミンなどのアミンが適切な量で作用する。

【００６６】

より一般的には、すべての熱可塑性ポリマーについて、アミン－NH_2又は酸－ＣＯＯＨ官能基を導入するための好ましい解決手段はプラズマ処理である。このような処理の実施は、特に以下の文献に記載されている：ＲＦプラズマ処理によるポリマーへの化学基のグラフト化（Ｇｒａｆｔｉｎｇ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｇｒｏｕｐｓ ｏｎｔｏ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ ｂｙ Ｍｅａｎｓ ｏｆ ＲＦ Ｐｌａｓｍａ Ｔｒｅａｔｍｅｎｔｓ）：生物医学応用技術（ａ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｆｏｒ Ｂｉｏｍｅｄｉｃａｌ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ）、Ｐ．Ｆａｖｉａ、Ｒ．ｄ’Ａｇｏｓｔｉｎｏ、Ｆ．Ｐａｌｕｍｂｏ、Ｊ．Ｐｈｙｓ．ＩＶフランス０７（１９９７）Ｃ４－１９９－Ｃ ４－２０８；刊行物プラズマグラフト化（Ｐｌａｓｍａ ｇｒａｆｔｉｎｇ）－単官能性表面を得る方法（ａ ｍｅｔｈｏｄ ｔｏ ｏｂｔａｉｎ ｍｏｎｏｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ ｓｕｒｆａｃｅｓ）、Ｃ．Ｏｅｈｒ、Ｍ．Ｍｕｌｌｅｒ、Ｂ．Ｅｌｋｉｎ、Ｄ．Ｈｅｇｅｍａｎｎ、Ｕ．Ｖｏｈｒｅｒ、表面とコーティング技術（Ｓｕｒｆａｃｅ ａｎｄ Ｃｏａｔｉｎｇｓ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）１１６－１１９巻、１９９９年９月、２５－３５ページ；ＵＳ２０２１／００８６２２６；又はＷＯ２０１９／２４３６３１。

【００６７】

所望の数の－NH_2アミン及び／又は－ＣＯＯＨ酸官能基を有する、又は所望の数のアミン及び／又は酸官能基がプラズマ処理によって調整又は導入され得る熱可塑性ポリマーが市販されている。

【００６８】

ポリエステル及びコポリエステルの場合、そのようなポリマーは、Ｅｖｏｎｉｋ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ ＡＧ（ドイツ）、Ｅａｓｔｍａｎｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ（ＵＳＡ）、Ａｒｋｅｍａ（フランス）、ＥＭＳ－Ｇｒｉｖｏｒｙ（スイス）及び東洋紡株式会社（日本）によって市販されている。

【００６９】

ポリアミド－イミドの場合、例えば、そのようなポリマーはＳｏｌｖａｙ（ベルギー）、東洋紡株式会社（日本）及びＭｉｔｓｕｂｉｓｈｉ Ｃｈｅｍｉｃａｌ（スイス）によって市販されている。

【００７０】

ポリエーテルスルホンの場合、そのようなポリマーは、ＢＡＳＦ（ドイツ）、住友化学株式会社（日本）及びＥｎｓｉｎｇｅｒ Ｐｌａｓｔｉｃｓ（ドイツ）によって市販されている。

【００７１】

ポリイミドの場合、そのようなポリマーは、ＤｕＰｏｎｔ（ＵＳＡ）、Ｅｖｏｎｉｋ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ ＡＧ（Ｇｅｒｍａｎｙ）及びＨｕｎｔｓｍａｎｎ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（ＵＳＡ）などの会社によって市販されている。

【００７２】

ポリエーテルケトンの場合、そのようなポリマーは、Ａｒｋｅｍａ（フランス）、Ｓｏｌｖａｙ（ベルギー）、Ｅｖｏｎｉｋ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ ＡＧ（ドイツ）及びＶｉｃｔｒｅｘ（英国）によって市販されている。

【００７３】

最後に、ポリメチルメタクリレートの場合、そのようなポリマーはＥｖｏｎｉｋ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ ＡＧ（ドイツ）及び株式会社クラレ（日本）によって市販されている。

【００７４】

多孔質層中の反応性熱可塑性ポリマーは、非晶質ポリマーであり得るが、好ましくは半結晶性ポリマーである。半結晶性ポリマーは、その融点より低いガラス転移温度を有し、これにより軟化しやすく、したがって繊維強化材に結合しやすく、又は本発明に従う強化材をプリフォーム及び／もしくは堆積（デポジット）することが容易になる。更に、半結晶性ポリマーは、特に、鎖が整列した組織化された分子構造を有し、分子構造が組織化されていない非晶質ポリマーよりも優れた機械的特性を与える。

【００７５】

熱可塑性ポリマー又は多孔質層の溶融温度について説明するにあたり、１０℃／分の温度上昇での示差走査熱量測定（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ、ＤＳＣ）によって測定されるピーク溶融温度について述べる。

【００７６】

「多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した繊維強化材」とは、繊維強化材がその面の１つに適用された少なくとも１つの多孔質層に結合していることを意味する。特に、この結合は、その熱可塑性に起因する多孔質層の高温粘着性のおかげで、接着結合によって達成される。特に、いくつかの繊維強化材及びいくつかの多孔質層を含むスタックの場合、この結合を、縫製又はニッティングタイプの機械的結合によって、又は任意の他の物理的手段（ニードリング等）によって完成又は置き換えることも可能である。

【００７７】

本発明による強化材は、複合部品の製造のために、結合剤、特に熱硬化性樹脂と接合されることが意図されているため、「乾燥」と説明することができる。また、本発明による強化材中に存在する多孔質層（単数または複数）の質量は、強化材の総質量の１０％を超えず、好ましくは本発明による強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは２～６％を占める。

【００７８】

より一般的には、本発明による強化材は、いわゆるドライ材料であり、すなわち、樹脂、特に熱硬化性エポキシ系樹脂と接合した複合部品を製造するのに適している。本発明による強化材は、強化材の総質量の最大１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材の総質量の２～６％を占めるポリマー部分を含む。このポリマー部分は、本発明による強化材中に存在する多孔質熱可塑性層（単数または複数）を含むか、又はそれからなる。

【００７９】

特に、本発明によれば、強化材中に存在する熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、特に本発明の文脈内で定義されるポリエステル、コポリエステル、ポリアミド－イミド、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリエーテル、ポリアミド及びコポリアミドから選択される１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマー、好ましくは本発明の文脈内で定義されるようなポリアミド及びコポリアミドから選択される１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーからなる。

【００８０】

「ベール」とも呼ばれ得る「不織布」という用語は、一般的に、ランダムに配置された連続繊維又は短繊維のセットを意味するように解釈される。これらの不織布又はベールを、例えばドライレイド、ウェットレイド又はスパンレイド法によって、例えば押出（「スパンボンド」）、メルトブローン押出（「メルトブローン」“Ｍｅｌｔｂｌｏｗｎ”）、繊維化スプレーアプリケータ（「メルトブローン」）又は溶媒スピニング（「エレクトロスピニング」、「フラッシュスピニング」、「フォーセススピニング」）によって製造することができ、これらはすべて当業者に周知である。特に、不織布を構成する繊維は、０．５～７０μｍ、好ましくは０．５～２０μｍの範囲の平均直径を有することができる。不織布は、短繊維、又は好ましくは連続繊維からなることができる。短繊維不織布の場合、繊維は、例えば、１～１００ｍｍの間の長さであり得る。不織布は、ランダムな、好ましくは等方性の被覆を提供する。

【００８１】

有利には、本発明による強化材に存在する不織布又は不織布（複数）は、０．２～２０ｇ／ｍ^{2}の範囲の単位面積当たりの質量を有する。本発明による強化材中の不織布の厚みは、繊維強化材との接合の態様に従って変化し得る。好ましくは、本発明による強化材に存在する不織布又は不織布のそれぞれは、不織布の高温粘着性を利用するために、熱及び圧力を加えることによって接合が行われる場合、繊維強化材との接合後に０．５～５０ミクロン、好ましくは３～３５ミクロンの厚みを有する。接合が縫製、ニッティング又はニ

ードリングなどの機械的手段によって達成される場合、不織布の厚みは、５０ミクロン超、特に５０～２００ミクロンの範囲であり得る。これらの不織布の特性は、ＷＯ２０１０／０４６６０９に記載されている方法に従って測定することができる。

【００８２】

「繊維強化材」とは、特に強化繊維の織物又は一方向ウェブの形態であり得る強化繊維の層を意味する。強化繊維は、一般に、ガラス、炭素、アラミド又はセラミック繊維であり、炭素繊維が特に好ましい。

【００８３】

一般的に、この分野において、「一方向ウェブ又は強化繊維の層」という用語は、互いに実質的に平行に延びるように、同じ方向に堆積された強化繊維又は糸から単独になるか、又はほぼ単独になるウェブを指す。強化糸のウェブの場合、それは、平行又は実質的に平行な全般的な方向に延びる。特に、本発明の特定の実施形態によれば、一方向ウェブは、強化糸又は繊維を編み込む緯糸、又は別の層、特に熱可塑性多孔質層と接合する前に一方向ウェブに凝集力を与えることを目的とする継ぎ目さえも含まない。特に、これにより、一方向ウェブ内のいかなるうねりも回避される。強化繊維の一方向ウェブは、単糸からなることができるが、より頻繁には、並んで配置されたいくつかの整列した糸からなる。糸は、ウェブの表面全体にわたって全体的又はほぼ全体的な被覆を提供するように配置される。この場合、中間材料を構成するウェブの各々において、糸は、好ましくは、ギャップ又は重なりを最小限にするか、又は更には回避するように縁部間に配置される。

【００８４】

一方向ウェブでは、強化糸（単数または複数）は、好ましくはポリマー結合剤と接合しておらず、したがって乾燥していると説明されている、すなわち、強化糸は、熱可塑性多孔質層（単数または複数）と接合する前に含浸、コーティングされておらず、いかなるポリマー結合剤とも接合していない。しかしながら、強化繊維は、通常、重量で最大２％の標準的なサイジング率を特徴とする。これは、直接プロセスを使用した樹脂拡散による複合部品の製造に特に適している。一方向ウェブでは、強化糸（単数または複数）は撚糸とすることができる。

【００８５】

本発明の文脈で使用される繊維強化材を構成する繊維は、好ましくは連続的である。繊維強化材は、一般に、いくつかの糸からなる。

【００８６】

特に、炭素糸は一組のフィラメントからなり、一般に１，０００～８０，０００フィラメント、有利には１２，０００～２４，０００フィラメントを含む。本発明の文脈内で特に好ましいのは、１～２４Ｋ、例えば３Ｋ、６Ｋ、１２Ｋ又は２４Ｋ、好ましくは１２及び２４Ｋの炭素糸である。例えば、本発明の文脈で使用される繊維強化材内に存在する炭素糸は、６０～３８００Ｔｅｘ、好ましくは４００～９００Ｔｅｘのタイター（ｔｉｔｒｅ）を有する。繊維強化材は、任意の種類の炭素糸、例えば、引張弾性率が２２０～２４１ＧＰａであり、破断時の引張応力が３４５０～４８３０ＭＰａである高抵抗（ＨＲ）糸、引張弾性率が２９０～２９７ＧＰａであり、破断時の引張応力が３４５０～６２００ＭＰａである中間弾性率（Ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ　Ｍｏｄｕｌｕｓ、ＩＭ）糸、及び引張弾性率が３４５～４４８ＧＰａであり、破断時の引張応力が３４５０～５５２０Ｐａである高弾性率（Ｈｉｇｈ　Ｍｏｄｕｌｕｓ、ＨＭ）糸（ＡＳＭ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ，ＩＳＢＮ　０－８７１７０－７０３－９，ＡＳＭ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　２００１による）で作製することができる。一方向強化ウェブが炭素糸で作られる場合、一方向強化ウェブは、１２６ｇ／ｍ^2～５００ｇ／ｍ^2、特に１２６～２８０ｇ／ｍ^{2}の範囲の坪量を有することができる。

【００８７】

本発明による強化材

本発明は、異なる種類の強化材、すなわち、互いに積み重ねられるように意図された単一の繊維強化材を含む単純な強化材、又は、単独でもしくは積み重ねられた形態でも使用

することができるいくつかの積み重ねられた繊維強化材を含むより複雑な強化材に適用することができる。

【００８８】

特に、単純な強化材の例としては、本発明の文脈内で提供されるような反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は反応性熱可塑性ポリマーからなる多孔質熱可塑性層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した、繊維強化材に対応する強化繊維の一方向ウェブからなるものが挙げられる。図１に示す対称的な材料１を有するために、繊維強化材、特に強化繊維３の一方向ウェブ２は、本発明の文脈内で提供されるような１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーを含むか又はそれからなる熱可塑性多孔質層４、５が、強化繊維の一方向ウェブの面のそれぞれに接合されており、強化繊維の一方向ウェブの各面上に存在する多孔質層は、好ましくは同一である。本発明の文脈において、１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーを含むか又はそれからなる熱可塑性多孔質層は、高温粘着性を有し、繊維強化材と熱可塑性多孔質層との接合は、多孔質層の高温粘着性のおかげで有利に達成される。この粘着性は、多孔質層の熱可塑性に起因する。無論、多孔質層の高温粘着性を使用して、縫製若しくはニッティングによって、又は物理的結合タイプ（ニードリング等）の任意の他の手段によって、この接合を置き換える又は完了することも可能であり得る。

【００８９】

強化材はまた、このような強化材のスタックの形態をとることができ、すなわち、（ＣＰ／Ｒ／ＣＰ）$_n$であり、ＣＰは、本発明の文脈内で定義されるような１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマー、特に不織布を含むか又はそれからなる熱可塑性多孔質層を示し、Ｒは一方向ウェブを示し、ｎは１以上の整数である。好ましくは、すべての多孔質熱可塑性ＣＰ層は、同じであるか又は更には同一の坪量を有し、及び／又はすべてのＲ繊維強化材は、同じであるか又は更には同一の坪量を有する。スタックの２つの外側ＣＰ層が、他の内側ＣＰ層の坪量の２倍に等しい坪量を有することも可能である。

【００９０】

より複雑な強化材の例としては、異なる方向に配向された一方向強化繊維ウェブのスタックからなるものが挙げられ、少なくとも１つの多孔質熱可塑性層は、本発明の文脈内で提供されるような１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーを含むか又はそれからなり、２つの一方向強化繊維ウェブの間に挿入され、及び／又はスタックの表面に存在する。第１の変形例によれば、そのような材料は、配列（ＣＰ／Ｒ）$_n$又は（ＣＰ／Ｒ）$_n$／ＣＰに対応するスタックからなることができ、ＣＰは、本発明の文脈内で定義されるような反応性熱可塑性ポリマーを含むか又はそれからなる多孔質熱可塑性層を示し、Ｒは、本発明の文脈内で説明される一方向ウェブを示し、ｎは整数を示し、好ましくはすべてのＣＰ層は同一の坪量を有するか、又は同一でさえある。特に、このようなスタックでは、繊維強化材Ｒは、強化繊維、特に炭素繊維、好ましくは同じ坪量の一方向ウェブである。このような材料は、ＮＣＦ（ノンクリンプファブリック）として知られている。一般的に、ＮＣＦの場合、強化繊維の一方向ウェブは、互いに、及び存在する多孔質熱可塑性層（単数または複数）と、縫製又はニッティングによって接合される。もちろん、この接合を、縫製又はニッティングによって、熱可塑性多孔質層の高温粘着性により達成される接着によって、又は物理的結合タイプの任意の他の手段（ニードリングなど）によって置き換えるか、又は更には完全にすることが可能であり得る。

