

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5945330号
(P5945330)

(45) 発行日 平成28年7月5日 (2016.7.5)

(24) 登録日 平成28年6月3日 (2016.6.3)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 5/04 (2006.01)	C O 8 J 5/04 C E Z
C O 8 G 69/02 (2006.01)	C O 8 G 69/02
B 2 9 C 39/10 (2006.01)	B 2 9 C 39/10
B 2 9 B 15/10 (2006.01)	B 2 9 B 15/10
B 2 9 K 105/08 (2006.01)	B 2 9 K 105:08

請求項の数 36 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2014-537691 (P2014-537691)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成24年10月23日 (2012.10.23)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2015-501360 (P2015-501360A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成27年1月15日 (2015.1.15)	(74) 代理人	110001173
(86) 国際出願番号	PCT/FR2012/052421		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開番号	W02013/060976	(72) 発明者	オシュステテル、ジル
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)		フランス国、27300・ベルネー、リュ・ジャック・ダビエル、13
審査請求日	平成26年6月24日 (2014.6.24)	(72) 発明者	ブリフォー、ティエリー
(31) 優先権主張番号	1159658		フランス国、27300・カオルシュ・サン・ニコラ、シュマン・ドゥ・ラ・グラン・ド・マル・6
(32) 優先日	平成23年10月25日 (2011.10.25)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成繊維で補強された熱可塑性複合材料および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1つまたは複数の合成補強繊維の集合体を含む複合材料の製造のための方法であって、前記合成補強繊維は80℃以上のガラス転移温度T_gを有する少なくとも1つの熱可塑性ポリマーにより含浸されており、前記方法は、

i) 溶融状態（溶融後）の前駆体組成物による前記集合体の含浸の段階であって、前記含浸は溶融状態での前記前駆体組成物の粘度が100Pa・sを超えないような温度で特に行われ、前記前駆体組成物は、

a) 少なくとも1つの熱可塑性ポリマーのプレポリマーP(X)_nであって、n個の同一の反応性官能基Xをその末端に有する分子鎖Pを含み、前記プレポリマーは半芳香族および／または半脂環式構造をしており、XはOH、NH₂またはCOOHからの反応性官能基であり、nは1から3の範囲である、プレポリマー、

b) 少なくとも1つの鎖延長剤であって、Y-A-Yで表され得、少なくとも1つの前記X官能基と反応する2つの同一のY官能基を含む鎖延長剤、を含む、段階と、

ii) 前記プレポリマーの前記鎖延長剤との溶融状態での（重）付加によるバルク重合の段階を含み、

熱可塑性マトリックスの前記熱可塑性ポリマーは、重付加による前記バルク重合の結果物（生成物）であり、

前記熱可塑性ポリマーは、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミドーポリエーテルを含

むこれらのコポリマーまたはこれらの混合物から選択され、

前記鎖延長剤は非ポリマー構造の炭化水素分子鎖であり、分子量が500未満である、方法。

【請求項2】

複合材料の最終的な加工の段階(iii)を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

重合段階(i)は150から340℃の範囲の温度で行われることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

プレポリマーP(X)_nは、

— n=1または2であり、

— Xは、OH、NH₂、COOHからの反応性官能基であり、

— 前記鎖P、炭化水素分子鎖、は、場合により置換された4、5または6個の炭素原子の環を少なくとも1つ含む脂環式および／または芳香族構造を含む、

に対応することを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

請求項1から4の一項に記載の方法であって、Xに対する延長剤の選択は以下の通り：

— XがNH₂またはOHのとき：

○鎖延長剤Y-A-Yは以下：

・Yはマレイミド、場合によりブロック化イソシアネート、オキサジノンおよびオキサゾリノンの群から選択され、

および

・Aは、

・Y=オキサジノンまたはオキサゾリノンの場合、2つのY官能基(基)の間の共有結合、または

・脂肪族炭化水素鎖または芳香族および／もしくは脂環式炭化水素鎖であって、後者2つは場合により置換された5または6個の炭素原子の環を少なくとも1つ含み、場合により前記脂肪族炭化水素鎖は14から200 g・mol⁻¹の分子量を有する、

から選択される反応性官能基または官能基Yを担持する炭素ベースのスペーサー(または炭素ベースの基)である

に対応するか、

○または前記鎖延長剤Y-A-Yは、カプロラクタム基であるYおよびカルボニル基であるAまたはテレフタロイルまたはイソフタロイルであるAに対応し、

○または前記鎖延長剤は環状無水物基であるYに対応し、およびこの鎖延長剤は脂環式および／または芳香族ジカルボン酸無水物から選択され、

および

— XがCOOHのとき：

○前記鎖延長剤Y-A-Yは

・オキサゾリン、オキサジン、イミダゾリンまたはアジリジンの群から選択される

Y

および

・上で定義した炭素ベースのスペーサー(基)であるAに対応する

であることを特徴とする、方法。

【請求項6】

Yがオキサジノン、オキサゾリノン、オキサジン、オキサゾリンまたはイミダゾリンから選択されたとき、この場合、Y-A-Yにより表される鎖延長剤において、Aはmが1から14の範囲である—(CH₂)_m—のアルキレンを表し、またはAはベンゼン系アリーレンなどのアルキル置換または非置換のシクロアルキレンおよび／またはアリーレン、例えばo-、m-もしくはp-フェニレン、またはナフタレン系アリーレンを表すことを

10

20

30

40

50

特徴とする、請求項 1 から 5 の一項に記載の方法。

【請求項 7】

プレポリマーは、

— 少なくとも 1 つの直鎖または分岐鎖脂肪族ジアミンと、および少なくとも 1 つの場合により置換された 4、5 または 6 個の炭素原子を有する環を少なくとも 1 つ含む芳香族および／または脂環式ジカルボン酸との重縮合、および／または

— 場合によりラクタム、アミノカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとの化学量論的組み合わせから選択される少なくとも 1 つの化合物の存在下における、少なくとも 1 つの脂環式ジアミンの少なくとも 1 つの直鎖または分岐鎖脂肪族、脂環式または芳香族ジカルボン酸との重縮合から得られるポリアミドプレポリマーであることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法であって、熱可塑性ポリマーは半芳香族および／または半脂環式ポリアミド、ホモポリアミドまたはコポリアミドであり、とりわけ以下の式：

— 8. T、9. T、10. T、11. T、12. T、6. T/9. T、9. T/10. T、9. T/11. T、9. T/12. T、9/6. T、10/6. T、11/6. T、12/6. T、10/9. T、10/10. T、10/11. T、10/12. T、11/9. T、11/10. T、11/11. T、11/12. T、12/9. T、12/10. T、12/11. T、12/12. T、6. 10/6. T、6. 12/6. T、9. 10/6. T、9. 12/6. T、10. 10/6. T、10. 12/6. T、6. 10/9. T、6. 12/9. T、9. 10/9. T、9. 12/9. T、10. 10/9. T、10. 12/9. T、6. 10/10. T、6. 12/10. T、9. 10/10. T、9. 12/10. T、10. 10/10. T、10. 12/10. T、6. 10/12. T、6. 12/12. T、9. 10/12. T、9. 12/12. T、10. 10/12. T、11/6. T/9. T、11/6. T/10. T、11/6. T/11. T、11/6. T/12. T、11/9. T/10. T、11/9. T/11. T、11/9. T/12. T、11/10. T/11. T、11/10. T/12. T、11/11. T/12. T、6. T/10. T、6. T/11. T、6. T/12. T、10. T/11. T、10. T/12. T、11. T/12. T、12/6. T/10. T、12/6. T/11. T、12/6. T/12. T、12/9. T/10. T、12/9. T/11. T、12/9. T/12. T、12/10. T/11. T、12/10. T/12. T、12/11. T/12. Tからのポリアミド、

20

— 12/が9/、10/、6. 10/、6. 12/、10. 10/、10. 12/、9. 10/および9. 12/で置き換えられた先のターポリマーポリアミド、

— テレフタル酸 (T) が、イソフタル酸 (I) で、ナフタレン-2, 6-ジカルボンで、および／または 1, 3-もしくは 1, 4-CHDA (シクロヘキサンジカルボン酸) で部分的または完全に置き換えられ、すべてまたは一部の脂肪族ジアミンが脂環式ジアミンで置き換えられることが可能である、すべての前述のポリアミド、

— C₆ から C₁₂ 脂肪族ジアミンを BMA CM、BACM および／または IPDA からの脂環式ジアミンで置き換えた、ならびにすべてまたは一部の芳香族二酸 T を直鎖または分岐鎖 C₆ から C₁₈ 脂肪族二酸で置き換えた、すべての前述のポリアミド

30

40

の 1 つに対応することを特徴とする、方法。

【請求項 9】

熱可塑性ポリマーは融点温度 T_m および結晶化温度 T_c を有する半結晶性ポリアミドであり、前記ポリアミドの融点温度 T_m および結晶化温度の間の差が 100 °C 未満であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

熱可塑性ポリマーは非晶性ポリアミドであることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 1 1】

合成繊維は、

－ 無機繊維、

－ 前駆体組成物の重合温度よりも高い、融点温度 T_m' または、 T_m' がない場合はガラス転移温度 T_g' を有するポリマー繊維、

－ または前述の繊維の混合物

から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

繊維は長くおよび連続しており、ならびに集合体は織物、不織布もしくは一方向繊維強化材、ラップもしくはストリップもしくは編組から選択され、または集合体は不織布（繊維のマット）もしくはフェルト中にあるようなカット繊維であることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

含浸段階 i) は、1 から 3 0 パールの範囲の圧力下で行われることを特徴とする、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

段階 i i) の重合は、場合により加工段階 i i i) 後に、最終的な複合材料のアニーリングを含む別の最終的な段階によって完了させられることを特徴とする、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

含浸段階 i) は、複合材の最終的な加工用の型の中で行われることを特徴とする、請求項 1 から 1 4 の一項に記載の方法。

20

【請求項 1 6】

含浸段階 i) は、繊維の集合体の上への溶融状態の前駆体組成物のダイレクト・トランスファーを含むことを特徴とする、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

繊維の集合体は、型内に事前に配置された繊維のプリフォームであることを特徴とする、請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

ダイレクト・トランスファーは、押出スクリーン内での延長剤の添加と共に、または好ましくはミキサーによる押出機の下流での延長剤の添加と共に、プレポリマーの押出によって溶融状態で行われることを特徴とする、請求項 1 6 または 1 7 に記載の方法。

30

【請求項 1 9】

含浸段階 i) は、重合段階 i i) から、および最終加工段階 i i i) から時間的に分離されていることを特徴とする、請求項 1 5 から 1 8 の一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

重合段階および加工段階は同時であることを特徴とする、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

溶融状態での含浸の段階 i) は、繊維の集合体に粉末状態の前駆体組成物を散布する予備段階、後に続く前記粉末を加熱および溶融する段階ならびに場合によりカレンダーリング段階を含み、従って重合段階 i i) および最終加工段階 i i i) の前に中間生成物として予備含浸繊維材料を得ることが可能になることを特徴とする、請求項 1 から 1 4 に記載の方法。

40

【請求項 2 2】

溶融状態での含浸の段階は、流動床内において、繊維の集合体を前駆体組成物の粉末でコーティングする段階、後に続く前記粉末の加熱および溶融を含み、従って重合段階 i i) および最終加工段階 i i i) の前に中間生成物として予備含浸繊維材料を得ることが可能になることを特徴とする、請求項 1 または 1 4 に記載の方法。

【請求項 2 3】

含浸段階 i) は、複合材の最終的な加工用の型の外で行われることを特徴とする、請求

50

項 2 1 または 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

加工段階 i i i) は、樹脂注入成形法 (R T M)、構造反応射出成形 (S - R I M) またはインフュージョン成形または射出／圧縮成形を用いて密閉型の中で行われることを特徴とする、請求項 1 5 から 2 0 の一項に記載の方法。

【請求項 2 5】

加工段階 i i i) は、加熱ダイを通じたプルトルージョンによるオープンモールド内で行われ、場合により A F P (自動繊維配置) 技術により、または熱圧縮により、およびとりわけレーザー加熱を含む A F P により得られた U D バンドの重ね合わせにより得られた半完成品の追加の変換を伴い、出発前駆体組成物は U V または I R レーザーの波長で吸収する特定の添加剤を含むことを特徴とする、請求項 1 5、1 6、1 8、1 9 または 2 0 の一項に記載の方法。

10

【請求項 2 6】

加工段階 i i i) は、含浸段階 i) から生じる少なくとも 1 つの予備含浸繊維材料の熱圧縮により、またはラミネーションにより行われ、場合により熱成形または打ち抜きによる最終的な整形によって完了されることを特徴とする、請求項 2 1 から 2 3 の一項に記載の方法。

【請求項 2 7】

加工段階 i i i) は、含浸段階 i) から生じる少なくとも 2 つの予備含浸繊維材料が所望の厚さが得られるまで少なくとも部分的に重ね合わされるようにずらした成形プリフォーム上への配置を含むことを特徴とする、請求項 2 6 に記載の方法。

20

【請求項 2 8】

請求項 1 から 2 7 のいずれか一項に記載の方法の実施のための反応性前駆体組成物であって、a) 請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に従って定義される少なくとも 1 つのプレポリマーおよび b) 請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法において定義される少なくとも 1 つの鎖延長剤を含み、熱可塑性ポリマーはバルク重付加反応により前駆体組成物から生じ、ならびに前記ポリマーは、8 0 °C 以上のガラス転移温度を有することを特徴とする、前駆体組成物。

【請求項 2 9】

加熱手段として働くレーザー、特に U V または I R レーザーの波長で吸収する特定の添加剤を含み、自動繊維配置操作の間にプリプレグの溶着を可能にすることを特徴とする、請求項 2 8 に記載の前駆体組成物。

30

【請求項 3 0】

複合材料の、または複合材料のための組成物であって、請求項 2 8 および 2 9 のいずれかに記載の前駆体組成物に加えて、請求項 1、1 1 および 1 2 のいずれか一項に従って定義される 1 つまたは複数の合成補強繊維の集合体を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 3 1】

予備含浸繊維材料であって、1 つまたは複数の合成補強繊維の集合体の、少なくとも 1 つの請求項 2 8 または 2 9 に記載の前駆体組成物での熔融状態における含浸から生じることを特徴とする、予備含浸繊維材料。

40

【請求項 3 2】

1 つまたは複数の合成補強繊維の集合体の含浸のための請求項 2 8 または 2 9 に記載の前駆体組成物の使用であって、最終的な複合材料の前の、請求項 3 1 に記載の予備含浸繊維材料の製造のための、使用。

【請求項 3 3】

請求項 2 8 または 2 9 に記載の前駆体組成物の、複合材料の製造のための、使用。

【請求項 3 4】

複合材部品、特に機械または構造部品の製造に役立てることが可能で、この部品は航空、自動車産業、鉄道産業、陸上輸送、風力発電、光起電力、水上スポーツを含むスポーツおよびレジャー、建設産業または土木工学の分野において用いられることを特徴とする、

50

請求項 3 3 に記載の使用。

【請求項 3 5】

複合材料であって、当該複合材料は、1 つまたは複数の合成補強繊維の集合体を含み、上記合成補強繊維は、8 0 ℃以上のガラス転移温度 T_g を有する少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーにより含浸されており、

前記熱可塑性ポリマーは、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミドーポリエーテルを含むこれらのコポリマーまたはこれらの混合物から選択され、かつ、その構造中に、当該熱可塑性ポリマーの前駆体 $X-P-X$ の単位を有し、当該熱可塑性ポリマーの前駆体 $X-P-X$ は、分子量が 5 0 0 未満であり、かつ、A が非ポリマー構造の炭化水素分子鎖である $Y-A-Y$ で表される鎖延長剤で結合されており、

前記熱可塑性ポリマーの前駆体 $X-P-X$ は、5 0 0 から 1 0 0 0 0 $g \cdot mol^{-1}$ の範囲の数平均分子量 M_n を有し、当該前駆体のポリマー鎖 P は、場合により置換された 4、5 または 6 個の炭素原子の環を少なくとも 1 つ含む脂環式および／または芳香族構造を含み、X は、OH、 NH_2 または $COOH$ からの反応性官能基であり、および

Y は、少なくとも 1 つの前記 X 官能基と重付加反応する官能基である、
複合材料。

【請求項 3 6】

航空、自動車産業、鉄道産業、陸上輸送、風力発電、光起電力、水上スポーツを含むスポーツおよびレジャー、建設産業または土木工学の分野における複合機械部品または構造部品であることを特徴とする、請求項 3 5 に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、熱可塑性複合材料の分野に関する。より詳細には、本発明は、熱可塑性ポリマーを含浸させた合成繊維の強化材を含む複合材料の製造のための方法、繊維プリプレグである中間生成物、このような方法の実施に用いられる前駆体組成物、これらによって生じる複合材部品および構造部品としての用途に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

複合材料および、とりわけポリマーマトリックスを含浸させた補強繊維を含む複合材料は多くの技術分野、特に航空、航空宇宙、風力発電、自動車、鉄道および海事用途において利用されている。これらの用途では、特に高い動作温度において、高い機械的性能を有する複合材を主に必要とする。

【0 0 0 3】

熱硬化性ポリマーに基づくマトリックスを備えた複合材はこれらの市場において、製造方法および使い勝手の良さにより優位を占めている。これらの材料は軽量化構造、例えば航空産業および自動車産業においてますます利用されている。しかし、熱硬化性ポリマーではメーカーにのしかかるますます重要な要求事項を満たすことができない。このことは、特に自動車産業におけるサイクルタイムの削減、エネルギー消費量の削減および使用材料の再生利用能力に関し、これらの材料にとって制約となっている。これらの材料の他の不利な点として、取り扱い時および加工時における一部の成分の毒性および揮発性有機化合物の放出（スチレンなどのモノマー）、必要な保護および／または特別な取り扱いおよび加工条件を挙げることができる。熱硬化性材料の別の不利な点は、硬化後に体積が収縮することであり、これは成形後の寸法安定性および表面外観に影響を与え、特別な処理が必要となる。

【0 0 0 4】

従って、容易にリサイクルできる利点を示し、ポリアミドの場合は熱硬化性ポリマーよりも軽い熱可塑性ポリマーは、複合材の分野においてポリマーマトリックスとして新たな視点を提供する。しかし、熱可塑性マトリックスを含む複合材を製造するための現在の方法は、熱硬化性ポリマーを使用する方法よりも制限が多く、製造される複合材の品質は必

10

20

30

40

50

ずしも最適ではない。熱可塑性複合材の加工において制約となる極めて重要な要因は、繊維基材に含浸してマトリックスとして用いられることになる熱可塑性ポリマーの粘度である。この理由は、たとえ熔融状態にあっても、この粘度が高いままであるために、繊維基材への含浸が、例えば、不飽和ポリエステルやビニルエステルに基づく熱硬化性樹脂などの液状樹脂よりも難しくなるためである。

【0005】

複合材料が受ける機械的応力が補強繊維に伝わり、従って上記複合材料が機械的応力に対してより効果的に応答するように、ポリマーマトリックスは、まず補強繊維への含浸が良好でなければならない。続いて、このマトリックスで上記補強繊維をコーティングすると、この繊維は化学的に保護される。特に、熱可塑性マトリックスを含む複合材に、最終用途において特に衝撃強さの点から良好な機械的特性を持たせるようにするために、マトリックスの熱可塑性ポリマーの分子量はできるだけ大きいことが必要とされる。一方、分子量が大きいというこの特性は、複合材の製造においてマトリックスの熔融粘度の高さに反映される。この粘度は、適した含浸を繊維に施す際に深刻な問題を生じる。従って、得られた複合材に機械的な欠陥、特に繊維の剥離や最終的な複合材料の脆弱化をもたらす可能性のある、微小な空洞が生じた含浸の欠陥が現れることがある。

10

【0006】

繊維への含浸における問題を克服するためのさまざまな解決策が知られている。メーカーでは例えば、高圧下での繊維への含浸および／または含浸時間の延長を試みてきた。これらの解決策は満足のいくものではなく、というのも圧力の影響下で局部的に繊維の配向が乱れて複合材の特性の損失につながる場合があり、また、熱可塑性樹脂の粘度の高さを補うために含浸時間を延長すると、部品の量産と両立するには時間がかかりすぎることが判明するからである。さらに、高圧で稼働する設備は、このような設備のコストが理由となって大きなサイズの部品の生産には合わない。

20

【0007】

繊維への含浸を容易にするための別の手段は、繊維／マトリックス界面に作用するものである。従って特許EP0201367には、ポリマーと繊維との間の結合が、繊維の濡れを促進する低粘度の第2の熱可塑性ポリマーによってもたらされる繊維で補強された熱可塑性ポリマー複合材料が提示されている。この解決策は実施するのが容易ではなく、というのもこの方法では第2のポリマーが存在する必要があるだけでなく、さらに第2のポリマーは繊維を濡らす能力が良好であり、また主要なポリマーとの相溶性が良いことも必要であるからである。さらに、このポリマーは分子量が小さく、および／または耐熱性が低い（T_gが低く、融点が低い）ために弱点をもたらす可能性がある。