【００９１】

特に、ＮＣＦの場合、本発明による強化材は、角度０°、３０°、４５°、６０°、９０°、１２０°、１３５°から選択される異なる配向に沿って延びる一方向ウェブから構成される。一方向ウェブの全部又は一部は、異なる配向を有してもよい。例として、本発明による強化材は、以下のスタック：０°／９０°、９０°／０°、４５°／１３５°、１３５／４５°、９０°／０°／９０°、０°／９０°／０°、１３５°／４５°／１３５°、４５°／１３５°／４５°、０°／４５°／９０°、９０°／４５°／０°、４５°／０°／９０°、９０°／０°／４５°、０°／１３５°／９０°、９０°／１３５°／０°、１３５°／０°／９０°、９０°／０°／１３５°、４５°／０°／１３５°、

１３５°／０°／４５°、４５°／１３５°／０°、０°／１３５°／４５°、４５°／１３５°／９０°、９０°／１３５°／４５°、１３５°／４５°／０°、０°／４５°／１３５°、１３５°／４５°／９０°、９０°／４５°／１３５°、６０°／０°／１２０°、１２０°／０°／６０°、３０°／０°／１５０°、１５０°／０°／３０°、１３５°／０°／４５°／９０°、９０°／４５°／０°／１３５°、４５°／１３５°／０°／９０°、９０°／０°／１３５°／４５°、０°／４５°／１３５°／９０°、９０°／１３５°／４５°／９０°、９０°／１３５°／０°／４５°、４５°／０°／１３５°／９０°で製造することができ、０°は、本発明に係る強化材を製造するための機械送り方向に相当する。縫製又はニッティングによる接合の場合、縫製又はニッティング糸の一般的な方向もまた、一般に０°に相当する。このような多軸の製造は、周知であり、例えば、Ｔｓｕ Ｗｅｉ Ｃｈｏｕ＆Ｆｒａｎｃｋによる書籍「繊維構造複合材、複合材料シリーズ第３巻（Ｔｅｘｔｉｌｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒａｌ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ，Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｅｒｉｅｓ Ｖｏｌｕｍｅ ３）」Ｋ．Ｋｏ、ＩＳＢＮ ０－４４４－４２９９２－１、Ｅｌｓｅｖｉｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ Ｂ．Ｖ．、１９８９、第５章、段落３．３、又は特許ＦＲ２７６１３８０に記載されているような一般的な技術を含み、これらには多軸繊維ウェブを製造するためのプロセス及び装置が記載されている。特に、一方向ウェブは、多軸が作成される前に形成され得るか、又はインラインで堆積され得る。一方向ウェブは、互いに平行に延びるステッチを使用して一緒に縫製又はニッティングすることができる。特に、縫製又はニッティングステッチは、１～２０ｍｍ、より好ましくは２～１２ｍｍのピッチにて、好ましくは同一のピッチで同じライン内で間隔を空ける。同様に、２つの連続する縫製又はニッティング線は、例えば、２～５０ｍｍ、好ましくは５～１５ｍｍだけ間隔を空ける。好ましくは、一連の平行線におけるすべての連続する縫製ラインは、同じ距離で間隔を空ける。ポリエステル、コポリエステル、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリケトン、ポリアミド、架橋性熱可塑性樹脂、炭素、ガラス、玄武岩、シリカ及びそれらの混合物は、本発明の文脈内で特に適した縫製糸材料の例である。ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリ乳酸及びそれらの共重合体が使用できるポリエステルの例である。糸は、例えば、規格ＥＮ ＩＳＯ ２０６０に従って測定される場合、５～１５０ｄＴｅｘの範囲、特に３０ｄＴｅｘ未満の繊度を有する。ＮＣＦタイプ材料で使用できる構造の詳細については、ＥＰ２５４７８１６又はＷＯ２０１０／０６７００３などの文献を参照されたい。

【００９２】

本発明による強化材の配置が何であれ、特定の実施形態によれば、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、多孔質層の０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－NH_2官能基及び／又は多孔質層の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を含む。特に、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、熱可塑性多孔質層の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量で、特に熱可塑性多孔質層の０．２２ｍｅｑ／ｇ以上、０．２５ｍｅｑ／ｇ以上、０．３０ｍｅｑ／ｇ以上又は０．４０ｍｅｑ／ｇ以上の量で、好ましくは熱可塑性多孔質層の０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは熱可塑性多孔質層の０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の、とりわけ熱可塑性多孔質層の０．２０～０．６０ｍｅｑ／ｇの範囲の、熱可塑性多孔質層の０．２０～０．５０ｍｅｑ／ｇの範囲、又は更により好ましくは熱可塑性多孔質層の０．２２～０．４６ｍｅｑ／ｇの範囲の遊離－ＣＯＯＨ官能基を含む。特に、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、熱可塑性多孔質層の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量で、特に熱可塑性多孔質層の０．２５ｍｅｑ／ｇ以上、０．３０ｍｅｑ／ｇ以上又は０．３４ｍｅｑ／ｇ以上の量で、好ましくは熱可塑性多孔質層の０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは熱可塑性多孔質層の０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の、特に熱可塑性多孔質層の０．２０～０．６０ｍｅｑ／ｇの範囲の、熱可塑性多孔質層の０．３０～０．５０ｍｅｑ／ｇの範囲の、熱

可塑性多孔質層の０．３０～０．４０ｍｅｑ／ｇの範囲の、又は更により好ましくは、熱可塑性多孔質層の０．３２～０．３６ｍｅｑ／ｇの範囲の遊離－ＮＨ$_2$官能基を含む。－ＣＯＯＨ官能基又は－ＮＨ$_2$官能基の前記量は、熱可塑性多孔質層上に単独で又は任意の可能な組み合わせで一緒に存在することができる。

【００９３】

本発明による強化材を調製するプロセス

本発明の文脈において、本発明による強化材は、以下の逐次的な工程：

ａ１）繊維強化材を提供する工程、

ａ２）本発明の文脈内で定義されるような反応性熱可塑性ポリマーを含むか又はそれからなる少なくとも１つの熱可塑性多孔質層を提供する工程、

ａ３）繊維強化材と少なくとも１つの熱可塑性多孔質層とを接合する工程、

を実施することによって調製することができる。

【００９４】

特に、工程ａ３）は、少なくとも１つの熱可塑性多孔質層を繊維強化材に適用することによって達成することができ、前記適用は、ほとんどの場合、前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの軟化又は溶融を引き起こす加熱を伴うか、または前記適用に続いてそのように加熱が施され、次いで冷却される。特に、そのような接合は、２２～２００℃、好ましくは５０～１８０℃の温度で達成することができ、周囲空気下で、熱可塑性多孔質層を繊維強化材に適用することによって、例えばそれに圧力を加えることによって、行われる。有利には、強化材内に存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）の前記反応性熱可塑性ポリマーは、１７０℃未満、更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の溶融温度を有する。特に、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、１７０℃未満、更には１５０℃未満の溶融温度を有し、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲である。このような反応性熱可塑性ポリマーを用いた、熱可塑性多孔質層の高温粘着性に因る熱可塑性多孔質層と繊維強化材との接合は、１７０℃未満、又は更には１５０℃未満の温度まで加熱することによって達成することができ、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲である。

【００９５】

工程ａ３）はまた、繊維強化材と熱可塑性多孔質層とを互いに結合するための縫製、ニッティング、ニードリング又は任意の他の適切な手段によって実施することができる。

【００９６】

特に、本発明による繊維強化材が、特にニードリングタイプの縫製又は任意の他の物理的手段によって互いに接合された強化糸の一方向ウェブのスタックに対応する場合、工程ａ１）は、強化糸の一方向ウェブであるいくつかの繊維強化材を提供することからなり、工程ａ３）、その間、前記繊維強化材及び少なくとも１つの熱可塑性多孔質層は、強化糸の一方向ウェブのスタック及び前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の生成を含み、特にニードリングタイプの縫製又は任意の他の物理的手段によって互いに結合した強化糸の一方向ウェブのスタックを製造する。工程ａ’’は、繊維強化材と熱可塑性多孔質層とが互いに結合されることを可能にする縫製、ニッティング、ニードリング、又は任意の他の適切な手段によって達成される接合と、少なくとも１つの熱可塑性多孔質層を強化糸の一方向ウェブの少なくとも１つに適用することによって達成される接合の両方を含むことができ、前記適用は、通常、前記少なくとも１つの多孔質熱可塑性層の前記反応性熱可塑性ポリマーを軟化又は溶融するために加熱を伴うか、または前記適用に続いてそのように加熱が施され、前記加熱に続いて冷却が行われる。本発明の文脈内で、２つの繊維強化材の間に、特にＮＣＦの場合に、提供されるような１つ又は複数の反応性熱可塑性ポリマーを含むか又はそれからなる少なくとも１つの熱可塑性多孔質層を含むより複雑な材料の場合、本プロセスは、特に先に定義されたようなシーケンス（ＣＰ／Ｒ）$_n$又は（ＣＰ／Ｒ）$_n$／ＣＰに従って、様々な層のスタックを作製することを含み、ｎは１を超え、異なる層の互いの接合は、縫製、ニッティング、ニードリング又は他の機械的アセンブリ操作によっ

て完了又は達成することができる。

【００９７】

当然のことながら、使用される調製プロセスが何であれ、多孔質層及び強化材は、最終的に熱可塑性多孔質層（単数または複数）が強化材の総質量の最大１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは得られる強化材の総質量の２～６％を占めるように選択される。

【００９８】

プロセスの特徴は、本発明の文脈内で説明されるような強化材の特徴に関連する。

【００９９】

プリフォーム又は複合部品の製造のための、本発明による強化材の使用、およびこれを使用するプロセス

本発明の強化材は、本発明の文脈内で定義されるような反応性熱可塑性ポリマー、特に、ポリエステル、コポリエステル、ポリアミド－イミド、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリエーテル、ポリアミド及びコポリアミドから選択され、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基、及び／又は熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有する、反応性熱可塑性ポリマーを含む熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した繊維強化材を含み、エポキシ熱硬化性樹脂と接合したプリフォーム又は複合部品の製造に完全に適している。

【０１００】

本発明による強化材又は強化材のスタックに拡散又は射出される樹脂は、熱硬化性エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂の例としては、芳香族ジアミン、単芳香族第一級アミン、アミノフェノール及びポリカルボン酸のポリグリシジル誘導体が挙げられる。他の例としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ及びビスフェノールＫなどのビスフェノールのポリグリシジルエーテルが挙げられる。複合部品の直接製造に適した多数のエポキシ樹脂が、特にＳｏｌｖａｙ、Ｈｅｘｉｏｎ及びＨｅｘｃｅｌ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓから市販されている。例としては、Ｈｅｘｃｅｌ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ製のＲＴＭ６及びＨＦ６２０樹脂、並びにＳｏｌｖａｙ製のＥＰ２４００及びＥＰ２４１０樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、エポキシ樹脂の混合物から構成され、１つ又は複数の硬化剤及び場合により１つ又は複数の耐衝撃性改良剤の混合物と合わされる。

【０１０１】

他の市販のエポキシ樹脂としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（Ｈｕｎｔｓｍａｎ ＭＹ９６６３、ＭＹ７２０、ＭＹ７２１）、ｐ－アミノフェノールトリグリシジルエーテル（ＨｕｎｔｓｍａｎのＭＹ０５１０など）、ｍ－アミノフェノールトリグリシジルエーテル（ＨｕｎｔｓｍａｎのＭＹ０６００など）又は二官能性エポキシド（ＨｕｎｔｓｍａｎのＧＹ２８５、及びＣＹ１８４など）が挙げられる。

【０１０２】

エポキシ熱硬化性樹脂は、四官能性、三官能性又は二官能性であり得、エポキシ官能性の数の増加は、必然的により高い架橋反応速度をもたらす。このようなエポキシ熱硬化性樹脂は、通常、選択されたエポキシタイプ熱硬化性ポリマーと共に使用するための当業者に周知の１つ又は複数の硬化剤を含む。好ましい硬化剤の例としては、シアノグアニジン、芳香族、脂肪族及び脂環式アミン、酸無水物、ルイス酸、置換尿素、イミダゾール、ヒドラジン及びシリコーンが挙げられる。エポキシ樹脂はまた、当業者により通常用いられる、コア－シェル耐衝撃性改良剤又は強化剤を含んでもよい。例としては、株式会社カネカ（日本）製のＫａｎｅ Ａｃｅ ＭＸ耐衝撃性改良剤、又はＡｒｋｅｍａ Ｆｒａｎｃｅ製のＣｌｅａｒｓｔｒｅｎｇｔｈ耐衝撃性改良剤が挙げられる。本発明によるプロセスは、射出又は注入された樹脂がエポキシタイプの熱硬化性樹脂である場合に特に興味深い。エポキシ樹脂は、本発明による材料の多孔質熱可塑性層中に十分な量で存在する－ＮＨ$_2$官能基又は－ＣＯＯＨ官能基と反応する能力を有する。このような反応は、多孔質層（

複数可）中の熱可塑性ポリマーが射出又は注入された樹脂中に広がり、特に耐熱性に関して、樹脂の特性を変化させるのを防ぐ。

【０１０３】

好ましくは、エポキシ樹脂は、場合により三官能性エポキシ、１つ又は複数の硬化剤及び１つ又は複数の耐衝撃性改良剤と混合された四官能性エポキシを含む本発明の文脈において使用される。

【０１０４】

有利には、本発明の文脈で使用される熱硬化性エポキシ樹脂は、１００℃以上、又は１５０℃を超えるＴｇを有する。使用される樹脂のＴｇの選択は、実施されるプロセス工程次第で、及び、反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度より低い温度又はそれより高い温度Ｔａで加熱することを望むかどうかに応じて、当業者によって最適化され得る。

【０１０５】

通常、複合部品は、開放モールド又は閉鎖モールドで製造される。モールドに導入する前に、樹脂を予熱することができる。特に、強化材、スタック又はプリフォームに注入又は射出する前に、樹脂を６０～９０℃の温度に予熱することができる。

【０１０６】

射出又は注入された樹脂は、樹脂がモールドに導入される温度で１０００ｍＰａ．ｓ未満の粘度を有することが好ましい。好ましくは、使用される熱硬化性樹脂は、９０℃の温度で１０００ｍＰａ．ｓ未満の粘度を有する。一般に、複合部品を製造する場合、熱硬化性樹脂がモールド内に注入又は射出される温度は、９０～１８０℃の間で最も頻繁に変化する。本発明の文脈において、粘度は、規格ＥＮ６０４３に従って動的剪断レオメータを用いて測定することができ、その差は、変形が１０％ではなく４％であることである。特に、測定は、空隙０．５ｍｍ、変形制御４％、周波数１０ｒａｄ／ｓで行い、等温の加熱速度は２℃／分である。