30

【0008】

さらにFR2936441には、複合材品用の補強布に含浸するために、熱可塑性マトリックスとして5000から25000の範囲で、また変わらないM_wを有する低分子量のポリアミド「樹脂」を使用する記載がある。このポリアミド樹脂は、特別な特徴として20meq/kgを超えないアミン末端基またはカルボキシル末端基を含み、これらは実質的にアミン末端またはカルボキシル末端官能基のみを有するポリアミドに対応する。ここではさらに、ポリアミドの基本的な特性である、分子量が増加しない（変化がない）ことが説明されている。樹脂は、補強布に含浸させるために熔融状態で流体として、ただし分子鎖が伸長する可能性はないものとして提示されている。

40

【0009】

FR2603891には、補強長繊維で補強されたポリアミドマトリックスからなる複合材料の製造のための方法が記載されている。これらの繊維には、加熱の影響下で互いに反応し得る反応性末端官能基を含み、結果としてポリマー鎖が伸長するプレポリマーまたはポリアミドオリゴマーを含浸させている。このオリゴマーまたはプレポリマーは分子量が小さい。この特許発明に記載されている反応性官能基は縮合により反応し、この結果、揮発性の縮合副生成物（水）の生成を伴う。

【0010】

50

WO2005/061209には熱可塑性ポリマーマトリックスおよび補強繊維を含む複合材料のための前駆体品が記載されており、この前駆体品を溶融することにより、特に熱圧縮することにより複合材料を形成できるよう、ポリマーマトリックス自体がヤーンおよび／または繊維の形態をしている。この解決策は予備的な共混合の操作が必要になるが、これはしばしば費用がかかり、また、熱可塑性樹脂の粘度と分子量との間で折り合いをつける問題に対処していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】 欧州特許出願公開第0201367号明細書

10

【特許文献2】 仏国特許出願公開第2936441号明細書

【特許文献3】 仏国特許出願公開第2603891号明細書

【特許文献4】 国際公開第2005/061209号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、特定の熱可塑性ポリマーマトリックスを含む複合材料を製造するための改善された方法がまず必要とされている。この方法は、このマトリックスを選択する結果として、繊維に含浸させるために初期の粘度が低いという点で熱硬化性ポリマーマトリックスを含む複合材料を製造するための方法と同じ利点を有する。一方で、短時間即ち30分未満、とりわけ3分未満の生産サイクルを可能にし、従って複雑な形状の複合材部品を大規模に製造するのに適した高い生産性が得られる。加えてこの方法には、高分子量の熱可塑性ポリマーを使用することに関係して技術面での利点があり、特に軽さ（特にポリアミドの場合）およびリサイクル性の点から、このポリマーの構造物により利益がもたらされる。最後の2つの環境面における制約は、省エネおよび持続可能な開発を背景にますます課せられている。

20

【0013】

とりわけ、本発明が直面する課題は、短い生産サイクルおよび低圧または中圧（30バール未満、とりわけ10バール未満）での加工を可能にする一方で、高い機械的性能を、特に高温条件下で備えるように、補強繊維への良好な含浸と、最初は低粘度で、最後は分子量および T_g （低くとも80℃）がかなり高い特定の熱可塑性マトリックスとの間で折り合いをつける技術的な解決策を見出すことである。量産の制約ならびに低い粘度とできるだけ高い最終的な分子量との難しい折り合いのほかにも、このような熱可塑性マトリックスを調製するために利用される特定の化学は、速い重合速度に加えて、特にRTM（樹脂注入成形法）またはSRIM（構造RIM即ち構造反応射出成形）または射出／圧縮成形またはインフュージョン成形などの密閉型内において、特に重合の間に除かれて副生成物が存在することなく、最終的な複合材を製造するための方法と両立しなければならない。従って、利用される化学は上述の要件を満たさなければならない。とりわけ、本発明の方法では、非常に良好な補強繊維への含浸が特定の低粘度の反応性前駆体組成物を用いることにより可能になり、一方でこの特定の重合反応により、最終的な熱可塑性ポリマーの分子量を短時間で大幅に大きくし、従って高温での機械的強度（クリープ強度）ならびに特に弾性率および破壊応力の点での機械的性能により、目標とした高い機械的性能をもたらすことができ、この機械的性能は低くとも90℃、好ましくは低くとも100℃の温度まで変化しない。この繊維への良好な含浸と高温で安定な高い機械的性能との間の良好な折り合いは、同一の反応性官能基を有し、好ましくは限られた分子量のプレポリマー、およびバルク（重）付加により上記プレポリマーの官能基と共反応する官能基を担持する鎖延長剤を含む熱可塑性マトリックスのための反応性前駆体組成物を用いることにより可能になる。これらの延長剤は加工条件下でのガス状または揮発性の副生成物の生成および除去を避け、従って定義上本発明から除外されている、（重）縮合による重合反応で起こるような、最終的な材料中に微小な泡が発生するのを避けるために、特に具体的に選択さ

30

40

50

れる。

【0014】

従って、このような方法を実現するために、複合材料の熱可塑性マトリックスを生成するための前駆体組成物（混合物）が必要とされているが、このマトリックスは合成補強繊維で補強され、マトリックスのTgは高く（低くとも80℃）、上記組成物は溶融状態で適切に繊維に含浸することができ、同時に特定の反応による重合の後、副生成物が生成したり副生成物を除去することなく、複合材料の優れた粘着および補強繊維への最適な応力の伝達をもたらすことが可能で、高温での使用において、特に低くとも90℃、好ましくは低くとも100℃の温度まで（弾性率および破壊応力の点から）大きく変化しない機械的性能を備える。

10

【0015】

さらに、特に高温での機械的強度（クリープ強度）の観点から、例えば機械構造部品を製造する目的で、良好な使用特性を示す、熱可塑性マトリックスを含む複合材料が利用できるようにすることが必要とされている。

【0016】

従って複合材料の加工条件下で揮発性またはガス状の副生成物が生成したり、またはこれらを除去したりすることのない、熱可塑性マトリックスを含む複合材料の製造のための方法が必要とされており、この方法は、熱可塑性マトリックスを含む複合材を製造するための周知の方法に対して、より優れた寸法安定性および耐熱性（高温条件下での機械的強度）を有する複合材部品の製造を可能にする。従って製造された材料は、繊維への含浸は低圧で行い、製造サイクルタイムは短いにもかかわらず、高温で応力を受けているときでも良好な機械的性能を示す。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は特に溶融状態で粘性の弱い熱可塑性プレポリマーの使用に基づいており、低分子量のものが好ましく、適切に繊維に含浸することが可能で、また非常に反応性が高いため、結果として、重付加によるバルク重合により、および特定の鎖延長剤（溶融ブレンド）の存在下で、マトリックスに有利な機械的特性を持たせるのに十分大きな数平均分子量を実現できる。また、本発明による複合材料を製造するための方法は、マトリックスの重合の間、2次的な反応や、取り除かなければならない副生成物が生成される反応を引き起こさない点で有利である。この理由は、これらの取り除かれる生成物は加工条件下でガス状および揮発性になり、生み出される微小な泡により最終的な複合材料を弱くする可能性があるためである。特に、用いられる特定の反応は凝縮水を生成しない。従って本発明による複合材料の製造および／もしくは加工または整形のために用いられる装置内に副生成物を排出するためのシステムを備える必要がなく、これによりプラントのサイズおよびエネルギーコストを削減することもできる。

30

【0018】

また本発明により、これまで少なくとも複合材の分野において熱硬化性ポリマー用であった整形技術を用いることが可能になる。従って本発明によれば、構造反応射出成形（SRIM）または射出／圧縮成形またはインフュージョンまたはRTMにより熱可塑性マトリックスを含む複合材部品の製造することが可能である。

40

【0019】

従って本発明の第1の主題は、特定の反応性前駆体組成物を用いることによる、1つまたは複数の合成補強繊維の繊維基材または集合体への含浸に基づいた、複合材料を製造するための方法であり、この反応性前駆体組成物は熱可塑性マトリックスの前駆体であり、熱可塑性マトリックスの組成物には、a) 上記熱可塑性ポリマーのための反応性プレポリマーが少なくとも1つ、およびb) とりわけ上記プレポリマーの反応基の官能基として具体的に選択された鎖延長剤が少なくとも1つ含まれる。

【0020】

また、上記プリプレグの製造のための上記方法を実施するために用いられる、熱可塑性

50

マトリックスのための前駆体組成物も本発明の範囲内である。

【0021】

本発明の別の主題は、予備含浸繊維材料を製造するため、または成形複合材部品にすることができる複合材料を製造するための、1つまたは複数の合成補強繊維の集合体へ含浸するために、上記前駆体組成物を使用することである。

【0022】

また、本発明による少なくとも1つの前駆体組成物による、本発明による繊維集合体の溶融状態での含浸の結果、半完成品として得られる予備含浸繊維材料も本発明の範囲内である。

【0023】

本発明の最後の主題は、成形複合材部品にすることができる複合材料である完成品であり、この複合材料は本発明による方法、とりわけ上記前駆体組成物を使用することにより得られる。

【0024】

従って本発明の第1の主題は、複合材料を製造するための方法に関し、この複合材料には好ましくは長い1つまたは複数の合成補強繊維の集合体が含まれ、上記集合体は、80℃以上、好ましくは100から200℃、より好ましくは110から200℃、特に110℃から180℃未満、より好ましくはさらに120から170℃(T_gはDSCにより測定)のガラス転移温度T_gを有する少なくとも1つの熱可塑性ポリマーにより含浸されており、上記方法は

i) 上記集合体に前駆体組成物を溶融状態で(即ち溶融後に)含浸させる段階を含み、含浸は特に上記前駆体組成物の粘度が溶融状態で100 Pa・sを超えず、好ましくは50 Pa・sを超えないような温度で行われ、上記前駆体組成物は

a) 上記熱可塑性ポリマーのプレポリマーP(X)_nであって、この末端にはn個の同一の反応性官能基Xを有する分子鎖Pが含まれ、上記プレポリマーは半芳香族および/または半脂環式の構造をしており、XはOH、NH₂またはCOOHから選択される反応性官能基であり、特に上記プレポリマーは数平均分子量M_nが500から10000の範囲であり、1000から10000が好ましく、1000から6000がより好ましく、2000から6000 g・mol⁻¹がさらによりよく、nは1から3の範囲であり、nは1または2が好ましく、2(n=2)がより好ましい、プレポリマー、

b) Y-A-Yで表され、上記X官能基の少なくとも1つと反応する2個の同一のY官能基を含む鎖延長剤、を含む、段階、

ii) 上記プレポリマーの上記鎖延長剤との溶融状態での(重)付加によるバルク重合の段階を含む、

上記熱可塑性マトリックスの上記熱可塑性ポリマーは、重付加による上記バルク重合の結果物または生成物である。

【0025】

上記プレポリマーのP鎖の構造に関し、これはオリゴマーならびに半脂環式および/または半芳香族の構造をしている。半脂環式構造または脂環式構造に基づく構造とは、脂環式構造を含む構造を意味する。半芳香族構造は同様に定義される。