【０１０７】

通常、本発明による少なくとも１つの強化材からプリフォーム又は複合部品を製造するためのプロセスでは、特に本発明の文脈内で定義されるような熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の混合物、特に熱硬化性エポキシ樹脂が、前記強化材、又はいくつかの強化材のスタック、又は前記材料から作製されたプリフォームに射出又は注入される。プリフォームとは、複合部品を製造するために使用されるモールド又は工具に配置される前に、事前の成形操作を受けた強化材、又は強化材のセットを意味する。

【０１０８】

複合部品を製造するために、本発明による強化材が積み重ね又はドレープされる（プライとしても知られる）。通常、本発明による強化材は、得られるべき部品、プライ、スタック又はプリフォームを製造するために所望のサイズに切断される。スタックでは、いくつかの強化材又はプライが互いに積み重ねられる。

【０１０９】

プライは、所望の部品を製造するのに十分な幅であり、部品があまり複雑でない場合、本発明による単一の強化材からなることができる。しかしながら、より多くの場合、大型又は複雑な部品の場合、プライは、所望の部品を製造するのに必要な表面全体を覆うように並んで配置された本発明による強化材のセットからなる。

【０１１０】

本発明の文脈では、強化材中に存在する多孔質層の熱可塑性のために、樹脂の注入又は射出の前に、強化材中に存在する前記少なくとも１つの多孔質層の高温粘着性を使用する堆積又は成形作業を、プリフォーム又は複合部品の製造中に行うことができる。有利には、プリフォーム又は複合部品を製造するプロセスは、本発明による材料を堆積又は成形する工程を含み、多孔質層は、本発明の文脈内で定義される多孔質層（単数または複数）の前記反応性熱可塑性ポリマーの少なくとも部分的な溶融を引き起こす温度まで、特に１７０℃未満、又は更には１５０℃未満まで加熱され、好ましくは１００～１４０℃の範囲、

より好ましくは１００～１３０℃の範囲で加熱される。

【０１１１】

複合部品を製造するために使用される工程は、当業者にとって極めて一般的である。平坦なプリフォーム又は所望の三次元形状を有するプリフォームさえも、その間に製造することができる。特に、本発明による強化材の堆積（デポジション）は、堆積表面に垂直な圧力の印加により連続的に実施して、それに適用することができる。ＡＦＰ（Ａｕｔｏｍａｔｅｄ　Ｆｉｂｅｒ　Ｐｌａｃｅｍｅｎｔ、自動繊維配置）又はＡＴＬ（Ａｕｔｏｍａｔｅｄ　Ｔａｐｅ　Ｌａｙ－ｕｐ、自動テープレイアップ）という略語で知られているそのようなプロセスは、例えば、ＷＯ２０１４／０７６４３３Ａ１及びＷＯ２０１４／１９１６６７の文献に記載されている。本発明による材料の異なるストリップは、製造されるプリフォームに応じて、平行又は非平行の堆積経路に沿って互いに隣接して配置され、互いに重なって配置された一連のプライを形成することができる。堆積操作と同時に、多孔質層の熱可塑性材料は、材料の高温粘着性を利用するように活性化される、すなわち軟化される。プライが完全に堆積されると、配向が変更され、その結果、次のプライは前のプライとは異なる堆積軌道に沿って堆積される。各ストリップは、（製造される部品の幾何学的形状に応じて）前のストリップと平行又は非平行に、ストリップ間ギャップの有無にかかわらず、及び表面全体にわたって結合して堆積される。この堆積プロセスは、３～３００ｍｍの間の、好ましくは幅のばらつきが小さい（＜０．２５ｍｍ）強化材幅に特に適している。強化材がより広い幅を有する場合、強化材は、任意の他の適切な手段によって堆積させることができる。

【０１１２】

一般に、熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材、および、エポキシタイプの熱硬化性樹脂に対応する樹脂を含む少なくとも１つの強化材から複合部品を製造することは、以下の逐次的な工程：

ｉ）典型的には９０℃～１８０℃の範囲の温度で、モールド内に配置された前記強化材内に前記樹脂を射出又は注入する工程と、

ｉｉ）加熱処理サイクルにおける強化材／樹脂アセンブリの圧密化と、

ｉｉｉ）工程ｉｉ）から生じる前記圧密化された複合部品の冷却と、

を含む。

【０１１３】

通常、工程ｉ）の上流で、本発明による複合部品を製造するためのプロセスは、本発明による熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材を含む少なくとも１つの強化材をモールド内に配置する工程を含む。

【０１１４】

したがって、複合部品の製造は、注入又は射出による、本発明による強化材又は強化材のスタック内の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、若しくは熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の混合物の拡散工程と、その後、加温及び任意選択的に加圧下での所定のサイクルに続く重合／架橋工程による所望の部品の圧密化工程と、冷却工程とを含む。本発明に関連して説明したすべての実施変形例にも適している特定の実施形態によれば、拡散又は射出、圧密化及び冷却工程は、開放又は閉鎖モールドで実行される。

【０１１５】

上述のように、本発明の文脈において、非常に特に好ましい方法では、射出又は注入される樹脂はエポキシ樹脂である。

【０１１６】

工程ｉ）について、言及される温度は、樹脂が強化材に射出又は拡散されるときのモールド内の温度である。

【０１１７】

樹脂の射出又は注入は、通常、樹脂が射出又は注入される強化材、スタック又はプリフォームが１１０～１８０℃の温度である間に行われる。この射出又は注入段階は、通常、製造される複合部品のサイズに応じて、２分～５時間続く。

【０１１８】
複合部品を製造するために、樹脂は、減圧下、特に大気圧未満、特に１バール未満、好ましくは０．１～１バールの間の圧力で注入されることが好ましい。注入は、好ましくは、例えば真空バッグ注入によって、開放モールド（特に真空バッグが取り付けられたもの）内で行われる。加熱処理段階中、大気圧より低い圧力、特に１バール未満、好ましくは０．１～１バールの圧力を加えることもできる。
【０１１９】
本発明による他のプロセスでは、樹脂は射出によって添加され、本発明による強化材、そのような材料のスタック又はプリフォームは、特に樹脂がモールドを充填するのに十分な量で射出された後、閉鎖されるように意図されたモールド（一般的に、閉鎖モールドと呼ばれる）内に配置される。そのような場合、樹脂が射出される際、加熱処理工程は、一般的な方法で、特に１～１５０バール、好ましくは１～１０バールの圧力下で行われる。これは、当業者に周知のＲＴＭ、Ｃ－ＲＴＭ及びＨＰ－ＲＴＭプロセスの場合である。
【０１２０】
次いで、複合部品は、加熱処理に対応する圧密化工程の後に得られる。工程ｉｉ）は、樹脂／強化材（単数または複数）のアセンブリのための加熱処理工程であり、熱硬化性樹脂の架橋及び複合部品の圧密化をもたらす。この工程は、一般的に複合部品の硬化温度と呼ばれる温度Ｔａまで加熱することを含む。この温度Ｔａは、工程ｉ）の温度以上であってもよい。そのような場合であって、温度Ｔａが樹脂注入又は射出温度よりも高い場合には、工程ｉｉ）は、温度Ｔａまでの温度上昇段階を含む。
【０１２１】
複合部品は、一般に、用いられる樹脂の供給者によって推奨される加熱処理サイクルを使用して、当業者に知られている実施手法に従って、加熱を伴う通常の圧密化工程によって得られる。所望の部品を圧密化するこの工程は、重合（熱可塑性樹脂の場合）又は架橋（熱硬化性樹脂の場合）を含む。熱硬化性樹脂の場合、硬化／架橋の前に樹脂のゲル化が起こる。処理サイクル中に加えられる圧力は、大気圧又は減圧下で注入する場合は低く（特に０．１ミリバール～１バール）、ＲＴＭモールドに射出する場合は高くなる（特に１～１５０バール）。一般に、エポキシ樹脂は、０．１ミリバール～１５バール、より一般的には１～１０バールの圧力で添加される。
【０１２２】
ほとんどの場合、圧密化工程としても知られる加熱処理工程中に、加熱処理サイクルは、２つの段階、すなわち、温度Ｔａまでの温度上昇段階と、一般に硬化又は後硬化工程として知られる前記温度Ｔａでの加熱工程とを含む。温度Ｔａは、熱硬化性樹脂が架橋可能な温度である。温度Ｔａ及びこの温度での加熱時間は、選択されたエポキシ熱硬化性樹脂の完全な架橋を達成するように選択される。特に、温度Ｔａは、射出又は注入される樹脂に依る。一般に、温度Ｔａは、特に航空宇宙産業用の複合部品を製造するために使用されるエポキシ樹脂について、１２０～２２０℃、好ましくは１６０～２２０℃、より好ましくは１７０～１９０℃の範囲であり、典型的には１８０℃である。このような温度での加熱時間は、通常、３０分～５時間、典型的には１～２時間である。加熱時間は、当業者によって温度Ｔａに適合される。温度Ｔａが低いほど、樹脂を完全に硬化させるために必要な加熱時間が長くなる。
【０１２３】
従来、温度を、毎分０．１～１０℃、特に毎分１～３℃、典型的には毎分２℃上昇させる。
【０１２４】
第１の実施変形例によれば、加熱処理工程は、本発明による強化材中に存在する前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも高い温度Ｔａまで、特に０．１～１０℃／分の速度で昇温段階を含み、前記温度Ｔａで特に５分～２時間の間加熱する。熱硬化性樹脂（又はより厳密には、熱可塑性多孔質層との反応後に改質された熱硬化性樹脂系）の粘度は、熱可塑性多孔質層（単数または複数）の前記反

応性熱可塑性ポリマーの溶融とエポキシ熱硬化性樹脂の架橋の開始との間で高まる。この粘度の高まりは、エポキシ樹脂と、強化材の多孔質熱可塑性層中の反応性熱可塑性ポリマーの反応性－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基との間で起こる反応を反映している。

【０１２５】

エポキシ樹脂と、強化材の多孔質熱可塑性層中の反応性熱可塑性ポリマーの反応性－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基との反応は、加熱処理工程中に、エポキシ熱硬化性樹脂のゲル化が、それが単独で加熱処理工程に供された場合よりも早く起こるという効果も有し得る。

【０１２６】

特定の実施形態によれば、熱硬化性樹脂のゲル化は、温度Ｔａへの加熱中、および温度Ｔａでの５分～６０分の加熱時間後に起こる。エポキシ樹脂がゲル化する時間は、特に、エポキシ樹脂の反応性、エポキシ樹脂の射出／注入の温度、温度Ｔａへの上昇速度及び選択された温度Ｔａに依存する。

【０１２７】

温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも高い、本発明による複合部品の製造プロセスの第１の変形例によれば、エポキシ熱硬化性樹脂は、好ましくは、１５０℃より高いガラス転移温度Ｔｇを有する。

【０１２８】

第２の実施変形例によれば、加熱処理工程は、前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満の温度Ｔａまで、特に０．１～１０℃／分の速度で昇温段階を含み、前記温度Ｔａで特に５分～５時間の間加熱する。この場合、エポキシ樹脂の完全な架橋重合を達成するための加熱をより低い温度Ｔａで行う際には、この温度での加熱時間は、より長くてもよい。これは、使用される樹脂に応じて当業者によって調整される。ここでも、エポキシ樹脂と、強化材の多孔質熱可塑性層の反応性熱可塑性ポリマーの反応性－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基との反応は、加熱処理工程中に、エポキシ熱硬化性樹脂のゲル化が、それが単独で加熱処理工程に供された場合よりも早く起こるという効果も有し得る。

【０１２９】

温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である、本発明による複合部品の製造プロセスの第２の変形例によれば、エポキシ熱硬化性樹脂は、好ましくは、少なくとも１００℃に等しい、有利には１００～１５０℃の範囲のガラス転移温度Ｔｇを有する。

【０１３０】

また有利には、温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である、本発明による複合部品の製造プロセスの第２の変形例によれば、前記反応性熱可塑性ポリマーは１２０℃より高い溶融温度を有する。

【０１３１】

本発明の文脈において、及びプロセスがどのように実施されるかにかかわらず、加熱処理段階中に、強化材の多孔質熱可塑性層の反応性熱可塑性ポリマーの反応性官能基がエポキシ熱硬化性樹脂と反応した後に、熱硬化性樹脂のゲル化が起こる。一方、樹脂の完全な架橋中に他の反応が依然として起こり得る。

【０１３２】

加熱処理が完了すると、冷却は、冷却材として作用する流体、特に水又は水と空気との混合物を循環させることによって行われ、加熱は中断される。加圧は、通常、冷却中、特に４０℃未満の温度に達したときに中断される。

【０１３３】

当然のことながら、本発明による強化材に関連して説明したのと同じ特性及び用途が、本発明の文脈内で説明したプロセス及び使用に適用される。

【０１３４】

本発明の文脈で使用される反応性熱可塑性ポリマーは、複合部品の製造に一般的に使用されているエポキシタイプ樹脂と反応することを可能にするのに十分な量の反応性－NH_2官能基及び／又は－ＣＯＯＨ官能基を有する。例から明らかになるように、そのような反応は、得られた複合部品に特に有利な特性を付与すること、特に耐温性及び耐湿性を改善することを可能にする一方で、航空及び航空宇宙産業向けの複合部品にとって重要な満足のいく機械的特性を保持する。

【０１３５】

他の発明の他の態様

本発明は、エポキシ系樹脂以外の熱硬化性樹脂にも適用することができる。

【０１３６】

他の使用可能な熱硬化性樹脂は、特に、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、フェノール樹脂、ポリイミド、ビスマレイミド、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリアミン、ベンゾオキサジン、シアネートエステル、及びそれらの混合物から選択される。そのような樹脂はまた、選択された熱硬化性ポリマーと共に使用するための当業者に周知の１つ又は複数の硬化剤を含んでもよい。

【０１３７】

次いで、反応性ポリマー上に存在する反応性官能基は、射出又は注入された熱硬化性樹脂と反応するように当業者によって適合される。特に、不飽和ポリエステル又はビニルエステル樹脂、並びにビスマレイミドの場合、反応性熱可塑性ポリマーは、これらの樹脂と反応することを可能にする不飽和を含有し得る。

【０１３８】

フェノール樹脂の場合、反応性熱可塑性ポリマーは、例えば、このタイプの樹脂と反応することを可能にするアルコール、アルデヒド又はケトン官能基を含有し得る。

【０１３９】

エポキシ樹脂の使用のための上記の説明は、これらのタイプのプロセスに置き換えることができる。

【０１４０】

したがって、本明細書はまた、以下の態様に関する。

【０１４１】

本説明は、以下の逐次的な工程：

０）熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材を含む少なくとも１つの強化材をモールド内に配置する工程；

ｉ）モールド内に配置された前記強化材内に、特に９０～１８０℃の範囲に及びうる温度で、熱硬化性樹脂を射出又は注入する工程；

ｉｉ）前記熱硬化性樹脂の架橋及び前記複合部品の圧密化をもたらす温度Ｔａまで加熱することを含む、前記樹脂／強化材（単数種または複数種）のアセンブリのための加熱処理工程；ならびに

ｉｉｉ）工程ｉｉ）から生じる圧密化複合部品の冷却を含み、

前記熱可塑性多孔質層が、前記加熱処理工程中に前記熱硬化性樹脂と反応する反応性官能基を有することを特徴とする、複合部品を製造するためのプロセスに関する。

【０１４２】

特に、このようなプロセスでは、前記強化材の前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、強化材の総質量の最大１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材の総質量の２～６％を占める。

【０１４３】

このようなプロセスでは、強化材中に存在する多孔質層は熱硬化性樹脂と反応し、複合部品の製造に一般的に使用される熱硬化性樹脂、特にエポキシタイプの熱硬化性樹脂では、多孔質層が部分的にしか溶融可能でないか、又は完全に溶融可能でない。本発明による方法の一部として、熱可塑性多孔質層は、加熱処理段階中に熱硬化性樹脂と反応する反応

性官能基を有し、それにより、温度暴露に対する感度を低下させ、航空宇宙産業で使用される材料の温度特性を改善する。

【０１４４】

そのような複合部品製造プロセスの第１の変形例によれば、前記温度Ｔａは、前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも高い。特に、前記温度Ｔａへの加熱は、工程ｉｉ）の間に５分～２時間にわたって行われる。ほとんどの場合、加熱処理工程は、特に０．１～１０℃／分の速度で、前記温度Ｔａまでの温度上昇段階を含む。

【０１４５】

熱硬化性樹脂の粘度は、熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融と熱硬化性樹脂の架橋の開始との間で高まり得る。特に、熱可塑性多孔質層との溶融反応後の変性熱硬化性樹脂系の粘度が高まる。

【０１４６】

加熱処理工程中に、熱硬化性樹脂のゲル化が、それが加熱処理工程のみに供された場合よりも早く起こることもあり得る。

【０１４７】

熱硬化性樹脂のゲル化は、温度Ｔａへの加熱中、特に温度Ｔａで５分～６０分の加熱時間後に起こり得る。

【０１４８】

温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも高い、複合部品を製造するためのそのようなプロセスの第１の変形例によれば、熱硬化性樹脂は、好ましくは、１５０℃より高いガラス転移温度Ｔｇを有する。

【０１４９】

そのような複合部品製造プロセスの第２の変形例によれば、温度Ｔａは、前記熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である。特に、工程ｉｉ）の間に、前記温度Ｔａまで５分～５時間加熱する。好ましくは、熱硬化性樹脂のゲル化は、それが加熱処理工程に単独で供された場合よりも早く起こる。ここでも、加熱処理工程は、一般に、特に０．１～１０℃／分の速度で、前記温度Ｔａまでの温度上昇段階を含む。

【０１５０】

温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である、複合部品を製造するためのそのようなプロセスの第２の変形例によれば、熱硬化性樹脂は、好ましくは、少なくとも１００℃に等しい、有利には１００～１５０℃の範囲のガラス転移温度Ｔｇを有する。

【０１５１】

また有利には、温度Ｔａが前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度未満である、複合部品を製造するためのそのようなプロセスの第２の変形例によれば、前記反応性熱可塑性ポリマーは１２０℃より高い溶融温度を有する。

【０１５２】

複合部品を製造するためのこのようなプロセスでは、実施のそれらの変形例にかかわらず、温度Ｔａは、一般に、１２０～２２０℃の範囲、好ましくは１６０～２２０℃の範囲、より好ましくは１７０～１９０℃の範囲であり、典型的には１８０℃に等しい。

【０１５３】

複合部品を製造するための前記プロセスでは、それらの実施変形例が何であれ、加熱処理工程中に、有利には、熱硬化性樹脂のゲル化は、反応性官能基が前記熱硬化性樹脂と反応した後に起こる。

【０１５４】

更に、多孔質層の熱可塑性ポリマーと射出又は注入された樹脂との反応は、低い溶融温度を有する多孔質層の使用を可能にし、結果として、強化材の製造中及び成形中にも低温の使用を可能にし、したがってコスト及び時間の観点からの節約になる。更なる利点は、熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度を１７０℃未満、又は更には

１５０℃未満にすることができ、したがって、部品を製造するために（乾燥材料の調製から、その堆積及びプリフォームを通して）最終的に必要とされる樹脂の添加前の製造プロセスのすべての段階を１７０℃未満、更にはより良好には１５０℃未満、又は更にはそれ未満の温度で行うことができることである。したがって、より低い融点を有する反応性熱可塑性ポリマーを含むこのような多孔質層は、多孔質層（単数または複数）と繊維強化材（単数または複数）とを接合する強化材が、自動製造プロセス、特に繊維配置及びフラットレイドプリフォームの熱成形に適合する温度で製造されることを可能にする。

【０１５５】

したがって、そのようなプロセスの第二の目的は、耐衝撃性能に対する熱可塑性多孔質層を使用する有益な効果と、樹脂の注入又は射出の前の製造プロセスのすべての段階を１５０℃未満又は更には１４０℃未満の温度で、場合によっては８０～１３０℃又は１００～１３０℃の範囲で実施するのが可能であることとを組み合わせることである。

【０１５６】

したがって、有利には、複合部品を製造する前記プロセスにおいて、強化材内に存在する前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーは、１７０℃未満、更には１５０℃未満、好ましくは１００～１４０℃の範囲、より好ましくは１００～１３０℃の範囲の溶融温度を有する。

【０１５７】

前記熱硬化性樹脂の注入又は射出の前に、複合部品を製造するための前記プロセスは、前記強化材の堆積又は成形を含むことができ、前記強化材に存在する前記少なくとも１つの熱可塑性多孔質層の高温粘着性を利用し、前記熱可塑性多孔質層の前記反応性熱可塑性ポリマーの溶融温度に相関させて選択される、１７０℃未満、又は更には１５０℃未満、好ましくは８０～１４０℃、特に１００～１４０℃の範囲、より好ましくは８０～１３０℃、特に１００～１３０℃の範囲の温度に加熱することを含む。

【０１５８】

複合部品を製造するこれらの方法は、射出又は注入される樹脂がエポキシ樹脂である場合に特に適している。

【０１５９】

有利には、前記エポキシ樹脂は、９０℃の温度で１０００ｍＰａ．ｓ未満の粘度を有する。

【０１６０】

特に好ましいエポキシ樹脂には、場合により三官能性エポキシと混合された四官能性エポキシ、１つ又は複数の硬化剤及び１つ又は複数の耐衝撃性改良剤を含むものが包含される。

【０１６１】

特に、複合部品を製造するための前記プロセスでは、熱可塑性多孔質層は、いわゆる反応性熱可塑性ポリマーを含むか、又は１つ若しくは複数の反応性熱可塑性ポリマーからなり、反応性熱可塑性ポリマーは、反応性熱可塑性ポリマーの０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－NH_2官能基、及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を有する。そのような多孔質熱可塑性層は、射出又は注入された樹脂がエポキシ樹脂、特に上述の樹脂の１つである場合に特に適している。

【０１６２】

有利には、前記反応性熱可塑性ポリマーが、反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の－NH_2官能基を有し、及び／又は反応性熱可塑性ポリマーの０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の、好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～１ｍｅｑ／ｇの範囲の、より好ましくは反応性熱可塑性ポリマーの０．２０～０．９５ｍｅｑ／ｇの範囲の－ＣＯＯＨ官能基を有する。

【０１６３】

特に、反応性熱可塑性ポリマーは、前記官能基を有するポリアミド又はコポリアミドである。

【０１６４】

特に、複合部品を製造するための前記プロセスにおいて、前記少なくとも１つの多孔質層は、多孔質層の０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＮＨ$_2$官能基及び／又は多孔質層の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える量の－ＣＯＯＨ官能基を含む。ここでも、このような熱可塑性多孔質層は、射出又は注入された樹脂がエポキシ樹脂、特に前述の樹脂の１つである場合に特に適している。

【０１６５】

特定の実施形態によれば、反応性熱可塑性ポリマーは、４０００ｇ／ｍｏｌを超える数平均分子量Ｍｎを有する。

【０１６６】

特定の実施形態によれば、工程ｉ）は、樹脂射出によって実施され、工程ｉｉｉ）の加熱処理は、閉鎖モールド内で１～１５０バールの圧力下で実施される。

【０１６７】

他の特定の実施形態によれば、配置工程０）は、特に真空カバーが取り付けられた開放モールド内で行われ、工程ｉ）は、減圧下、特に０．１～１バールの圧力下で行われる。

【０１６８】

このようなプロセスで使用される強化材では、繊維強化材は異なる形態をとることができる。いくつかの実施形態では、繊維強化材は、強化糸の一方向ウェブ、強化糸の織物、又は縫製若しくはニードリングなどの任意の他の物理的手段によって互いに結合された強化糸の一方向ウェブのスタックである。

【０１６９】

繊維強化材は、特に、ガラス繊維、アラミド繊維、又は好ましくは炭素繊維からなることができる。

【０１７０】

そのようなプロセスのいくつかの実施形態によれば、使用される強化材は、本発明の文脈内で定義されるような熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した、繊維強化材に対応する強化糸の一方向ウェブからなり、好ましくは、前記強化材が、本発明の文脈内で定義されるような熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のそれぞれに接合した、繊維強化材に対応する強化糸の一方向ウェブからなり、強化糸の一方向ウェブの面のそれぞれに存在する熱可塑性多孔質層が、同一である。

【０１７１】

いくつかの実施形態によれば、前記プロセスで使用される強化材は、異なる方向に配向された繊維強化材としての強化糸の一方向ウェブのスタックからなり、本発明の文脈内で定義されるような少なくとも１つの熱可塑性多孔質層が、強化糸の２つの一方向ウェブの間に介在するか、及び／又はスタックの表面に存在する。そのようなスタックは、配列（ＣＰ／Ｒ）$_n$（ＣＰ）$_m$又は（ＣＰ／Ｒ／ＣＰ）$_n$に対応する層の重ね合わせからなってよく、ＣＰは、本発明の文脈内で定義されるような多孔質熱可塑性層を示し、Ｒは一方向ウェブであり、ｎは１以上の整数であり、ｍは０又は１である。このようなスタックでは、強化糸の一方向ウェブは、縫製、ニッティング又はニードリングによって、互いに接合するか、又は少なくとも１つの熱可塑性多孔質層と接合させることができる。

【０１７２】

前記プロセスで使用される強化材において、存在する前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、特に多孔質フィルム、格子、粉末堆積物（デポジット）、織物、又は好ましくは不織布若しくはベールである。

【０１７３】

説明の別の態様はまた、本明細書で定義されるような製造プロセスによって得られる複合部品に関する。

【０１７４】

したがって、本明細書は、熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂マトリックスを含む複合部品であって、熱可塑性多孔質層を繊維強化材の面のうちの少なくとも１つに接合した少なくとも１つの繊維強化材を含む少なくとも１つの強化材を含む、複合部品に関する。前記複合部品では、熱硬化性エポキシマトリックスと熱可塑性多孔質層（単数または複数）内に存在する熱可塑性ポリマーとの間に共有結合が存在し、前記共有結合は、前記熱可塑性ポリマーに存在する反応性官能基と熱硬化性樹脂、特にエポキシとの反応から生じる。特に、このような複合部品では、前記強化材の前記熱可塑性多孔質層（単数または複数）は、強化材の総質量の最大１０％、好ましくは強化材の総質量の０．５～１０％、より好ましくは強化材の総質量の２～６％を占める。

【０１７５】

添付の図面を参照して、以下の例により本発明を例示するが、限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

【０１７６】

【図１】本発明による強化材の一例の製造プロセスの概略図である。

【０１７７】

【図２】本発明による強化材の一例の概略図である。

【０１７８】

【図３】異なるベール及びＲＴＭ６エポキシ樹脂を２枚のガラススライドの間に配置し、１８０℃の加熱に供した場合に光学顕微鏡下で得られた画像を示す。

【０１７９】

【図４】ハードナー（硬化剤）を含まないＨｕｎｔｓｍａｎ四官能性エポキシ樹脂中の異なるベールについて、１時間１２０℃＋２時間１８０℃で２℃／分の昇温を伴うサイクルに処した際の、２℃／分の温度上昇による可逆的及び非可逆的熱流を、調節された示差走査熱量測定法によって示す。

【０１８０】

【図５】硬化中のＲＴＭ６樹脂単独の粘度、本発明に適合するＣＰ１多孔質層のスタック内で拡散した場合のＲＴＭ６樹脂の粘度、及び油中のＣＰ１多孔質層の同じスタックの粘度の変化を示す。

【０１８１】

【図６】ＲＴＭ６樹脂単独（温度上昇とそれに続く硬化）の粘度、及び、本発明に適合した－ＣＯＯＨ官能基を有する多孔質層ＣＰ１若しくはＣＰ８、又は本発明外のＣＰ９のスタック内で拡散された場合の、ＲＴＭ６樹脂の粘度の変化を示す。

【０１８２】

【図７】ＲＴＭ６樹脂の加熱処理工程（温度上昇とそれに続く硬化）中の、ＲＴＭ６樹脂が、本発明に適合したＣＰ８多孔質層又は本発明外のＣＰ９のスタック内で拡散される場合の、時間及び温度の関数としての弾性率Ｇ’及びＧ’’の変化を示す。

【０１８３】

【図８】ＲＴＭ６樹脂が、本発明に適合した－NH_2官能基を有するＣＰ２若しくはＣＰ５多孔質層又は本発明外のＣＰ４のスタック内で拡散される場合の、加熱処理工程（温度上昇とそれに続く硬化）中のＲＴＭ６樹脂単独の粘度の変化を示す。

【０１８４】

【図９】ハードナー（硬化剤）を含まないＨｕｎｔｓｍａｎ四官能性エポキシ樹脂の加熱処理段階（温度上昇とそれに続く硬化）中の、ＲＴＭ６樹脂が、本発明に適合するＣＰ１、ＣＰ２、ＣＰ５若しくはＣＰ８多孔質層、又は本発明外のＣＰ９のスタック内で拡散される場合の、ＲＴＭ６樹脂単独の粘度の変化を示す。

【０１８５】

【図１０】ハードナー（硬化剤）を含まないＨｕｎｔｓｍａｎ四官能性エポキシ樹脂の、加熱処理段階（温度上昇とそれに続く硬化）中の、本発明に適合するＣＰ８多孔質層のスタック内で拡散した場合の、時間及び温度の関数としての粘度ならびに弾性率Ｇ’及びＧ’