【0026】

とりわけ、上記鎖延長剤は非ポリマー構造の炭化水素分子鎖であり、即ち繰り返し単位がなく、従ってポリマーでもオリゴマーでもなく、分子量が500未満であることが好ましく、400未満がより好ましい。上記延長剤は、Y-A-Yで表されるが、ここでAは2個のY基(または官能基)を担持する炭素ベースのスペーサーまたは基であり、Aは非ポリマー構造をしており、即ちポリマーでもオリゴマーでもない。

【0027】

述べた段階i)の溶融状態にある粘度とは、含浸時に溶融状態にある前駆体組成物の粘

10

20

30

40

50

度を意味する。

【0028】

含浸は150から340℃の範囲の温度で行うことができ、200から320℃、とりわけ200から300℃が好ましく、重合の温度と同じにすることができる。含浸条件、特に温度および時間の条件は、上記前駆体組成物の含浸粘度が100 Pa・sを超えないよう、好ましくは50 Pa・sを超えないよう制御される。特に含浸温度は、含浸時間と同様、重付加反応が大幅に進行しないよう、また反応性組成物の溶融状態における粘度が結果的に(100 Pa・sおよび好ましくは50 Pa・s)より高く定められた上限を超えないよう制御される。含浸時間は型の中の注入点の数と同様、部品の形状およびサイズに左右されることを考えると、含浸を制御するために極めて重要なパラメータは依然とし

10

【0029】

上記合成補強繊維、特に有機ポリマー繊維は、強化材として機能するために定義上、融点温度 T_m' または T_m' がない場合はガラス転移温度 T_g' を持たなければならない、これはマトリックスの上記熱可塑性ポリマーのガラス転移温度 T_g よりも高く、また、いかなる場合でも、加工温度が重合温度よりも高い場合でも、重合温度よりも高くおよび加工温度よりも高いことに留意されたい。重合温度(および加工温度)は150から340℃の範囲が可能であり、200から320℃が好ましく、200から300℃がより好ましい。とりわけ有機繊維では、さらにとりわけポリマー繊維では、重合温度が第1の範囲の最高値(340℃)である場合、この T_m' または T_g' は350℃よりも高くてもよい。 T_m' は規格ISO 11357に従ってDSCにより温度が20℃/分で上昇する2回目の加熱において測定される。 T_g および T_g' もDSCにより測定される。

20

【0030】

とりわけ、含浸段階*i*)は、この方法の重合段階*i i*)と同様、本発明に従って上で定義したように、a)少なくとも1つのプレポリマーとb)少なくとも1つの鎖延長剤との溶融状態にある混合物である上記熱可塑性マトリックスのための特定の前駆体組成物を用いて行われる。

【0031】

また本発明による方法には、上記複合材料の最終的な加工の段階*i i i*)も含まれることが好ましい。

30

【0032】

上記プレポリマー $P(X)_n$ は、上で定義したように、本発明の複合材料のために低くとも80℃の T_g を有する熱可塑性マトリックスを構成する上記熱可塑性ポリマーのためのプレポリマーであり、従って、このプレポリマーには分子鎖 P に上記熱可塑性ポリマーに対応する繰り返し単位が含まれる。定義上、上記プレポリマーの分子量は(低くとも80℃の T_g を有する)最終的な熱可塑性ポリマーの分子量よりも小さい。さらに、上記の最終的な熱可塑性ポリマーには、上記鎖延長剤のY官能基と上記プレポリマーのX官能基との間の反応後に、反応した状態で上記鎖延長剤の構造単位が1つまたは複数含まれる。例えば、上記ポリマーがポリアミドの場合、これが意味するところは、この主構造は1つまたは複数の鎖延長剤 $Y-A-Y$ によるポリアミドプレポリマー $P(X)_n$ の鎖伸長の結果生じるポリアミド(アミド繰り返し単位)であるということであり、この鎖延長剤は上記プレポリマーのX基または官能基と反応するY基または官能基を有する。

40

【0033】

式 $P(X)_n$ の定義上、 n 個のX基は同一である。同じく、 $Y-A-Y$ で表される上記鎖延長剤において、2個のY基は同一である。従って定義上、X基は互いに反応することができず、同じくY基は互いに反応することができない。また、熱可塑性マトリックスの熱可塑性ポリマーの定義上、このポリマーにはどのような架橋構造もない。

【0034】

本発明による方法において、上記プレポリマーは特に500から10000 g・mol⁻¹の範囲の数平均分子量 M_n を有し、1000から10000 g・mol⁻¹が好まし

50

く、1000から6000 g・mol⁻¹がより好ましく、2000から6000 g・mol⁻¹がさらによりよく、これらは末端のX官能基を滴定することにより測定される。対応する固有粘度についても述べることができ、これはm-クレゾール中で測定されるが、0.1から1.0であり、0.2から1.0が好ましく、0.2から0.7がより好ましく、0.3から0.7 dl/gがさらによりよい。とりわけ、プレポリマーP(X)_nのMnは、末端X官能基（単位meq/gでのXの濃度）の滴定（電位差測定による。）から、また、上記プレポリマーの計算理論官能価n（n計算値（n_{calc}））から、存在する反応体の物質収支および官能価を考慮して計算され、Mnおよびn計算値は以下のように定義される。

【0035】

$$Mn = n \text{ 計算値} \times 1000 / [X]$$

ここで、n計算値 = $2 [X] / ([X] + [M] - [B])$

最後に、 $Mn = 2000 / ([X] + [M] - [B])$

式中、[X]、[M]および[B]はそれぞれ（測定された）反応性官能基X、（投入時に導入された場合、例えば、単官能基の反応体の量から始まる計算により得られた）非反応性の鎖Mの末端および（投入時に導入された場合、例えば、三官能基の反応体の量から始まる計算により得られた）三官能基の分岐点Bのモル濃度であり、Mnはg/molで、濃度はmeq/gで表される。

【0036】

とりわけ、上記プレポリマーは最終的なポリマーの小さくともおよそ半分の分子量を有し、この場合（プレポリマーの分子量のおよそ2倍のMn）、上記の最終的な熱可塑性ポリマーには上記鎖延長剤1分子につき2つのプレポリマーP鎖が含まれ、プレポリマー鎖および延長剤分子は、X官能基とY官能基との間に形成された2つの結合により互いに結合される。この場合、本発明で必要とされている通り、最終的な熱可塑性ポリマーの分子量が十分に大きくなるように上記プレポリマーの分子量は前述の範囲の上側から選択される。とりわけ、上記の最終的な熱可塑性ポリマーの目標とする数平均分子量は、m-クレゾール中で測定された1 dl/gよりも大きい固有粘度の値に対応することが好ましく、1から3 dl/gが好ましく、1.2から2 dl/gがより好ましい。これらの最終粘度の範囲は、分子量Mnの範囲で10000から40000、好ましくは12000から30000に相当すると見なすことができ、この分子量は末端官能基および官能価を分析することにより測定することができる。

【0037】

より具体的な好ましいこの方法の形態によれば、上記プレポリマーは2個の（同一の）反応性官能基Xを担持し、ここでP(X)_nにおいてn=2であり、さらに延長剤の上記Y官能基は上記プレポリマーの2個のX官能基と反応するが、これは重付加による鎖伸長に対応し、付加が数回繰り返されることを意味する。本発明による最終的な熱可塑性ポリマーで高分子量を達成するためには、目標とする分子量Mnまたは固有粘度の関数としてY/Xモル比を調整する必要がある。この比は0.5から1.5の間で変わり、この比が1に近いほど分子量Mnまたは固有粘度が大きいことが知られている。

【0038】

含浸段階i)は通常、上記プレポリマーP(X)_nおよび場合によりY-A-Yで表すことができる上記鎖延長剤との混合物の融点よりも高い温度で、または融点がない場合は、これらのガラス転移温度よりも高い温度で行われる。とりわけ、段階i)のこの含浸温度は、上記前駆体組成物の熔融状態での（バルクでの）粘度が、含浸の間、100 Pa・sを超えないよう、好ましくは50 Pa・sを超えないよう調整される。この段階i)は1から30 バール、好ましくは1から10 バールの範囲の圧力下で行うことができる。

【0039】

重合段階ii)に関して、この段階は150から340℃、好ましくは200から320℃、より好ましくは200から300℃の範囲の温度で行うことができる。

【0040】

段階 i i i) の加工温度は上に示した通り、重合温度の範囲内にあるようにすることができ、重合温度と同一にすることが可能である。

【0041】

上述の本発明による方法の好ましい形態によれば、熱可塑性ポリマーはポリアミド、ポリエステル、これらのコポリマー、例えばポリアミド-ポリエーテルコポリマー、またはこれらの混合物から選択され、この熱可塑性ポリマーはポリアミドであることが好ましい。熱可塑性ポリマーのこの好ましい定義により、結果として暗黙的に上記反応性プレポリマー $P(X)_n$ を次の反応性プレポリマーから好ましく選択することになる。：ポリアミド-ポリエーテルを含むポリアミドおよびコポリマー、ポリエステルおよびコポリマー、またはポリアミドおよびポリエステルおよびこれらのコポリマーのこれらの混合物。

10

【0042】

上記プレポリマーにより担持される好ましい反応性官能基 X に関し、これらはヒドロキシル (OH)、アミン (NH_2) またはカルボキシル ($COOH$) から選択され、アミンまたはカルボキシルがより好ましい。 NH_2 の記号で表されたアミンは一級アミンおよび二級アミンの両方を対象に含む。一級アミンがプレポリマー/延長剤の系内で（例えばビスマレイミドの場合）この2つの $N-H$ 要素と反応することが可能な場合、2つの反応体の比率および付加モードはどのような架橋も防ぐよう制御され、本発明の目的は、（半結晶性の場合）この融点よりも高く、または非晶性の場合はこのガラス転移温度よりも高くポリマーを加熱することにより、リサイクルすることができる熱可塑性マトリックスを得ることである。

20

【0043】

通常、2つの反応体のうちの1つの官能価が2より大きいとき、どのような潜在的な架橋も避けるために、反応体（プレポリマー+鎖延長剤を混合したもの）当たりの平均官能価、つまり反応性官能基の合計 $X+Y$ をプレポリマー+鎖延長剤の合計のモル数で割ったものは、2を超えてはならない。とりわけ *Macosko-Miller* の関係は当業者に周知であり、反応体の比率、これらの官能価および転化率を関連付けるものであるが、この文脈で用いることができる。