’の変化を示す。
【０１８６】
【図１１】樹脂が本発明に適合するＣＰ１０多孔質層のスタック、又は同じポリマーから作製された非多孔質フィルムの層のスタック内で拡散される場合の、加熱処理工程（温度上昇とそれに続く硬化）中のＲＴＭ６樹脂の粘度の変化を示す。
【０１８７】
【図１２】ＲＴＭ６樹脂が本発明に適合するＣＰ８多孔質層のスタック内で拡散されるときの、ＲＴＭ６樹脂の等温温度Ｔａ（樹脂注入及び硬化に使用される温度）に応じたゲル化時間（ゲル化点に達するまで温度Ｔａで加熱する時間）の変化を示す。
【０１８８】
【図１３】異なる層のスタック（本発明及び本発明外によるもの）中に異なるエポキシ樹脂が拡散した場合に、２℃／分で１２０℃から１８０℃まで昇温＋１８０℃にて２時間の加熱にて、樹脂のゲル化（Ｇ’及びＧ’’弾性率の交差）を達成するために必要な１８０℃での加熱時間を示す。
【０１８９】
【図１４】強化材２（本発明外）の場合において、図１４は、ＲＴＭ６樹脂の射出によって得られた複合部品について、２５℃から２７０℃まで２℃／分で温度を上昇させたときに、７０℃で１４日間のコンディショニング（状態調整）を行ったときと行わなかったときに得られたＤＭＡ曲線を示す。
【０１９０】
【図１５】強化材５（本発明による）の場合において、図１５は、ＲＴＭ６樹脂の射出によって得られた複合部品について、２５～２７０℃まで２℃／分で温度を上昇させたときに、７０℃で１４日間のコンディショニング（状態調整）を行ったときと行わなかったときに得られたＤＭＡ曲線を示す。
【０１９１】
【図１６】強化材６（本発明による）の場合において、図１６は、ＲＴＭ６樹脂の射出によって得られた複合部品について、２５℃から２７０℃まで２℃／分で温度を上昇させたときに、７０℃で１４日間のコンディショニング（状態調整）を行ったときと行わなかったときに得られたＤＭＡ曲線を示す。
【実施例】
【０１９２】
例
使用した強化材、多孔質層及び樹脂
すべての場合に使用される繊維強化材は、参照ＩＭＡ　１２Ｋの下でＨｅｘｃｅｌ　Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ、Ｄａｇｎｅｕｘ　Ｆｒａｎｃｅによって市販されている炭素繊維から製造された２１０ｇ／ｍ^{2}の一方向ウェブである。これらの１２Ｋ繊維の特性を以下の表１に要約する。
【表１】

	Ｈｅｘｃｅｌ　ＩＭＡ　１２Ｋ
引張強さ（ＭＰａ）	６．０６７
引張弾性率（ＧＰａ）	２９７
最終破断伸び（％）	１．８
密度（ｇ／ｃｍ^3）	１．７９
重量／長さ（ｇ／ｍ）	０．４４５
フィラメント径（μｍ）	５．１

【０１９３】
研究した多孔質ポリマー層を以下の表２に示す。
【表２】
表２

ポリマー層（CP）	ポリマー	層の種類	COOH官能基（meq／g）＊	NH_2官能基（meq／g）＊	層の融点（OC）	その他の情報
1（本発明）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	0．22	0．02	146	
2（本発明）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	0．02	0．34	106	
3（本発明外）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	0．11	0．08	103	
4（本発明外）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	－	0．06	126	
5（本発明）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	－	0．34	128	
6（従来技術）	エポキシ（熱硬化性）	粉末堆積物				Hexcelから市販されているPrimetex fabric 43098 S 1020 S E01 1Fに使用
7（従来技術）	Arkemaから市販されているPlatamid（登録商標）HX2632コポリアミド	ベール（不織布）	－	－	105	出願WO2019/102136で架橋前に使用された層
7a（従来技術）	部分架橋の、Arkemaから市販されているPlatamid（登録商標）HX2632コポリアミド	ベール（不織布）	－	－	100	出願WO 2019/102136で使用された層
8（本発明）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	0．46	0．02	121	
9（従来技術）	コポリアミド	ベール（不織布）	0．10	0．12	160	比較のための、WO2019／102136で使用されるProtechnicによって市販されているベール1R8D04
10（本発明）	Arkemaコポリアミド	ベール（不織布）	0．23	－	125	

【０１９４】
＊ｍｅｑ／ｇポリマー＝ｍｅｑ／ｇ多孔質層
【０１９５】
表３は、多孔質層を形成するために使用されるポリマーのいくつかの詳細を示す。

【表３】

表３

ポリマー層（CP）	coPA:質量%比						アミン官能基及び酸官能基のための二酸及びジアミン／トリアミン原料＊＊			架橋用原料＊＊
	6	66	6.10	6.12	11	12	アジピン酸 DC6	ヘキサメチレンジアミン HMDA	ジエチレントリアミン DETA（多官能モノマー）	ウンデシレン酸（不飽和一酸）
1（本発明）	35	30	35	－	－	－	1.3	－		
2（本発明）	22	28	－	－	－	50	－	1.80	－	
5（本発明）	20	－	－	30	－	50	－	1.80	－	
8（本発明）	25	－	－	25	－	50	3.6	－	0.23	1

（＊＊）：（ｃｏＰＡ形成に使用した配合物の重量%）

【０１９６】

比較のために使用された多孔質層は、以下から作製された：

１）ＣＰ９：Ｐｒｏｔｅｃｈｎｉｃ（６６，ｒｕｅ ｄｅｓ Ｆａｂｒｉｑｕｅｓ，６８７０２－ＣＥＲＮＡＹ Ｃｅｄｅｘ－Ｆｒａｎｃｅ）によって市販され、１６０℃の溶融温度を有する１Ｒ８Ｄ０４熱可塑性ベール－このベール（以下、１Ｒ８Ｄ０４ベールと称する）は、メルトブローン（溶融紡糸）され、繊維強化材への積層前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

２）ＣＰ７：Ａｒｋｅｍａによって市販され、１１７℃の溶融温度を有する、（ＵＶ、ガンマ又はベータ処理下で三次元ネットワークを得ることを可能にする末端不飽和を有するコポリアミド）Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ＨＸ２６３２ポリマーから製造された繊維ベール－このベール（以下、ＨＸ２６３２ベールと称する）は、メルトブローンされ、繊維強化材に積層する前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量、及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

ＣＰ７ａ：Ａｒｋｅｍａによって市販され、１０９℃の溶融温度を有する、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ＨＸ２６３２ポリマーで作製され、ベータ処理（ＷＯ２０１９／１０２１３６に記載されている１００ｋＧｙ）下で架橋された、繊維ベール。このメルトブローンベールは、単位面積当たりの質量が４ｇ／ｍ^{2}であり、繊維強化材に積層する前の厚みが１００μｍであり、ベータ処理下で部分的に架橋されている。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

３）ＣＰ６：Ｈｅｘｃｅｌ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ、Ｄａｇｎｅｕｘ Ｆｒａｎｃｅによって市販され、Ｐｒｉｍｅｔｅｘ ４３０９８ Ｓ １０２０ Ｓ Ｅ０１ １Ｆ ｆａｂｒｉｃで使用されるエポキシ粉末の層を堆積させることによる製品。粉末は、５１μｍ（Ｄ５０、中央値）の平均直径、及び５４～６５℃の範囲のガラス転移温度を有する。

４）ＣＰ３：Ａｒｋｅｍａによって市販され、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ポリマーから作製され、１０３℃の溶融温度を有する繊維ベール－このベールはメルトブローンされ、繊維強化材と積層する前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚み

を有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

５）ＣＰ４：Ａｒｋｅｍａによって市販され、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ポリマー製の繊維ベールであって、１２６℃の溶融温度を有する繊維ベール－このベールは、メルトブローンされ、繊維強化材への積層前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

【０１９７】

本発明による多孔質層は、以下から作製された：

１）ＣＰ１：Ａｒｋｅｍａによって市販され、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ポリマーから作製され、１４６℃の溶融温度を有する繊維ベール－このベールはメルトブローンされ、繊維強化材と積層する前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

２）ＣＰ２：Ａｒｋｅｍａによって市販され、Ｐｌａｔａｍｉｄ（登録商標）ポリマー製の繊維ベールであって、１０６℃の溶融温度を有する繊維ベール－このベールは、メルトブローンされ、繊維強化材への積層前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

３）ＣＰ５：１２８℃の溶融温度を有する、Ａｒｋｅｍａ製のコポリアミドベール－このベールはメルトブローンされ、繊維強化材と積層する前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

４）ＣＰ８：１２１℃の溶融温度を有し、Ａｒｋｅｍａ製のコポリアミドベール－このベールはメルトブローンされ、繊維強化材と積層される前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

５）ＣＰ１０：１２５℃の溶融温度を有する、Ａｒｋｅｍａ製コポリアミドベール－このベールはメルトブローンされ、繊維強化材と積層する前に４ｇ／ｍ^{2}の単位面積当たりの質量及び１００μｍの厚みを有する。その繊維は、１５μｍの直径を有する。このような層の開口率は５０％程度である。

【０１９８】

複合部品を製造するために使用される熱硬化性樹脂を以下の表４に示す。

【表４】

表４

樹脂タイプ 商品名	供給業者	硬化温度および時間の 主要な特性
HexFlow（登録商標） RTM6四官能性エポキシ	Hexcel Composites	180℃、最低90分
HexFlow（登録商標） HF620四官能性エポキシ	Hexcel Composites	180℃、2時間
Prism（登録商標） EP2400三官能性エポキシ	Solvay	180℃、2時間
Prism（登録商標） EP2410三官能性エポキシ	Solvay	180℃、2時間

＊製品シート推奨

【０１９９】
－ＮＨ$_2$官能基及び－ＣＯＯＨ官能基の量を測定するための方法：
【０２００】
存在する反応性－ＣＯＯＨ官能基又は－ＮＨ$_2$官能基の量は、電位差滴定によって評価することができる。－ＣＯＯＨ官能基の量は、アルコール溶液中の水酸化テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム（（Ｃ$_4$Ｈ$_9$）$_4$Ｎ$^+$ＯＨ$^-$ＴＢＡＯＨ）を用いた多孔質層の酸塩基滴定によって測定され、－ＮＨ$_2$官能基の量は、酢酸中の過塩素酸（ＨＣｌＯ$_4$）を用いた滴定によって測定される。結果は、評価したポリマーのｍｅｑ／ｇで表す。Ｍｅｔｒｏｈｍによる「Ｐｏｔｅｎｔｉｏｍｅｔｒｉｃ ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｏｆ ｃａｒｂｏｘｙｌ ａｎｄ ａｍｉｎｏ ｅｎｄ ｇｒｏｕｐｓ ｉｎ ｐｏｌｙｅｓｔｅｒｓ ａｎｄ ｐｏｌｙａｍｉｄｅｓ」と題する文献ＡＢ－０６８に記載されている方法は、存在するカルボン酸及びアミン官能基を測定するために使用される電位差滴定手順を詳述している。
【０２０１】
アッセイに使用される試薬は以下の通りである：
・ＴＢＡＯＨ（イソプロパノール中濃度０．１ｍｏｌ／Ｌ）＝ＣＯＯＨ反応性官能基のための反応性滴定剤、
・ＨＣｌＯ$_4$（氷酢酸中濃度０．１ｍｏｌ／Ｌ）＝ＮＨ$_2$反応性官能基のための反応性滴定剤、
・ベンジルアルコール。
【０２０２】
ＣＯＯＨ反応性官能基の量を測定するため、０．５～１．５ｇの試料をビーカーに秤量し、１００ｍＬのベンジルアルコールと混合し、沸点まで加熱することによって希釈する。約８０～１００℃に冷却した後、ＴＢＡＯＨで滴定を行う。ビュレットの端部を溶液にわずかに浸漬する。同じ条件でブランク値（すなわち、試料を添加しない）を求める。
【０２０３】
ＮＨ$_2$反応性官能基の量を測定するため、０．５～１．０ｇの試料をビーカーに秤量し、１００ｍＬのベンジルアルコールと混合し、沸点まで加熱することによって希釈する。約８０～１００℃に冷却した後、過塩素酸ＨＣｌＯ$_4$を用いて滴定を行う。ビュレットの端部を溶液にわずかに浸漬する。ブランク値は、同じ条件下で測定される。
【０２０４】
次いで、反応性官能基の量は、以下の式に従って計算される。
【０２０５】
反応性官能基の量（ＣＯＯＨ又はＮＨ$_2$、μｅｑ／ｋｇ）＝
【数１】

$$\frac{(A-B)\times t\times 100}{E}$$

【０２０６】
上記式中、Ａは試料滴定剤消費量（ｍＬ）、Ｂはブランク滴定剤消費量（ｍＬ）、ｔは滴定剤の力価（ｔｉｔｒｅ：タイター）、Ｅは試料質量（ｇ）である。
【０２０７】
滴定剤の力価（ｔｉｔｒｅ：タイター）は、Ｍｅｔｒｏｈｍ ｂｕｌｌｅｔｉｎ ２０６／５ ｅ「Ｔｉｔｅｒ ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ ｉｎ ｐｏｔｅｎｔｉｏｍｅｔｒｙ」に従って電位差測定によって測定される。ＴＢＡＯＨの場合、安息香酸が一般的に使用される。ＨＣｌＯ$_4$については、ＴＲＩＳ（（トリス－ヒドロキシメチル）－アミノ－メタン）が一般的に使用される。
【０２０８】
ベールの積層－ベール化したＵＤ強化材の取得

【０２０９】
ベールは、ＷＯ２０１０／０６１１１４に記載されるように、図１を参照して、以下に詳述される機械を使用する製造ラインを使用して、炭素糸の一方向ウェブに接合される。得られた強化材１は、図２に概略的に示されている。強化材１は、ベール４、５で炭素糸３の一方向ウェブ２の面のそれぞれに接合された一方向ウェブ２からなり、接合は、熱可塑性ベール４、５の高温粘着性のおかげで達成されている。
【０２１０】
炭素糸３は、クリール４０上に固定された炭素糸の対応するスプール３０から巻き出され、コーム５０を通過し、ガイドローラ６０、コーム７０、及びガイドバー８０ａによって装置の軸に導入される。
【０２１１】
炭素糸３は、加熱バー９０によって予熱された後、一方向ウェブ２の単位面積当たりの所望の炭素質量まで拡開バー８０ｂ及び加熱バー１００によって拡開される。ベール４及び５のロール１３ａ及び１３ｂは、張力なしで巻き戻され、自由回転非電動ロール１４ａ、１４ｂ、１４ｃ、１４ｄと加熱バー１２ａ、１２ｂとの間に固定された連続ベルト１５ａ及び１５ｂによって搬送される。ベール４及び５は、炭素糸３と接触する前にゾーン１１ａ及び１１ｂで予熱され、空隙が制御された２つの加熱バー１２ａ及び１２ｂの両側に積層される。冷却され得るカレンダ１６は、次いで、両側にベールを有する一方向ウェブに圧力を加え、リボン形態の強化材１をもたらす。戻りローラ１８は、上記のように形成された強化材１からロールを形成するために、モータ駆動の巻取り１９及び巻取りトリオ２０を備える牽引システムに強化材１を向け直す。
【０２１２】
実施した試験
Ⅰ．測定
ＤＳＣ：示差走査分析。分析は、フランスのガイアンコートにあるＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製のＤｉｓｃｏｖｅｒｙ ２５装置で行った。
【０２１３】
ＤＭＡ：動的機械分析。分析は、規格ＥＮ ６０３２（１Ｈｚ、１℃／分、振幅１５μｍ）に従って、フランス、ＧｕｙａｎｃｏｕｒｔのＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製のＱ８００機器で行った。
【０２１４】
高温顕微鏡分析：分析は、Ｌｉｎｋａｍ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ（Ｔａｄｗｏｒｔｈ、英国）製の加熱システムを備えたＺｅｉｓｓ（Ｍａｒｌｙ－ｌｅ－Ｒｏｉ、フランス）製のＡｘｉｏ Ｍ２ｍ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ Ｉｍａｇｅｒで行った。
【０２１５】
レオロジー：粘度分析は、フランス、ＣｏｕｒｔａｂｏｅｕｆのＴｈｅｒｍｏｆｉｓｈｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ製のＨＡＡＫＥ Ｍａｒｓ ６０レオメータで行った。分析は、ＥＮ６０４３に従って２℃／分、１０ｒａｄ／秒で行ったが、歪みは１０％ではなく４％であった。
【０２１６】
Ⅱ．ＲＴＭ６樹脂中の移動度に対する反応性官能基のレベルの影響
研究する多孔質層（ＣＰ）及び前記多孔質層に適用されたＲＴＭ６エポキシ樹脂を２枚のガラススライドの間に置き、全体を光学顕微鏡下に配置する。次いで、アセンブリ全体を、複合部品の製造中にＲＴＭ６エポキシ樹脂が注入又は射出されるときの最終温度に対応する１８０℃の温度まで２℃／分の温度上昇に供する。これは、樹脂の予備架橋が使用されないため、ＣＰ層の温度抵抗性に対する臨界的なサイクルである。
【０２１７】
図３は、１８０℃、すなわち樹脂の後架橋で得られた画像を示す。本発明の定義に対応しないＣＰ３、ＣＰ４及びＣＰ７層の場合、ベールが樹脂中で溶解するか又は完全に一体