【0044】

従って定義上、本発明による複合材の最終的な熱可塑性ポリマーマトリックス中において、どのような架橋ポリマーの存在も除かれる。

30

【0045】

熱可塑性ポリマーの有するガラス転移温度 T_g は低くとも $80^\circ C$ であり、 100 から $200^\circ C$ の範囲が好ましく、 110 から $200^\circ C$ がより好ましく、 $110^\circ C$ から $180^\circ C$ 未満がさらに好ましく、とりわけ 120 から $170^\circ C$ である。 T_g は (T_g' と同様)、加熱速度 $20^\circ C/分$ で2回目に走査後、 DSC にて測定される。本発明により製造される複合材部品が、特に高温で応力を受けたときに機械的に耐えられるように、上で定義した高いガラス転移温度を実現することは有利である。とりわけ、これらの複合材部品は自動車または航空産業で用いられる機械部品に必要なように、過度に機械的強度（特に弾性率および破壊応力）に影響を与えることなく、高い機械的強度（弾性率および破壊応力）を維持して $90^\circ C$ まで、好ましくは $100^\circ C$ までの範囲の温度に耐えられなくてはならず、またこれらの性能が周囲温度 ($23^\circ C$) での性能に対して 30% 、特に最大でも 25% を超えて低下しないことが好ましい。

40

【0046】

このようなガラス転移温度を実現するために、好ましくは芳香族および/または脂環式構造に基づく、即ち芳香族および/または脂環式構造を含み、とりわけ芳香族および/または脂環式構造を含むこれ自体の単位を少なくとも $25 mol\%$ 含む（有する）熱可塑性ポリマーが用いられる。この場合、本発明のこの定義によれば、状況に応じて「芳香族および/または脂環式構造に基づく」熱可塑性ポリマー（即ち、芳香族および/または脂環式構造を含む）または「芳香族構造に基づく」ポリマーまたは「脂環式構造に基づく」ポリマーに言及する。「半芳香族」または「半脂環式」ポリマーの「同等な」用語が、本発

50

明のために同じ意味で用いられることもある。この定義は本発明のプレポリマー $P(X)_n$ についても有効であり、これは定義上、本発明による複合材の熱可塑性マトリックスの上記熱可塑性ポリマーのプレポリマーである。

【0047】

とりわけ、上記プレポリマー $P(X)_n$ は、以下の通り n 、 X および P に対応する。

【0048】

- ・ $n = 1$ から 3 であり、1 または 2 が好ましく、 $n = 2$ がより好ましく、
- ・ X は OH 、 NH_2 または $COOH$ から選択される反応性官能基であり、アミン (NH_2) またはカルボキシル ($COOH$) が好ましく、
- ・ 上記鎖 P は、炭化水素分子鎖であるが、場合により置換された 4、5 または 6 個の炭素原子の環を特に少なくとも 1 つ含む脂環式および／または芳香族構造（または上で説明の通り半脂環式および／または半芳香族構造として定義することもできる。）が含まれる。これは、上記プレポリマーの分子鎖 P が脂環式および／または芳香族構造の繰り返し単位を有し、または含み、また場合により置換された 4、5 または 6 個の炭素原子の環を特に少なくとも 1 つ含むことを意味する。

【0049】

（熱可塑性マトリックスの）熱可塑性ポリマーはポリアミド、ポリエステル、これらのコポリマー、例えばポリアミド-ポリエーテルコポリマーおよびこれらの混合物から選択され、熱可塑性ポリマーはポリアミドであることが好ましい。

【0050】

プレポリマー $P(X)_n$ は、ポリアミドプレポリマー、コポリアミドプレポリマー、ポリエステルプレポリマー、コポリエステルプレポリマー、ポリアミド-ポリエーテルコポリマープレポリマー、ポリアミド-ポリエステルコポリマープレポリマーおよびこれらの混合物（プレポリマー混合物）から選択することができる。

【0051】

とりわけ、熱可塑性マトリックスの熱可塑性ポリマーは、本発明に従って用いられる対応するプレポリマー $P(X)_n$ と同様、半芳香族および／または半脂環式構造をしている。

【0052】

本発明の方法において、上述の通り、好ましいプレポリマーはポリアミドプレポリマー $P(X)_n$ であり、好ましくは芳香族および／または脂環式（または半芳香族および／または半脂環式とも表される）構造に基づいており（または、含み）、このプレポリマーは、

— 少なくとも 1 つの直鎖または分岐鎖脂肪族ジアミンと、少なくとも 1 つの場合により置換された 4、5 または 6 個の炭素原子を有する環を少なくとも 1 つ含む芳香族および／もしくは脂環式ジカルボン酸との重縮合、ならびに／または

— 少なくとも 1 つの脂環式ジアミンと少なくとも 1 つの直鎖もしくは分岐鎖脂肪族、脂環式または芳香族ジカルボン酸との重縮合から、

— 場合によりラクタム、アミノカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとの化学量論的組み合わせから選択される少なくとも 1 つの化合物の存在下で得られる。

【0053】

とりわけ、上で定義した式 $P(X)_n$ に対応するポリアミド（またはコポリアミド）プレポリマーの適した例として、以下で説明する場合を挙げることができる。

【0054】

反応性官能基 $X = NH_2$ を含むポリアミド（またはコポリアミド）プレポリマーであって、芳香族および／または脂環式構造に基づいており、本発明による T_g の特性を満たし、また例えば、以下から得ることができ、

・ イソ-およびテレフタル酸、2, 6-, 1, 5-または 2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシビフェニルまたはフランジカルボン酸などの芳香族二酸

・脂肪族二酸、例えばアジピン酸、セバシン酸または1, 12-ドデカン二酸などの直鎖または分岐鎖 $C_4 - C_{24}$ 脂肪族二酸、ただし、脂環式ジアミンまたは芳香族または脂環式二酸が存在するものとする

・シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸またはシクロブタン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式二酸

・脂環式ジアミン、例えばビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)エタン、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン(BMACP)、イソプロピリデンジ(シクロヘキシルアミン)(PACP)または2, 6-ビス(アミノメチル)ノルボルナン(BAMN)

10

・脂肪族ジアミン、例えば1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 19-ノナメチレンジアミン、1, 10-デカメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミンなどの直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{24}$ 脂肪族ジアミン、ただし、芳香族および場合により脂環式ジカルボン酸(もしくは無水物)または脂環式ジアミンが存在するものとする

・ラクタム、例えばカプロラクタムまたはドデカラクタムなどの $C_5 - C_{14}$ ラクタム、ただし、他の芳香族および場合により脂環式共反応体が存在するものとする

・アミノ酸、例えば11-アミノウンデカン酸などの $C_5 - C_{14}$ アミノ酸、ただし、他の芳香族および場合により脂環式共反応体が存在するものとし、

20

アミンが過剰になるのに必要な $[COOH] / [NH_2]$ 比であり、この過剰量は上記プレポリマーのために目標とする M_n の関数として調整が可能であるポリアミドプレポリマー。

【0055】

(芳香族および/または脂環式構造に基づく) 上記の構造と同じ反応性官能基 $X = COOH$ を含むポリアミド(またはコポリアミド)プレポリマーは、本発明による T_g の特性を満たし、前述のように $X = NH_2$ を備えるプレポリマー用と同じ成分から得ることができるが、 NH_2 に対して過剰な $COOH$ をここでは使用するという違いがある。

【0056】

本発明に適したカルボキシル化ポリアミドプレポリマーのより詳細な例として、本出願会社による出願EP0581642において文献Vにより引用されているジカルボキシル化オリゴアミドを挙げることができるが、これは M_n が3000で、テレフタル酸(T)、イソフタル酸(I)、ラクタム-12(L12)およびビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM)からモル比率: $T / I / L12 / BMACM : 3 . 6 / 2 . 4 / 5 / 5$ で得られる。

30

【0057】

このようなカルボキシル化プレポリマーは、ビスオキサゾリンに関する引用文献Aならびにビスオキサジンに関する文献B、CおよびDにより同じ特許出願中で説明されている鎖延長剤、または本出願会社による出願EP0739924においてビスイミダゾリンに関する文献AからFにより説明されている鎖延長剤を用いる、本発明による重合に適している。

40

【0058】

官能基 $X = NH_2$ を含むポリアミドプレポリマーを得るためには、前述の成分と同じ成分を持つカルボン酸官能基に対してアミン官能基が過剰であれば十分である。このようなプレポリマーのさらに具体的な例として、本出願会社による出願EP0581641の9ページに記載の(芳香族または半芳香族構造に基づく) 文献IVにより引用されたモル比率 $T / I / L12 / BMACM : 3 / 2 / 2 . 5 / 6$ のオリゴアミドを挙げることができる。

【0059】

末端官能基が $X = \text{ヒドロキシル}(OH)$ のポリアミドプレポリマーを得るために、カル

50

ボキシル末端官能基と過剰なジオールとの反応により、前述のポリアミドプレポリマーの末端官能基 $X = \text{カルボキシル}$ を改変することができる。官能価 $n = 1$ のプレポリマーを得る目的で、鎖の末端の1つをブロックするために、共反応体として単官能基の共反応体（モノアミンまたは一酸）を用いることができる。

【0060】

このようなアミノ化またはヒドロキシル化プレポリマーは、出願 E P 0 5 8 1 6 4 1 中に、ビスオキサゾリノンに関しては文献 A および B（7 ページ）、ビスオキサジノンに関しては文献 C および D（8 ページ）により説明されている鎖延長剤を用いる本発明による重合に適している。

【0061】

プレポリマーがポリエステルまたはコポリエステルプレポリマーのとき、後者は以下から得られることが好ましい。

【0062】

－上述の芳香族および／もしくは脂環式ジエステル、またはジカルボン酸および／もしくは無水物、および

－シクロヘキサンジオールなどの脂環式ジオール、

－脂肪族ジオール：エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールなど、

－上述の脂肪族ジカルボン酸および／もしくは無水物、ただし、芳香族および場合により脂環式ジエステルならびに／またはジカルボン酸および／もしくは無水物ならびに脂環式ジオールが存在するものとする。

【0063】

これらのポリエステルプレポリマーについて、末端官能基 $X = \text{カルボキシル} (\text{COOH})$ を得るために、OH に対してカルボキシル官能基を過剰に用いることができる。末端官能基 $X = \text{OH}$ を得るために、カルボキシル官能基に対して OH 官能基を過剰に用いる。過剰量は目標とする M_n 分子量の関数として調整される。

【0064】

プレポリマー $P(X)_n$ を $n = 3$ で、例えば $X = \text{アミン}$ のポリアミドを得るためには、例えば反応混合物中に、二官能基のジアミンおよび二酸またはラクタム成分に加えて三官能基のアミンを有する必要がある。

【0065】

とりわけ、上で定義した式 $P(X)_n$ に対応するポリエステルまたはコポリエステルプレポリマーとして、以下を挙げることができる。

【0066】

－反応性官能基 $X = \text{OH}$ を含む半芳香族構造のポリエステル（またはコポリエステル）プレポリマー、これは芳香族二酸および／または酸無水物および／またはジエステルおよび過剰なジオールから得られ、ジオールはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールなどの直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{24}$ 脂肪族ジオールであり、また上記芳香族および場合により脂環式二酸および／または酸無水物および／またはジエステルは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸またはテトラヒドロフタル酸／無水物およびジメチルテレフタレートもしくはジメチルイソフタレートからの芳香族ジエステルから選択される。

－反応性官能基 $X = \text{COOH}$ を含む半芳香族構造のポリエステル（またはコポリエステル）プレポリマー、例えば、無水フタル酸および前述のものなどの過剰な二酸および／または酸無水物、ならびに直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{24}$ 脂肪族ジオールなどのジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールから得られる。

10

20

30

40

50

【0067】

ポリアミド-ポリエーテルコポリマーに基づくプレポリマー $P(X)_n$ の例として、官能基 $X = COOH$ を担持するポリアミド-ポリエーテルシーケンシャルコポリマー、とりわけポリアミド-ポリエーテル-ポリアミドトリシーケンシャルコポリマーを挙げることができ、これはポリアミドオリゴマーと $X = COOH$ との反応により得られ、この $X = COOH$ はヒドロキシル (OH) 末端を含むポリエーテルオリゴマーと反応し、上記ポリアミドは OH 1 個当たりおよそ 2 個のカルボキシル (ポリエーテル 1 つ当たりポリアミド鎖 2 つ) の比で過剰である。類似の、ただしポリアミドの代わりにポリエステルを備えたプレポリマー $P(X)_n$ は、カルボキシル化ポリアミドをカルボキシル化ポリエステルで置き換えることにより可能である。

10

【0068】

同じように、本発明に適したプレポリマー $P(X)_n$ は、上記繊維へ含浸させる温度において溶解粘度は $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満、好ましくは $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下のままであるように、上記前駆体組成物中の上記延長剤との混合物として有利な溶解粘度を示す。

【0069】

溶解状態のプレポリマーおよび鎖延長剤を含む混合物の粘度または前駆体組成物の溶解粘度は、繊維の上記集合体の含浸の条件下で、上に示した範囲内にとどまる。含浸温度は通常、上記プレポリマーおよび上記鎖延長剤の融点よりも高く、融点がない場合は、これらのガラス転移温度よりも高い。

【0070】

このような分子量および／または粘度範囲は、合成補強繊維への最適な含浸が得られるように選択される。

20

【0071】

上記プレポリマーにより担持される X 官能基に対する、鎖延長剤の具体的な選択により、より具体的な好ましい本発明による方法が以下のように定義される：

— X が NH_2 または OH、好ましくは NH_2 のとき、

○鎖延長剤 $Y-A-Y$ は以下：

・ Y は、マレイミド、イソシアネート、場合によりブロック化イソシアネート、オキサジノンおよびオキサゾリノン、好ましくはオキサジノンおよびオキサゾリノンの基から選択され

30

および

・ A は、反応基または官能基 Y を担持する炭素ベースのスペーサーまたは炭素ベースの基であり、A は以下：

・ Y = オキサジノンまたはオキサゾリノンの場合、2 つの Y 官能基 (基) の間の共有結合、または

・ 脂肪族炭化水素鎖または芳香族および／または脂環式炭化水素鎖であり、後者の 2 つは場合により置換された 5 または 6 個の炭素原子の環を少なくとも 1 つ含み、上記脂肪族炭化水素鎖は好ましくは 14 から 200 の分子量を有する、

から選択される、

に対応するか、

40

○または鎖延長剤 $Y-A-Y$ は、Y 基としてカプロラクタムを有し、A はカルボニルビスカプロラクタムなどのカルボニルでもよく、または A はテレフタロイルまたはイソフタロイルでもよい、

○または上記鎖延長剤は環状無水物基である Y に対応し、これは上記延長剤が 2 個の環状無水物基 Y を担持または含むことを意味し、この延長剤は芳香族および／または脂環式ジカルボン酸無水物から選択され、より好ましくは、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンビスフタ

50

ル酸二無水物、9, 9-ビス(トリフルオロメチル)キサンテンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクターフ-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物またはこれらの混合物から選択され、

— ならびに、XがCOOHのとき、

○鎖延長剤Y-A-Yは以下：

・Yは、1, 1'-イソフタロイルビス(2-メチルアジリジン)またはテレフタロイルを持つ同等のアジリジンなどのオキサゾリン、オキサジン、イミダゾリンおよびアジリジンの基から選択され、

10

および

・Aは、上で定義した炭素ベースのスペーサー(基)であり、オキサゾリン、オキサジンおよびイミダゾリンの場合、2個の基の間の共有単結合であってもよいに対応する。

【0072】

とりわけ、Yがオキサジノン、オキサゾリノン、オキサジン、オキサゾリンまたはイミダゾリンから選択されるとき、この場合、Y-A-Yにより表される鎖延長剤において、Aは $-(CH_2)_m-$ などのアルキレンを表すことができ、ここでmは1から14、好ましくは2から10の範囲であり、また、Aはベンゼン系アリーレンなどの(アルキル)置換または非置換のシクロアルキレンおよび/またはアリーレン、例えばo-, m-もしくはp-フェニレン、またはナフタレン系アリーレンも表すことができ、Aはアリーレンおよび/またはシクロアルキレンであることが好ましい。

20

【0073】

鎖延長剤Y-A-Yとして、カルボニルまたはテレフタロイルまたはイソフタロイルビスカプロラクタムの場合、好ましい条件により、溶融状態での上記重合および加工の間、カプロラクタムなどの副生成物を除去しなくてもよくなる。

【0074】

Yが前述の通りブロック化イソシアネート官能基を表す場合において、このブロッキングは、ε-カプロラクタム、メチルエチルケトキシム、ジメチルピラゾールまたはジエチルマロネートなど、イソシアネート官能基に対するブロッキング剤を用いて得ることができる。

30

【0075】

同じく延長剤が、 $X = NH_2$ であるプレポリマー $P(X)_n$ と反応する二無水物の場合、好ましい条件により、溶融状態での重合の間および加工の間、イミド環のどのような生成も防ぐことができる。

【0076】

$X = OH$ または NH_2 に対してY基は、スペーサー(基)として上で定義したAと共に、イソシアネート(非ブロック化)、オキサジノンおよびオキサゾリノンから選択されることが好ましく、オキサジノンおよびオキサゾリノンがより好ましい。

【0077】

本発明による方法の実施に適したオキサゾリンまたはオキサジン反応性官能基Yを持つ鎖延長剤の例として本出願会社による出願EP0581642の7ページに記載の文献A、B、CおよびDにより説明されているもの、ならびにこの中に記載されたこれらの調製方法およびこれらの反応モードも参照することができる。Aはビスオキサゾリン、Bはビスオキサジン、Cは1, 3-フェニレンビスオキサゾリンおよびDは1, 4-フェニレンビスオキサゾリンである。

40

【0078】

本発明による方法の実施に適したイミダゾリン反応性官能基Yを含む鎖延長剤の例として、本出願会社による出願EP0739924の7から8ページおよび10ページの表1に記載されたもの(AからF)、ならびにこの中に記載されたこれらの調製方法およびこ

50

これらの反応モードも参照することができる。

【0079】

本発明による方法の実施に適した反応性官能基 Y = オキサジノンまたはオキサゾリノンを含む鎖延長剤の例として、本出願会社による出願 E P 0 5 8 1 6 4 1 において文献 A から D への参照または 7 から 8 ページに記載されているもの、ならびにこの中に記載されたこれらの調製方法および反応モードを参照することができる。

【0080】

適したオキサジノン（6 個の原子を含む環）およびオキサゾリノン（5 個の原子を含む環）Y 基の例として、ベンゾオキサジノン、オキサジノンまたはオキサゾリノンから誘導された Y 基を挙げることができ、スペーサーとして A は、ビス（ベンゾオキサジノン）、
10
ビスオキサジノンおよびビスオキサゾリノンであるそれぞれ対応する延長剤に対して共有単結合でもよい。

【0081】

また A は、C₁ - C₁₄ アルキレン、好ましくは C₂ - C₁₀ アルキレンであってもよく、ただし A は好ましくはアリーレンであり、とりわけ（1, 2 - または 1, 3 - または 1, 4 - が Y で置換された）フェニレンもしくは（Y で二置換された）ナフタレン基もしくはフタロイル（イソ - またはテレフタロイル）でもよく、または A はシクロアルキレンでもよい。

【0082】

オキサジン（六員環）、オキサゾリン（五員環）およびイミダゾリン（五員環）としての Y 官能基に対し、A 基については上述の通り、A が共有単結合でもよく、それぞれ対応する延長剤はビスオキサジン、ビスオキサゾリンおよびビスイミダゾリンである。A はまた、C₁ - C₁₄ アルキレンでもよく、C₂ - C₁₀ アルキレンが好ましい。A 基は好ましくはアリーレンであり、とりわけ（1, 2 - または 1, 3 - または 1, 4 - が Y で置換された）フェニレンもしくは（Y で二置換された）ナフタレン基もしくはフタロイル（イソ - またはテレフタロイル）でもよく、または A はシクロアルキレンでもよい。
20

【0083】

Y = アジリジン（エーテル - O - が - NH - で置き換わったエチレンオキシドと同等の 3 個の原子を含む窒素複素環）の場合、A 基は、延長剤の例として 1, 1' - イソフタロイルビス（2 - メチルアジリジン）と共に、フタロイル（1, 1' - イソ - またはテレフタロイル）でもよい。
30

【0084】

述べた 2 つの共反応体の全重量に対して含有量の範囲が 0.001 % から 2 %、好ましくは 0.01 % から 0.5 % の延長剤 Y - A - Y とプレポリマー P (X)_n との間の反応の触媒が存在すると、（重）付加反応を速め、従って生産サイクルを短くすることができる。このような触媒は、4, 4' - ジメチルアミノピリジン、p - トルエンスルホン酸、リン酸、NaOH および場合により E P 0 4 2 5 3 4 1 の 9 ページ、1 から 7 行目に記載されている重縮合またはエステル交換のためのものから選択できる。

【0085】

上記延長剤の選択における先の場合のさらに具体的な場合によれば、A は - (CH₂)_m - などのアルキレンを表すことができ、ここで m は 1 から 14、好ましくは 2 から 10 の範囲であり、または（o -、m - または p - フェニレンなどの）ベンゼン系アリーレンもしくはナフタレン系アリーレン（アリーレンの場合：ナフチレン）などのアルキル置換または非置換アリーレンを表す。好ましくは、A はベンゼン系またはナフテン系でもよい置換または非置換アリーレンを表す。
40