性（ｉｎｔｅｇｒｉｔｙ：結着性、完全性）を失うことが分かる。また、本発明に対応するＣＰ８層の場合、ベールが樹脂中で一体性を失うように見受けられ、多孔質層の反応性と一体性とが非相関であるという兆候がある。しかしながら、依然として樹脂中の多孔質層の移動度の低下が観察され、それで十分である。

【０２１８】

一方では、０．１５ｍｅｑ／ｇを超える量に相当する多孔質層中の－NH_2官能基の存在が、部分的に架橋された熱可塑性ポリマーで形成された多孔質層ＣＰ７ａと同様に、到達温度が多孔質層の融点をはるかに超える場合（多孔質層ＣＰ２及びＣＰ５）でも、エポキシ樹脂と接触して多孔質層の一体性を保持することを可能にすることは、非常にはっきりしている。この一体性の保持は、多孔質層と樹脂との間で反応が起こったことを明らかに示している。

【０２１９】

同様に、多孔質層中の０．２０ｍｅｑ／ｇを超える－ＣＯＯＨ官能基の量が、エポキシ樹脂との接触における反応性のために必要とされる（多孔質層ＣＰ１、ＣＰ８、ＣＰ１０）が、これはその一体性の保持を必然的にもたらすのではない。それにもかかわらず、移動度の低下及び樹脂中の多孔質層の溶解が観察され、これは多孔質層と樹脂との間で反応が起こったことを明確に示している。したがって、これらの観察結果は、多孔質層とエポキシ樹脂との間の反応が、多かれ少なかれ多孔質層の一体性の顕著な保持をもたらし得るという事実を強調している。試験された多孔質層と樹脂の間の反応の有無を決定するために、さらなる研究が行われた。

【０２２０】

ＩＩＩ．エポキシ官能基に対する多孔質層の反応性の実証

ハードナー（硬化剤）を含まないＨｕｎｔｓｍａｎ四官能性エポキシ及び多孔質層を用いて様々な結果が得られた：

・調節された示差走査熱量測定（Ｍｏｄｕｌａｔｅｄ　ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ、ＭＤＳＣ：変調示差走査熱量測定）

・平面レオロジー。

【０２２１】

調節された示差走査熱量測定（ＭＤＳＣ：変調示差走査熱量測定）

約２ｍｇの多孔質層に約１８ｍｇのエポキシを含浸させ、アセンブリを密閉アルミニウムＤＳＣカプセルに入れ、次いでこれに穴を開けた。次いで、得られたカプセルをオーブンに入れ、注入又は射出による複合部品の製造中に使用される従来のサイクルと同等の温度サイクルに供した：１時間１２０℃＋２時間１８０℃、２℃／分の温度上昇。硬化後、試料を室温までゆっくりと自然冷却した。

【０２２２】

次いで、得られた試料を２℃／分でＭＤＳＣによって分析して、可逆的現象（エポキシ及びベールガラス転移、ベール溶融）と不可逆的現象（発熱性樹脂架橋）とを区別した。結果を図４に示す。

【０２２３】

最初の観察は、ＭＤＳＣ曲線が－１５／－２０℃程度のガラス転移で不変のままであるので、硬化サイクルがエポキシに影響を及ぼさないことである。一方、硬化サイクル中に多孔質層とエポキシとが反応した場合、多孔質層はもはや再結晶することができず、したがってＭＤＳＣ分析ではもはや融点を示さないことは明らかである（多孔質層ＣＰ１及びＣＰ２）。逆に、多孔質層がエポキシと反応しない場合、約１５０℃で可視的な多孔質層ＣＰ９の融点によって示されるように、冷却時に再結晶することができる。

【０２２４】

第２の観察は、高温でのエポキシ架橋の開始であり、これは、樹脂が多孔質層と部分的に反応することができたときに１０～２０℃早く起こる。

【０２２５】

最後に、多孔質層がエポキシと反応することができる場合、約１０～２０℃でわずかな

ガラス転移が観察される。このガラス転移は、多孔質層との架橋を開始したエポキシの一部のガラス転移であり得る。

【０２２６】

平面レオロジー

０．１２ｇの多孔質層を有する直径３５ｍｍのディスクを、多孔質層のいくつかのプライを積み重ねることによって調製した。次いで、得られたディスクをＲＴＭ６エポキシ樹脂に浸漬して完全に含浸させ、次いでレオメータの底板上に配置した。次いで、エポキシ樹脂が含浸された多孔質層試料が位置する０．５ｍｍの空隙が得られるまで、上部プレートを下げるにつれて余分な樹脂を除去した。

【０２２７】

規格ＥＮ６０４３によれば、課された歪みは４％であり、剪断周波数は１０ｒａｄ／ｓであり、硬化サイクルは１２０℃で１時間の等温、続いて２時間に渡って２℃／分で１８０℃までの昇温であった。

【０２２８】

図５は、硬化中の粘度の変化を示しており、ＣＰ１多孔質層の溶融後、粘度は徐々に増加するが、多孔質層が存在しない場合、ＲＴＭ６樹脂の粘度は安定なままであり、架橋が起こる前に温度が上昇するにつれてわずかに低下することさえ明らかである。ＣＰ１多孔質層の存在下での系粘度の増加が多孔質層のみによるものであることを確実にするために、多孔質層を１２０℃でＲＴＭ６と同一の粘度の油（ＰＭＸ－５０油）に浸漬することによっても同じ試験を行った。次いで、ＣＰ１多孔質層は、より大きな程度まで溶融し（粘度レベルは、ＲＴＭ６において１０倍の低下であったのと比べてより大きく２０倍の低下であった）、次いで混合物の粘度が一定のままであることが観察された。したがって、この観察により、多孔質層の溶融に続いて観察されたＲＴＭ６多孔質層／樹脂系の粘度の増加は、ＲＴＭ６樹脂（より具体的にはそのエポキシ官能基）とＣＰ１多孔質層（より具体的にはその反応性官能基－ＣＯＯＨ）との間の反応によるものであることが確認された。

【０２２９】

図６は、同じタイプの結果を示すが、－ＣＯＯＨ官能基を有する異なる多孔質層の存在下にて：ＣＰ１及びＣＰ８は本発明に適合し、ＣＰ９は０．１０ｍｅｑ／ｇの－ＣＯＯＨ官能基及び０．１２ｍｅｑ／ｇの－NH_2官能基のみを有し、したがって本発明の範囲外である。

【０２３０】

これらの結果は、多孔質ポリアミド層中の－ＣＯＯＨ官能基の量を制御することによって、－ＣＯＯＨ官能基とエポキシ樹脂との反応レベルを制御することが可能であることを明確に示している。

【０２３１】

ゲル化点（ｇｅｌ　ｐｏｉｎｔ又はｇｅｌｌｉｎｇ　ｐｏｉｎｔ）では貯蔵弾性率Ｇ’及び損失弾性率Ｇ’’が同等であるため、剪断レオロジーを使用して架橋を監視することもできる。したがって、ゲル化点は、２つの曲線Ｇ’とＧ’’との間の交点に対応する。

【０２３２】

多孔質層（ＣＰ８）の－ＣＯＯＨ官能性のレベルを増加させることによって、５０分の実験後及び１５８℃でのＧ’及びＧ’’弾性率の交差によって示されるように、多孔質層とＲＴＭ６樹脂との間の架橋を達成することが可能である（図７）。ＣＰ９多孔質層の存在下では、ＲＴＭ６のゲル化点は実質的に変化しないままであり、多孔質層が樹脂と反応しないことが確認される。

【０２３３】

同様に、図８は、－NH_2官能基を有する異なる多孔質層の存在下での粘度の変化を示す。ここでも、多孔質ポリアミド層中の－NH_2官能基のレベルを増加させることによって、－NH_2官能基とエポキシ樹脂との間の反応のレベルを制御することが可能である。

【０２３４】

これらの結果は、試験される多孔質層をＲＴＭ６樹脂ではなく、ハードナー（硬化剤）

を含まないＨｕｎｔｓｍａｎ四官能性エポキシに浸漬する第２の一連の実験によって補完され、これは、エポキシ／ハードナー反応の反応速度がエポキシ単独の反応速度より速いことによりＲＴＭ６樹脂内のハードナーの存在によってマスキングされ得るポリアミドの反応性官能基とエポキシ間の反応をより強調する。試験条件は、それ以外は厳密に同一であり、得られた結果を図９に示すが、これはエポキシ／ポリアミド系のゲル化を監視することを可能にした。ＣＰ８層では、温度上昇に伴って粘度の明確な増加が観察されるが（図９）、１５５℃で２８分間の温度上昇後にＧ’及びＧ’’弾性率が交差するようにも見える（図１０）。エポキシ樹脂のみが１８０℃で１１時間超後にゲル化することに留意することが重要であり、これはまた、図１０で観察されるゲル化点が多孔質層とエポキシとの間の反応に起因することを裏付けている。他のＣＰ１、ＣＰ２及びＣＰ５層については、エポキシのゲル化点の変化は観察されないが、多孔質層の溶融の制限並びに混合物の粘度の増加が観察され、反応性官能基とエポキシとの間の反応を示している。対照的に、ＣＰ９層は著しく溶融し、混合物の粘度は試験中一定のままであり、相互作用又は反応性がないことを示している（図９）。

【０２３５】

ＩＶ．ＲＴＭ６樹脂のエポキシ反応性に対する多孔質層構造の影響の非存在

使用したポリアミド層の構造がＲＴＭ６樹脂のエポキシとの反応性に何らかの影響を及ぼすかどうかを評価するために、不織布形態の多孔質層１０（ＣＰ１０）のポリアミドについても、厚み１００μｍの非多孔質フィルムの形態で試験した。図１１（多孔質層又はポリアミドフィルムの構造によるエポキシ／ポリアミド試料の１２０℃から１８０℃まで２時間の２℃／分の温度上昇中の粘度の変化を示す）は、層の構造がエポキシとの反応性に影響を及ぼさないことを示す。したがって、ポリアミドの－ＣＯＯＨ官能基の接触可能性は、不織布（ＣＰ１０）の形態であっても非多孔質フィルムの形態であっても同じままである。

【０２３６】

Ｖ．融点未満の温度での多孔質層の反応性

多孔質層がその融点未満でＲＴＭ６樹脂と反応する能力を、ＣＰ８多孔質層を用いて検証した。図１２は、ＲＴＭ６試料及びＲＴＭ６／多孔質層ＣＰ８試料の試験中に適用された等温温度Ｔａ（樹脂注入及び硬化に使用される温度）によるゲル化時間（ゲル化点に達するまで温度Ｔａで加熱する時間）の変化を示す。図１２は、多孔質層が反応し、ＲＴＭ６のゲル化点を、その融点未満でさえも改良（改変）することができることを示す。したがって、ＣＰ８／ＲＴＭ６多孔質層の反応速度は、２つの材料が多孔質層の融点を超えて接触すると加速されることが明らかである（多孔質層の移動度がより大きくなり、従ってポリアミドの－ＣＯＯＨ官能基の接触可能性が増加する）が、融点未満でも反応が可能である。

【０２３７】

ＶＩ．様々な市販の樹脂への適用

様々な多孔質層を上記の４つの市販の樹脂、すなわちＲＴＭ６、ＨＦ６２０、ＥＰ２４００及びＥＰ２４１０に浸漬した。次いで、ゲル化点を、１２０℃から１８０℃に２℃／分で昇温＋１８０℃にて２時間でのＧ’及びＧ’’弾性率の交点として測定した。図１３は、得られた結果を示す。１８０℃の加熱段階中にゲル化が起こる場合、違いはゲル化を達成するのに必要な加熱時間であり、これは図１３の上部に示されている。

【０２３８】

一方ではＲＴＭ６樹脂とＨＦ６２０樹脂との反応性の違い、他方ではＥＰ２４００樹脂とＥＰ２４１０樹脂との反応性の違いは明らかであり、１８０℃でゲル化を達成するのに必要な非常に異なる時間に反映される。樹脂の反応性が低下すると、多孔質層が反応する時間が長くなる。したがって、反応性官能基とエポキシとの間の反応は以前に実証されたように起こるが、多孔質層ＣＰ１（本発明に適合して－ＣＯＯＨ官能基を有する）及びＣＰ５（本発明に適合して－NH_2官能基を担持する）は、ＲＴＭ６のゲル化点に影響を及ぼさない。一方、これらの同じ層では、ゲル化点は、ＨＦ６２０樹脂について改良され、

ＥＰ２４００及びＥＰ２４１０樹脂については更に大幅に改良される。したがって、ＨＦ６２０、ＥＰ２４００及びＥＰ２４１０樹脂の場合のエポキシ／ハードナー（硬化剤）反応速度が遅いため、反応性官能基とエポキシとの間の反応は、樹脂のゲル化点により大きな影響を与える。いずれの場合も、ゲル化点が、ＲＴＭ６樹脂の場合、本発明による多孔質層で改良されているか否かにかかわらず、前述のように、前記層によって有される反応性官能基とエポキシ樹脂との間に反応が存在し、これは、以下の段落ＩＶに示されるように、機械的特性の維持においても実現する。逆に、ＣＰ４及びＣＰ９多孔質層（本発明の範囲外）では、樹脂：ＥＰ２４００及びＥＰ２４１０又はＲＴＭ６及びＨＦ６２０にかかわらず、ゲル化点に変化はない。このことから、この場合、エポキシ樹脂との反応がないことが確認される。