【0086】

上述の本発明による方法のさらに選択的な選択によれば、上記熱可塑性ポリマーは（芳香族構造に基づく）半芳香族および／または（脂環式構造に基づく）半脂環式ポリアミド、好ましくは（芳香族構造に基づく）半芳香族ポリアミド、ホモポリアミド（ホモポリマー）またはコポリアミド（ポリアミドコポリマー）、とりわけ以下の式の 1 つに対応する
50

ものである。

【0087】

ー以下からのポリアミド：8. T、9. T、10. T、11. T、12. T、6. T／9. T、9. T／10. T、9. T／11. T、9. T／12. T、9／6. T、10／6. T、11／6. T、12／6. T、10／9. T、10／10. T、10／11. T、10／12. T、11／9. T、11／10. T、11／11. T、11／12. T、12／9. T、12／10. T、12／11. T、12／12. T、6. 10／6. T、6. 12／6. T、9. 10／6. T、9. 12／6. T、10. 10／6. T、10. 12／6. T、6. 10／9. T、6. 12／9. T、9. 10／9. T、9. 12／9. T、10. 10／9. T、10. 12／9. T、6. 10／10. T、6. 12／10. T、9. 10／10. T、9. 12／10. T、10. 10／10. T、10. 12／10. T、6. 10／12. T、6. 12／12. T、9. 10／12. T、9. 12／12. T、10. 10／12. T、11／6. T／9. T、11／6. T／10. T、11／6. T／11. T、11／6. T／12. T、11／9. T／10. T、11／9. T／11. T、11／9. T／12. T、11／10. T／11. T、11／10. T／12. T、11／11. T／12. T、6. T／10. T、6. T／11. T、6. T／12. T、10. T／11. T、10. T／12. T、11. T／12. T、12／6. T／10. T、12／6. T／11. T、12／6. T／12. T、12／9. T／10. T、12／9. T／11. T、12／9. T／12. T、12／10. T／11. T、12／10. T／12. T、12／11. T／12. T。

10

20

【0088】

ー先のターポリマーポリアミドであって、12／を9／、10／、6. 10／、6. 12／、10. 10／、10. 12／、9. 10／および9. 12／で置き換えたもの。

【0089】

ー前述のすべてのポリアミドであって、テレフタル酸（T）が部分的または完全にイソフタル酸（I）、ナフタレンー2，6ージカルボンおよび／または1，3ーまたは1，4ーCHDA（シクロヘキサンジカルボン酸）で置き換えられたものであり、脂肪族ジアミンのすべてまたは一部が脂環式ジアミンで置き換えられてもよい。

【0090】

ー前述のすべてのポリアミドであって、C₆ーC₁₂脂肪族ジアミンがBMACM、BACMおよび／またはIPDAからの脂環式ジアミンで置き換えられたものであり、芳香族二酸Tのすべてまたは一部が直鎖または分岐鎖C₆ーC₁₈脂肪族二酸で置き換えられたもの。

30

【0091】

「以下の式の1つに対応する」という用語は、延長剤から生じる限られた数の単位（上記プレポリマーの鎖間の延長または結合単位）が最終的なポリマー鎖内に取り込まれるのにもかかわらず、上で定義した本発明による上記ポリアミドプレポリマーと上記前駆体組成物の上記延長剤との間の（重）付加によるバルク重合の結果生じるポリアミドの最終的な熱可塑性ポリマーが上記プレポリマー、実際のところ述べた対応するポリアミドのプレポリマー、と同じ主要な繰り返し単位を有することを意味する。

40

【0092】

とりわけ、本発明の方法における熱可塑性ポリマーは融点温度T_mおよび結晶化温度T_cを有する半結晶性ポリアミドである。これらの温度はガラス転移温度と同様、規格ISO 11357-3に従って測定されるT_mおよびT_cに対してDSCにより測定される。

【0093】

上記熱可塑性ポリマーは非晶性または半結晶性でもよい。とりわけ、上記ポリマーは非晶性または半結晶性ポリアミドである。本発明の特定の形態によれば、このポリマーは半結晶性である。

【0094】

芳香族および／または脂環式構造に基づくポリアミドの先のリストにおいて、イソフタ

50

ル酸または1, 3-CHDA二酸および脂環式ジアミンを含む単位のマール含有量を減らすことにより、ならびにテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および1, 4-CHDA二酸の含有量を増やすことにより、Tgに影響を与えることなく非晶性ポリアミドから半結晶性ポリアミドへ進むことができる。

【0095】

半結晶性ポリアミドの一般的な例として、脂肪族ジアミン、例えばC₁₀またはC₆脂肪族ジアミンと組み合わせたテレフタル酸の構造に基づくポリアミドを挙げることができる。イソフタル酸または1, 3-CHDA構造を付加することにより、Tgに影響を与えることなくTm（結晶性）を下げるることができる。Tgは、これを上げるために脂環式もしくはアリアル脂肪族ジアミンを存在させることにより、またはこれを下げるためにアミノ酸、脂肪族二酸および脂肪族ジアミンを存在させることにより調整することができる。Tmは結晶単位（10・Tまたは6・T）の選択により、および続く共重合により調整することができる。一般に、芳香族および場合により脂環式単位がより多く存在するほど、Tgは高くなり、半結晶性ポリマーの場合はTmが高くなる。

10

【0096】

とりわけ、上記熱可塑性ポリマーのTmは200から320℃にわたる範囲内にあり、200から300℃が好ましく、240から300℃がより好ましい。半結晶性熱可塑性ポリマーを用いる利点は、このポリマーの非晶領域内の結晶領域によりポリマーの非晶ドメインが強化され、高温条件下での機械的強度、特に破壊応力、とりわけクリープ強度が向上することにある。

20

【0097】

さらに具体的には、上記熱可塑性ポリマーが半結晶性ポリアミドである好ましい場合において、このポリマーは融点温度Tmおよび結晶化温度Tcを有する。この場合、上記ポリアミドの融点温度Tmとこの結晶化温度Tcとの差は特に100℃未満であり、80℃以下が好ましく、50℃未満がより好ましい。このような熱可塑性ポリマーを選択すると、Tc未満の温度（まで冷却することにより、この温度）で複合材料を型から容易に取り外せるようになる。

【0098】

また、熱可塑性ポリマーは非晶性でもよく、とりわけ非晶性ポリアミドでもよい。この場合、例えば、脂肪族二酸と組み合わせた脂環式もしくはアリアル脂肪族ジアミンから誘導された構造または脂肪族ジアミンと組み合わせたイソフタル酸から誘導された構造に基づくポリアミドから選択される。Tgはイソフタル酸および脂環式単位が存在すると高くなり、脂肪族単位が存在すると低くなる。本発明に適した非晶性ポリアミドの例として、ポリアミド構造の中の酸として、融点がなくなるまでテレフタル酸（T）がイソフタル酸（I）で置き換えられた先のポリアミドを挙げることができる。

30

【0099】

本発明の方法に適した非晶性ポリアミド（非晶性とはDSCにより測定できる融点がないことを意味する。）の例として、例えば、ホモポリアミドまたはコポリアミドを挙げることができ、例えば、以下の式の1つに対応する。

【0100】

—BMACM・T、BMACM・I、BMACM・6、BMACM・10、BMACM・12、BMACM・14、BMACM・1, 4-CHDAまたは、これらの式において、BMACMのすべてもしくは一部をIPDAもしくはこれらの組成物の組み合わせで置き換えたもの、および／または11、12、6・10、6・12、9・10、9・12、10・10、10・12構造を付加したもの、

40

ここで

BMACM：ビス（3-メチルー4-アミノシクロヘキシル）メタン

BACM：ビス（アミノシクロヘキシル）メタン

IPDA：イソホロンジアミン、である。

【0101】

50

熱可塑性ポリマーが熱可塑性ポリマー、例えばポリアミドおよびポリエステル混合物であるとき、材料に良好な機械的強度を持たせるために関与するポリマー、例えばポリアミドおよびポリエステルは相溶性があることが好ましい。通常2種類のポリマーは、それぞれ2つのT_g値に対して中間のT_gである混合物のガラス転移温度T_gを備え、一様な機械的強度を示す材料が得られるように混合できる場合に「相溶性がある」と言われ、中間のT_gはF_oxの関係から計算することができる。

【0102】

本発明の意味において、ポリアミドおよびポリエステルの「混合物」はもちろん、ポリアミド-ポリエステルコポリマーおよびポリアミドの混合物またはポリアミド-ポリエステルコポリマーおよびポリエステルの混合物も意味することもある。混合物に対する2つの候補のポリマー間の相溶性の問題を克服するために、混合物に対する2つの候補のポリマーに基づくコポリマーが存在する必要があることもある。

10

【0103】

本発明による複合材料を製造するための方法によれば、補強繊維の上記集合体へ含浸する熱可塑性ポリマーは、a) 熱可塑性ポリマーのプレポリマーを含む前駆体組成物内で、b) 上で定義した本発明による鎖延長剤を伴って、重合段階i i) の間にバルク付加反応によって生成される。完成した(最終的な)マトリックスの熱可塑性ポリマーは、段階i i) の重合反応が完全で部分的でない場合に得られるものに対応する。例えばこれは、段階i i i) において成形により複合材料を最終的に加工した後、さらに必要であれば場合によりアニーリング段階の後に得られるポリマーに対応する。

20

【0104】

上述の本発明の方法に関与する合成補強繊維に関して、これらは長繊維であることが好ましく、これは本発明によれば、形状係数>1000(即ち、繊維の直径に対する長さの比)を有することを意味する。この繊維は、織物(2D)、ラップ、ストリップもしくは編組など、不織布など、または一方向強化材(UD)など、連続していてもよい。またこの繊維は切断されて、例えば不織布(マット)の形態またはフェルトの形態であってもよい。

【0105】

これらの合成補強繊維は以下から選択できる。

【0106】

一無機繊維であって、上記ポリマーのT_gより高く(非晶性ポリマーの場合)または融点温度T_mより高く(半結晶性ポリマーの場合)、また重合および加工温度よりも高い融点温度T_m'を有する。この温度は最高2050℃でもよい。

30

【0107】

ーポリマー繊維であって、ただし、重合温度より高い(即ち非晶性の場合、複合材のマトリックスのT_gより高く、半結晶性の場合、このマトリックスの融点T_mより高く、また加工温度より高い)融点T_m'またはT_m'がない場合はガラス転移温度T_g'を有するものとする。重合温度が、340℃に相当する前述の範囲の上限内にある場合、T_m'は350℃より高いことが好ましい。