【０２３９】

これらの結果はまた、試験した樹脂に対するエポキシ官能性の影響を強調している。ＲＴＭ６及びＨＦ６２０樹脂の場合、エポキシは四官能性であるが、ＥＰ２４００及びＥＰ２４１０樹脂の場合、それらは三官能性である。これは、後者の２つの樹脂の場合に接触可能なエポキシ基が少なく、その結果、ＲＴＭ６及びＨＦ６２０樹脂と特に迅速に反応した多孔質層ＣＰ８の場合に特に見られるように、多孔質層との反応性がより遅くなることを意味する。しかしながら、これは、他の多孔質層（ＣＰ１、ＣＰ５）が反応する時間を残す。

【０２４０】

ＶＩＩ．複合材の機械的特性に対する多孔質層の反応性の影響

表５に示すように、７つの強化材、本発明による４つの材料、および、比較目的のための４つの材料を比較した。

【表５】

表５

	比較材料1	比較材料2	本発明による材料3	本発明による材料4
多孔質層	Primetex織物エポキシ粉末（CP6）	ベール1R8D04（CP9）	CP1	CP2
	本発明による材料5	本発明による材料6	比較材料7	比較材料7a
多孔質層	CPS	CPS	CP7	CP7a

【０２４１】

両側の多孔質層に接合する一方向性カーボンウェブを製造するために使用される条件を以下の表６に示す。

【表６】

表６：各側のベールに接合された一方向ウェブを実施するためのプロセスパラメータ

材料	測定された一方向ウェブの単位面積当たりの質量（g／m2）	線速度（m／分）	Tバー(℃)（90）	Tバー(℃)（100）	Tセール予熱(℃)（11a、11b）	Tバー(℃)（12a、12b）
2	210	2.4	200	200	160	180
3	210	2.4	60	65	85	100
4	210	2.4	60	65	85	100
5	210	2.4	60	65	85	100
6	210	2.4	60	65	85	100
7	210	2.4	60	65	85	100
7a	210	2.4	60	65	85	100

【０２４２】

炭素坪量に適合した積重ね順序からなる３４０ｍｍ×３４０ｍｍのプリフォームをプレス下で射出成形モールドに配置した。プリフォームを囲む既知の厚みのフレームは、所望の繊維体積比ＦＶＲを得ることを可能にした。

【０２４３】

参照ＨｅｘＦｌｏｗ　ＲＴＭ６としてＨｅｘｃｅｌによって市販されているエポキシ樹脂を、プレス内で１２０℃に維持したプリフォームを通して２バール下、８０℃で射出した。プレスによって加えられた圧力は５．５バールであった。プリフォームが充填され、樹脂がモールドから出た後、出口パイプを閉じ、加熱処理サイクルを開始した：１８０℃まで３℃／分、続いて１８０℃に２時間加熱し、５℃／分に冷却した。

【０２４４】

次いで、試験片を適切な寸法に切断して、表７に要約されている衝撃後圧縮試験（ＣＡＩ）、面内剪断試験（ＩＰＳ）、及び開孔圧縮試験（ＯＨＣ）を行った。

【表７】

表７

	IPS	CAI	OHC
プリフォームプライ配向	[45／135]2s	[45／0／135／90]3s	[45／0／135／90]3s
試験機	インストロン5582	Zwick Z300	Zwick Z300
EN規格	6031	6038	6036

【０２４５】

これらすべての試験で得られた結果を表８～表１０に示す。提示された機械的結果は、本発明による結果が、特に耐衝撃性（ＣＡＩ）に関して最適な特性で複合部品を得ることを可能にし、機械的特性は、開孔圧縮（ｏｐｅｎ　ｈｏｌｅ　ｃｏｍｐｒｅｓｓｉｏｎ、ＯＨＣ）又は面内剪断（ｉｎ－ｐｌａｎｅ　ｓｈｅａｒ、ＩＰＳ）などの孔に対する感度を示すことを実証している。

【０２４６】

一方、エポキシ粉末（比較材料１）は、８０～１３０℃の間の温度でドライプリフォー

ム製造プロセスのすべての工程を実行するという問題を解決するが、最適な機械的特性を有する複合部品を製造しない。一方、従来のポリアミドベール（比較材料２）は、最適な機械的特性を与えるが、製造及び成形のためにより高い温度を必要とする。対照的に、本発明による材料は、両方の問題に対処する。

【０２４７】

したがって、本発明による材料３～６は、１３０℃未満の温度での製造及び成形プロセスと、複合部品の最適な機械的特性との両方を組み合わせることを可能にする。多孔質層の一体性が失われ、多孔質層の移動度のみが低下した場合（ＣＰ８層を有する材料６）であっても、又は、多孔質層がＲＴＭ６樹脂のゲル化時間を変更しない場合（ＣＰ１層を有する材料３又はＣＰ５層を有する材料５）であっても、本発明で使用される材料が何であるかにかかわらず、機械的性能は同等であることも強調されるべきである。したがって、すべての場合において、本発明による材料では、反応性官能基／エポキシ官能基反応は、その低い融点にもかかわらず、多孔質層の存在に起因して、得られた複合部品の機械的特性の低下を防止するのに十分である。同様に、本発明による材料では、機械的特性は、熱可塑性ＣＰ７ａ層が部分的に架橋されている比較材料７ａで得られた特性と同等であることが分かる。

【０２４８】

ＩＰＳ性能もまた、比較材料７よりも改善される。

【表８】

表８－ＩＰＳ

IPS	比較材料1	比較材料2	本発明による材料3	本発明による材料4
モジュール（乾燥、23℃）（GPa）	4. 1	4. 4	4. 5	4. 4
0. 2%応力（乾燥、23℃）（MPa）	39	38	39	40
モジュール（乾燥90℃）（GPa）	3. 6	3. 4	3. 8	3. 8
0. 2%応力（乾燥90℃）（MPa）	32	29	31	32
IPS	本発明による材料5	本発明による材料6	比較材料7	比較材料7a
モジュール（乾燥23℃）（GPa）	4. 6	4. 6	4. 2	4. 6
0. 2%応力（乾燥23℃）（MPa）	41	41	40	41
モジュール（乾燥90℃）（GPa）	3. 5	3. 6	2. 9	3. 9
0. 2%応力（乾燥、90℃）（MPa）	30	30	25	33

【表９】

表９－ＯＨＣ

OHC圧縮	比較材料1	比較材料2	本発明による材料3	本発明による材料4
乾燥、23℃（MPa）	257	285	300	285
乾燥、90℃（MPa）	228	228	218	218
OHC圧縮	本発明による材料5	本発明による材料6	比較材料7	比較材料7a
乾燥、23℃（MPa）	291	292	285	295
乾燥、90℃（MPa）	220	210	99	238

【０２４９】

表９から分かるように、ＯＨＣ性能は、本発明による材料と同じ又は更に良好である。

【表１０】

表１０－ＣＡＩ

60%FVRに正規化したCAI（乾燥、23℃）	比較材料1	比較材料2	本発明による材料3	本発明による材料4
30J（MPa）	126	259	293	290
70J（MPa）	－	192	241	237
60%FVRに正規化したCAI（乾燥、23℃）	本発明による材料5	本発明による材料6	比較材料7	比較材料7a
30J（MPa）	264	264	167	255
70J（MPa）	－	－	－	211

【０２５０】

本発明による材料では、表１０に示すＣＡＩ性能は、同等の融点を有する比較材料１及び７で得られたものよりも良好である。一方、これらは、より高温の成形を必要とする比較材料２で得られたものと同等である。

【０２５１】

ＶＩＩＩ．温度コンディショニング（状態調整）中の安定性に対する多孔質層の反応性の影響

実施された試験は、熱可塑性多孔質層を含む強化材とＲＴＭ６樹脂とを接合して得られた複合部品が、温度応力を受けたときに２つの転移を有することを示した。第１の転移は、エポキシ樹脂で富化された多孔質熱可塑性層のガラス転移に対応し、１００℃未満の温

度で起こり、一方、第２の転移は、エポキシマトリックスのガラス転移に対応し、約２００℃の温度で起こる。

【０２５２】

攻撃的な流体と接触する複合材料のほとんどのエージングは、７０℃までの温度で、様々な長さの接触時間で行われる。比較材料２（ＣＰ９－１Ｒ８Ｄ０４多孔質層を伴う）を７０℃でエージングすると、エポキシ樹脂の硬化及び相分離により、エポキシ樹脂が豊富な熱可塑性多孔質層のガラス転移の変化が観察された。結果の一例が図１４に示されており、これはＤＭＡストレス（７０℃で１４日間のコンディショニングの有無で得られたＤＭＡ曲線：２５℃から２７０℃まで２℃／分）に対する材料の応答を示す。転移は、７０℃でエージングするとき約６０℃から約１００℃に著しく変化するが、ＲＴＭ６のガラス転移は変化しない（図示せず）。

【０２５３】

逆に、本発明による材料５及び６に本発明による多孔質層を使用する場合（それぞれ図１５及び図１６）、エポキシ樹脂と反応した可能性がある熱可塑性多孔質層のガラス転移は、７０℃でエージングした場合に比較的安定なままであることは明らかである。これは、ＲＴＭ６樹脂が硬化したときに、２つの化学反応した材料の間に相分離がないためである。

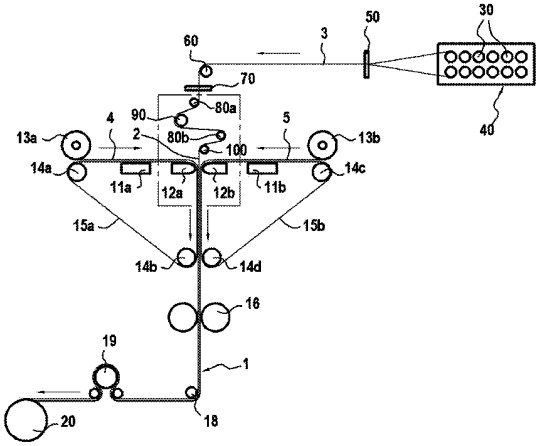
【０２５４】

これは、光学顕微鏡法によって得られた結果を確認し、本発明による多孔質層と樹脂との間の反応が、その低い融点にもかかわらず、樹脂の特性に対する前記多孔質層の存在の影響を最小限に抑えることを示す。本発明で推奨される多孔質層の存在は熱硬化性樹脂の熱機械的特性に影響を及ぼさないと思われるので、これは本発明の利点の１つである。

【図面】

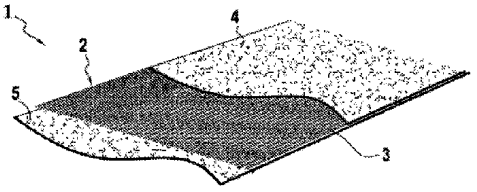
【図１】

[Fig. 1]



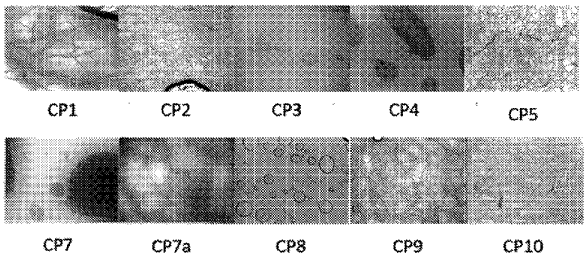
【図２】

[Fig. 2]

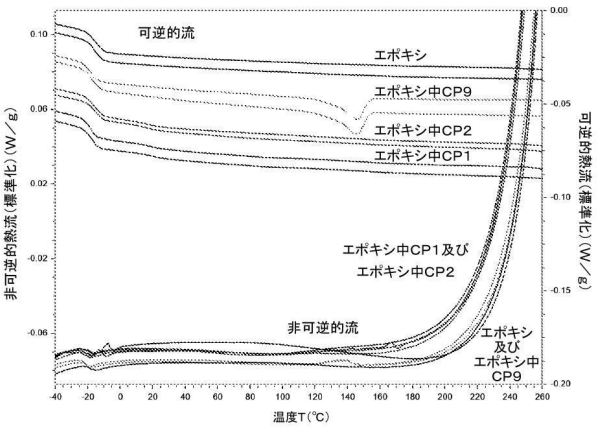


【図３】

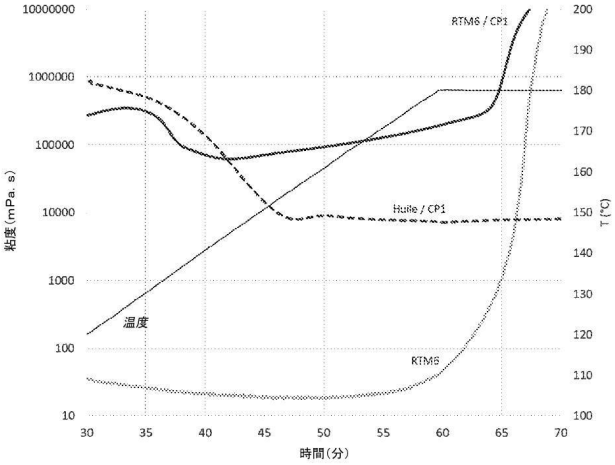
[Fig. 3]



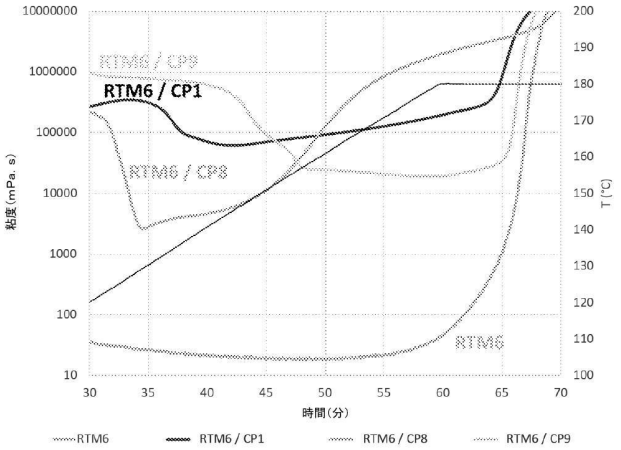
【図４】



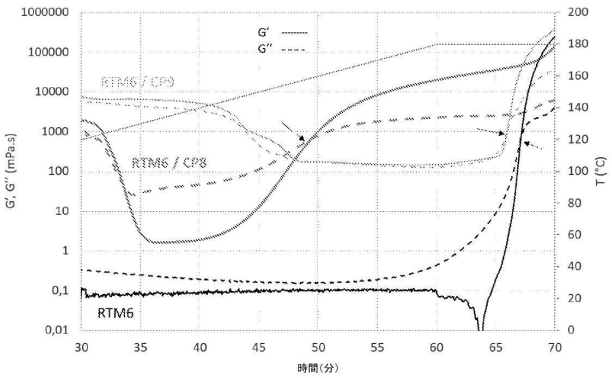
【図５】



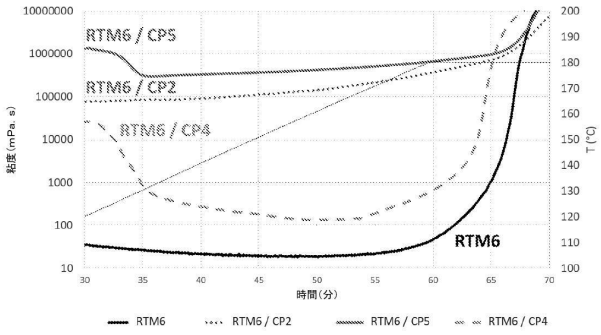
【図６】



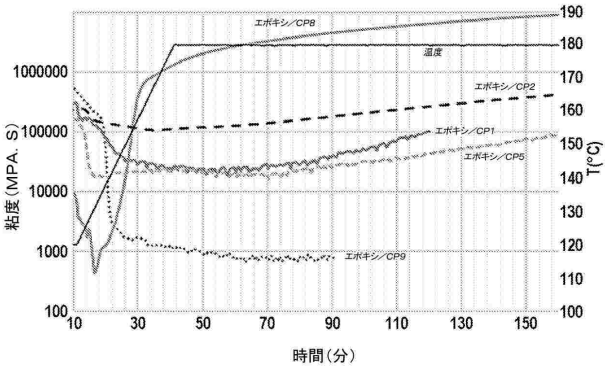
【図７】



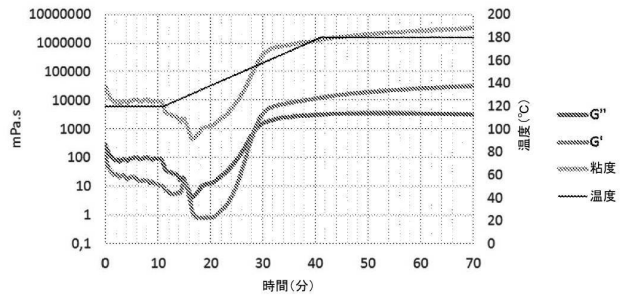
【図８】



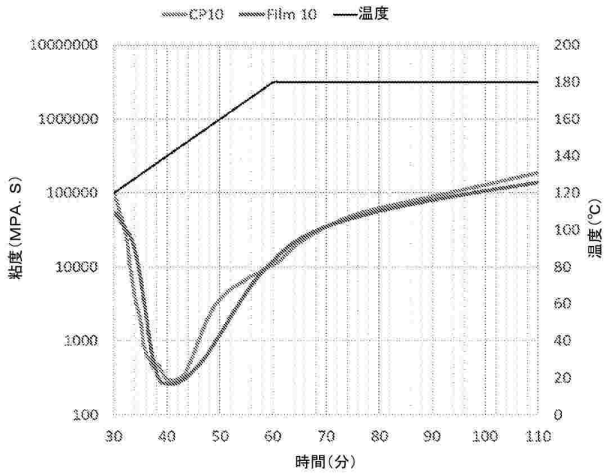
【図９】



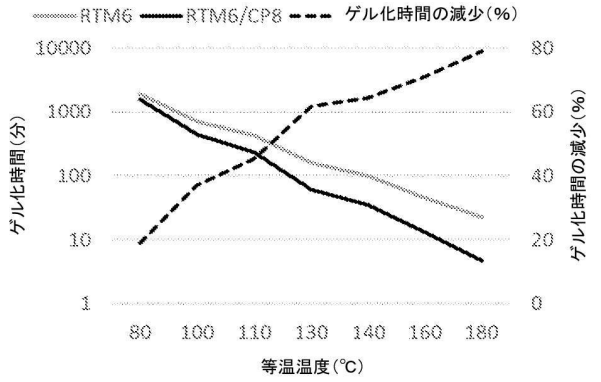
【図１０】



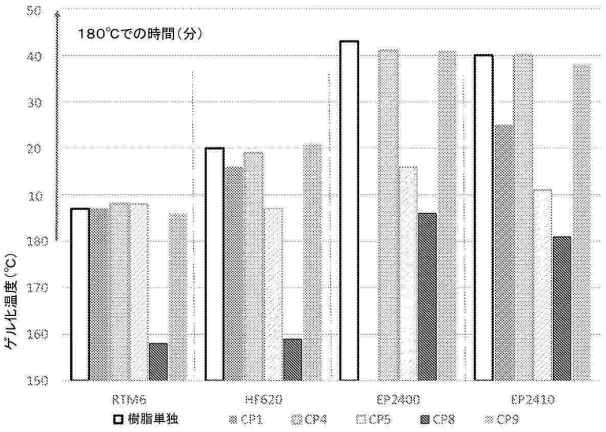
【図１１】



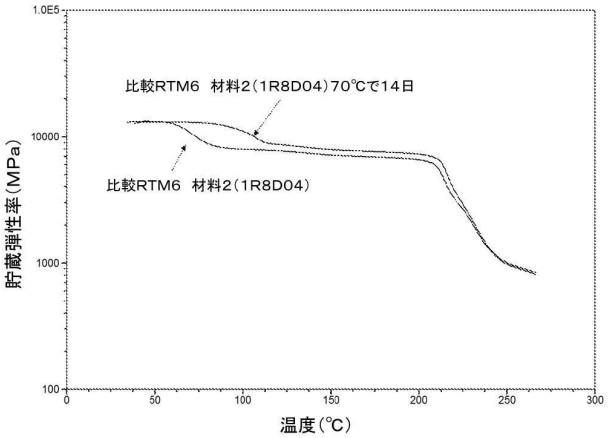
【図１２】



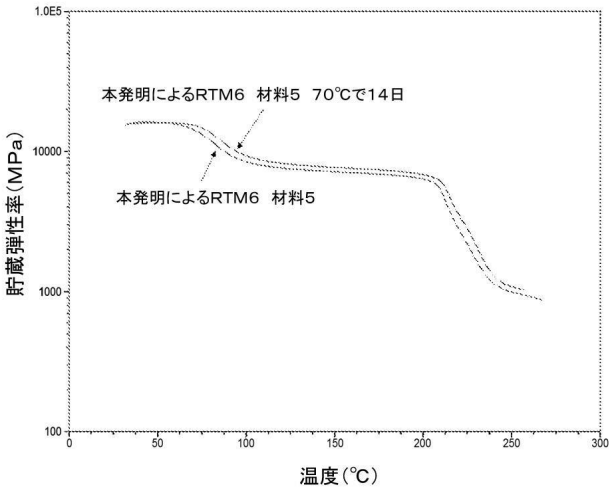
【図１３】



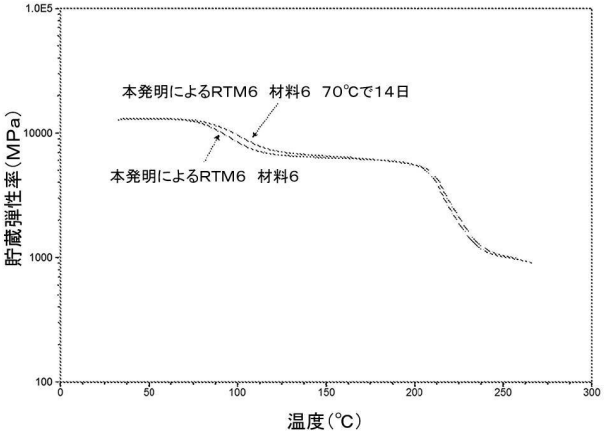
【図１４】



【図１５】



【図１６】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/051976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 70/02(2006.01)i; ***B29C 37/00***(2006.01)i; ***B29C 70/08***(2006.01)i; ***B29C 70/20***(2006.01)i; ***B29C 70/22***(2006.01)i; ***B32B 5/02***(2006.01)i; ***B32B 5/12***(2006.01)i; ***B32B 5/16***(2006.01)i; ***B32B 5/18***(2006.01)i; ***B32B 5/22***(2006.01)i; ***B32B 5/26***(2006.01)i; ***B32B 7/10***(2006.01)i; *B29C 65/00*(2006.01)n; *B29C 70/44*(2006.01)n; *B29C 70/50*(2006.01)n; *B29C 70/54*(2006.01)n; *B29C 70/56*(2006.01)n; *B29C 70/82*(2006.01)n; *B29C 70/48*(2006.01)n

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)

B29C; B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006096170 A1 (KEUCHEL KENNETH [US]; KEUCHEL HERBERT [US]) 14 September 2006 (2006-09-14)	25
Y	abstract; figures 1,2,3	1-24
	page 1, line 8 - line 27	
	page 3, line 95 - page 4, line 105	
	page 4, line 114 - line 129	
	page 6, line 196 - page 7, line 208	
	page 7, line 213 - line 227	
	page 9, line 257 - line 272	
	page 10, line 307 - page 11, line 324	
	page 10, line 291 - line 297	
	page 11, line 326 - line 353	
	page 13, line 398 - line 416	
	page 16, line 511 - page 17, line 523	
	page 18, line 565 - page 19, line 65	
	page 24, line 768 - line 774	
	page 20, line 624 - line 635	

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 March 2023	**05 April 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Barunovic, Robert** Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/051976

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2644371 A1 (TOPPAN PRINTING CO LTD [JP]) 02 October 2013 (2013-10-02) paragraph [0009] - paragraph [0010] paragraph [0013] paragraph [0014] paragraph [0016] paragraph [0043] paragraph [0052] - paragraph [0054] paragraph [0058] paragraph [0061] paragraph [0062] paragraph [0066] - paragraph [0068]	1-24
Y	EP 1754743 A1 (CYTEC TECH CORP [US]) 21 February 2007 (2007-02-21) paragraph [0129] - paragraph [0132]	11

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/051976

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2006096170 A1	14 September 2006	AU 2005328677 A1	14 September 2006
		CA 2600315 A1	14 September 2006
		EP 1858696 A1	28 November 2007
		ES 2657491 T3	05 March 2018
		JP 4917593 B2	18 April 2012
		JP 2008531867 A	14 August 2008
		WO 2006096170 A1	14 September 2006
EP 2644371 A1	02 October 2013	CN 103052499 A	17 April 2013
		EP 2644371 A1	02 October 2013
		JP 5928339 B2	01 June 2016
		JP WO2012070441 A1	19 May 2014
		KR 20130140627 A	24 December 2013
		US 2013260143 A1	03 October 2013
		WO 2012070441 A1	31 May 2012
EP 1754743 A1	21 February 2007	AT 346107 T	15 December 2006
		AU 7994001 A	04 March 2002
		AU 2007203150 A1	26 July 2007
		BR 0113446 A	01 July 2003
		CA 2420331 A1	28 February 2002
		CN 1468279 A	14 January 2004
		DE 60124745 T2	13 September 2007
		EP 1317501 A1	11 June 2003
		EP 1754743 A1	21 February 2007
		ES 2272518 T3	01 May 2007
		ES 2806992 T3	19 February 2021
		JP 5033300 B2	26 September 2012
		JP 2004506799 A	04 March 2004
		KR 20030029838 A	16 April 2003
		MX PA03001412 A	20 September 2005
		MY 136891 A	28 November 2008
		NO 336285 B1	13 July 2015
		TW I233442 B	01 June 2005
		US 2009151860 A1	18 June 2009
		WO 0216481 A1	28 February 2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051976

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B29C70/02 B29C37/00 B29C70/08 B29C70/20 B29C70/22
B32B5/02 B32B5/12 B32B5/16 B32B5/18 B32B5/22
B32B5/26 B32B7/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B29C B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	WO 2006/096170 A1 (KEUCHEL KENNETH [US]; KEUCHEL HERBERT [US]) 14 septembre 2006 (2006-09-14) abrégé; figures 1,2,3 page 1, ligne 8 - ligne 27 page 3, ligne 95 - page 4, ligne 105 page 4, ligne 114 - ligne 129 page 6, ligne 196 - page 7, ligne 208 page 7, ligne 213 - ligne 227 page 9, ligne 257 - ligne 272 page 10, ligne 307 - page 11, ligne 324 page 10, ligne 291 - ligne 297 page 11, ligne 326 - ligne 353 page 13, ligne 398 - ligne 416 page 16, ligne 511 - page 17, ligne 523 page 18, ligne 565 - page 19, ligne 65 page 24, ligne 768 - ligne 774 page 20, ligne 624 - ligne 635 ----- -/--	25 1-24

[x] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[x] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 mars 2023	05/04/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Barunovic, Robert

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051976

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 2 644 371 A1 (TOPPAN PRINTING CO LTD [JP]) 2 octobre 2013 (2013-10-02) alinéa [0009] - alinéa [0010] alinéa [0013] alinéa [0014] alinéa [0016] alinéa [0043] alinéa [0052] - alinéa [0054] alinéa [0058] alinéa [0061] alinéa [0062] alinéa [0066] - alinéa [0068] -----	1-24
Y	EP 1 754 743 A1 (CYTEC TECH CORP [US]) 21 février 2007 (2007-02-21) alinéa [0129] - alinéa [0132] -----	11

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051976

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006096170 A1	14-09-2006	AU 2005328677 A1	14-09-2006
		CA 2600315 A1	14-09-2006
		EP 1858696 A1	28-11-2007
		ES 2657491 T3	05-03-2018
		JP 4917593 B2	18-04-2012
		JP 2008531867 A	14-08-2008
		WO 2006096170 A1	14-09-2006
EP 2644371 A1	02-10-2013	CN 103052499 A	17-04-2013
		EP 2644371 A1	02-10-2013
		JP 5928339 B2	01-06-2016
		JP WO2012070441 A1	19-05-2014
		KR 20130140627 A	24-12-2013
		US 2013260143 A1	03-10-2013
		WO 2012070441 A1	31-05-2012
EP 1754743 A1	21-02-2007	AT 346107 T	15-12-2006
		AU 7994001 A	04-03-2002
		AU 2007203150 A1	26-07-2007
		BR 0113446 A	01-07-2003
		CA 2420331 A1	28-02-2002
		CN 1468279 A	14-01-2004
		DE 60124745 T2	13-09-2007
		EP 1317501 A1	11-06-2003
		EP 1754743 A1	21-02-2007
		ES 2272518 T3	01-05-2007
		ES 2806992 T3	19-02-2021
		JP 5033300 B2	26-09-2012
		JP 2004506799 A	04-03-2004
		KR 20030029838 A	16-04-2003
		MX PA03001412 A	20-09-2005
		MY 136891 A	28-11-2008
		NO 336285 B1	13-07-2015
		TW I233442 B	01-06-2005
		US 2009151860 A1	18-06-2009
		WO 0216481 A1	28-02-2002

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

フランス共和国 ０１１２０ ダニュー、リュ ドゥ ラ プレンヌ ４５、ヘクセル ランフォルセマン

(72)発明者 ダン、パトリック

フランス共和国 ０１１２０ ダニュー、リュ ドゥ ラ プレンヌ ４５、ヘクセル ランフォルセマン

Ｆターム（参考） 4F100 AD11B AG00B AK46A AK46B AK46C AK47B AK53A AK53B AK53C AT00A AT00C BA02 BA03 DC16A DC16C DG12B DG15B DH01A DH01B DH01C DH02A DH02B DH02C DJ00A DJ00C EC032 EC08B EC09B EH36A EH36B EH36C EJ172 EJ422 EJ82B JA04A JA04C JA07A JA07C JB12A JB12C JB16A JB16C JK07B JL13A JL13C

4F205 AA39 AC05 AD16 HA12 HA22 HA33 HA37 HA44 HB01 HF05 HG01 HK05