【0108】

ーまたは前述の繊維の混合物。

40

【0109】

本発明に適した無機繊維として以下を挙げることができる。炭素繊維(カーボンナノチューブ(CNT)繊維、カーボンナノファイバーもしくはグラフェンを含む)；ガラス繊維(特にE、RまたはS2タイプ)などのシリカ繊維；ボロン繊維；セラミック繊維、特に炭化ケイ素繊維、炭化ホウ素繊維、炭窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、窒化ホウ素繊維もしくはバサルト繊維；金属および／もしくはこれらの合金に基づく繊維もしくはフィラメント；金属酸化物、特にアルミナ(Al₂O₃)の繊維；金属化ガラス繊維および金属化炭素繊維などの金属化繊維；または前述の繊維の混合物。

【0110】

50

とりわけ、これらの合成繊維は以下の通り選択することができる。

【0111】

ー以下から選択することができる無機繊維：炭素繊維、カーボンナノチューブ繊維、ガラス繊維（特にE、RもしくはS2タイプ）、ボロン繊維、セラミック繊維（特に炭化ケイ素繊維、炭化ホウ素繊維、炭窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、窒化ホウ素繊維もしくはバサルト繊維）、金属および／もしくはこれらの合金に基づく繊維もしくはフィラメント、 Al_2O_3 などの金属酸化物に基づく繊維、金属化ガラス繊維および金属化炭素繊維などの金属化繊維、または前述の繊維の混合物、および

ー前述の条件下で、以下から選択することができるポリマー繊維：

・とりわけ以下から選択される熱硬化性ポリマーの繊維：不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ビニルエステル、フェノール樹脂、ポリウレタン、シアノアクリレートおよびビスマレイミド樹脂などのポリイミド、メラミンなどのアミンとグリオキサールまたはホルムアルデヒドなどのアルデヒドとの反応の結果生じるアミノプラスト。

・とりわけ以下から選択される熱可塑性ポリマーの繊維：ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）およびPET／PPコポリマーなどの高密度ポリオレフィンまたはPVOH（ポリビニルアルコール）。

・以下の式のうちの1つに対応するポリアミドの繊維。6、11、12、6.10、6.12、6.6、4.6。

・アラミドの繊維（Kevlar（登録商標）など）および以下の式のうちの1つに対応するような芳香族ポリアミド：PPD、T、MPD、I、PAAおよびPPA。ここでPPDおよびMPDはそれぞれp-およびm-フェニレンジアミン、PAAはポリアリールアミドならびにPPAはポリフタルアミドである。

・ポリアミド／ポリエーテルなどのポリアミドのブロックコポリマーの繊維またはポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）もしくはポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（PEKEKK）などのポリアリールエーテルケトン（PAEK）の繊維。

【0112】

好ましい合成補強繊維は以下から選択される長繊維である。金属化炭素繊維を含む炭素繊維、金属化ガラス繊維を含むE、RまたはS2タイプのガラス繊維、アラミド（Kevlar（登録商標）など）もしくは芳香族ポリアミドの繊維、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）もしくはポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（PEKEKK）などのポリアリールエーテルケトン（PAEK）の繊維またはこれらの混合物。

【0113】

とりわけ好ましい繊維は以下から選択される。ガラス繊維、炭素繊維およびアラミド（Kevlar（登録商標）など）繊維またはこれらの混合物。

【0114】

上述の通りの本発明の上記方法に関与する繊維の集合体は、織物などの連続した繊維の集合体またはフェルトおよび織地などの短繊維の集合体でもよく、ストリップ、ラップ、編組、タフトまたは片の形態で提供することができる。本発明の1つの実施形態によれば繊維の集合体とは上記複合材料の含有量が体積で40％から70％であることを表し、体積で50％から65％であることが好ましい。繊維の上記集合体はランダム（マット）、一方向（UD）または多方向（2D、3Dまたはその他）でもよい。この坪量、即ちこの1平方メートル当たりの重量は100から1000g/m²の範囲でもよく、200から700g/m²が好ましい。

【0115】

前述の繊維の集合体に加えて、本発明により製造された複合材料は、繊維の上記集合体または繊維集合体に含浸する熱可塑性ポリマー中に分散した状態の充填材を含んでもよい。これらは複合材の分野において当業者に周知のどのような充填材でもよい。これらは特

10

20

30

40

50

に金属粉末、粉末カーボンブラック、炭素フィブリル、カーボンナノチューブ（CNT）、炭化ケイ素、炭窒化ホウ素、窒化ホウ素または窒化ケイ素など、伝導性の充填材でもよい。この問題に関しては、本出願会社による出願WO 2010/130930を参照することができる。

【0116】

上記繊維材料中のこれらの充填材は例えば、重量で熱可塑性ポリマーの0.1%から30%となってもよく、重量で0.3%から5%が好ましい。

【0117】

本発明によれば、方法には上記複合材料に対して第1の含浸段階*i*）、第2の重合段階*ii*）および第3の最終加工段階*iii*）が含まれる。この加工は、以下から選択されるさまざまな技術により行うことができる。プルトルージョン、フィラメントワインディング、熱圧縮、インフュージョン成形、樹脂注入成形法（RTM）、構造反応射出成形（SRIM）または射出／圧縮成形。特定の密閉型の技術はRTMまたはSRIMまたは射出／圧縮成形である。

【0118】

本発明による上記複合材料の製造のための方法の代替形態によれば、段階*ii*）の重合は場合により加工段階*iii*）の後に、上記の最終的な複合材料のアニーリングを含む別の最終的な段階によって完了させる。従ってこの反応が加工の間の部分的なものにすぎない場合、このアニーリング段階により、重付加による重合のための反応を完了することができる。部分的または不完全なこの重合の場合、加工段階*iii*）の後に得られる複合材料は固体であり、別の処理段階においてこれをアニーリングする際に取り扱い上の問題は発生しない。

【0119】

加工*iii*）に対して含浸段階*i*）を物理的および経時的に実施するための条件に応じて、さまざまなシナリオおよび適用可能な対応する加工技術を区別することができる。

【0120】

方法の第1の可能性によれば、含浸段階*i*）は上記複合材の最終的な加工用の型の中で行われる。さらに具体的には、これはRTM、SRIMまたはインフュージョン成形または射出／圧縮成形などの密閉型の加工段階を用いる方法の場合である。とりわけこの可能性によれば、上記含浸段階*i*）には繊維の上記集合体の上に溶融状態の上記前駆体組成物をダイレクト・トランスファーすることを含むことができ、繊維の上記集合体は上記加工型内に事前に配置された繊維のプリフォームであることが好ましい。

【0121】

上記ダイレクト・トランスファーは、押出スクリュウ内で上記延長剤を加えて溶融状態で上記プレポリマーを押し出しすることにより行うことができ、上記延長剤はミキサーにより押出機の下流で加えることが好ましい。

【0122】

上述の上記方法を実施するこの第1の可能性によれば、上記加工段階*iii*）は、密閉型の中で樹脂注入成形法（RTM）、構造反応射出成形（SRIM）またはインフュージョン成形または射出／圧縮成形を用いて行われる。

【0123】

さらに具体的な可能性によれば、含浸段階*i*）は重合段階*ii*）および最終加工段階*iii*）から時間的に分離される。これは、含浸が重合の前に、特にここでは加工型の中で行われることを意味する。とりわけ上記方法において、重合段階*ii*）および加工段階*iii*）は同時でもよい。

【0124】

本発明による方法の別の可能性によれば、上記加工段階*iii*）は（整形）加熱ダイを通じたプルトルージョンなどによるオープンモールド内で行うことができ、場合によりAFP（自動繊維配置）技術または熱圧縮により得られるUDバンドを特に重ね合わせることで得られる半完成品をさらに加工することを伴う。

【0125】

レーザー加熱モードを用いて複合材バンドを互いに溶着する自動繊維配置（AFP）技術の場合、特に複合材バンドがガラス繊維または炭素繊維、好ましくはガラス繊維に基づいているとき、上記前駆体組成物はレーザー（特にUVまたはIRレーザー）の波長で吸収する特定の添加剤を含んでもよい。

【0126】

本発明の方法の別の代替形態によれば、含浸段階i）は上記複合材の最終的な加工用の型の外で行われる。この方法によれば、熔融段階における含浸の上記段階i）には粉末（固体）状態の上記前駆体組成物を繊維の上記集合体に散布する予備段階、続いて上記粉末を加熱および熔融する段階、および場合によりカレンダーリング段階が含まれ、従って重合段階i i）および最終加工段階i i i）の前に中間生成物として予備含浸繊維材料を得ることができる。

10

【0127】

本発明によるこの方法の同等の代替形態によれば、熔融状態における含浸i）の上記段階には、流動床内で繊維の上記集合体に上記前駆体組成物の粉末をコーティングする段階、続いて上記粉末の加熱および熔融を含んでもよく、従って重合段階i i）および最終加工段階i i i）の前に中間生成物として予備含浸繊維材料を得ることができる。

【0128】

これらの2つの代替の方法形態によれば、予備含浸繊維材料は含浸段階i）に含まれる中間生成物として得られる。この方法において、重合段階i i）および加工段階i i i）は、上記の最終的な複合材料を得るために加工される出発材料（原料）として上記予備含浸繊維材料を用いることにより行われる。

20

【0129】

この場合、加工段階i i i）は上記含浸段階i）から生じる予備含浸繊維材料を少なくとも1つ、特に熱圧縮またはラミネーションすることにより、特にUD織物、2D織物または不織布などの繊維の集合体に基づく上記プリプレグを用いて行うことができ、この段階は場合により熱成形または打ち抜きによる最終的な整形によって完了する。打ち抜きはプリプレグを予熱した後、低温条件下で行われる。

【0130】

本発明によるさらに具体的な方法の場合によれば、上記加工段階i i i）には、成形プリフォーム上への上記含浸段階i）から生じる予備含浸繊維材料を少なくとも2つ、少なくとも部分的に重ね合わされるようにずらして所望の厚さが得られるまで配置することを含む。

30

【0131】

また、予備含浸集合体（または予備含浸繊維材料）は、後にRTM、インフュージョンまたはSRIM成形方法において、または熱圧縮により用いることができるプリフォームを生産するために、熱圧縮により整形することもできる。

【0132】

熱可塑性マトリックスポリマーが半結晶性である特定の場合において、上述の本発明による上記複合材料の製造のための上記方法には、上記ポリマー、とりわけポリアミドポリマーの結晶化温度 T_c を下回る温度で上記複合材料を型から取り外す段階が含まれてもよい。

40

【0133】

本発明による上記複合材料を製造するための方法により、とりわけ成形またはプルトルージョンまたはフィラメントワインディングまたは自動繊維配置（AFP）により得られる複合材料を、機械または構造部品として、とりわけ以下の分野における用途向け複合材部品（機械または構造部品）として用いることが可能になる。航空、自動車産業、鉄道産業、陸上輸送、風力発電（特に風力タービン翼）、光起電力、水上スポーツを含むスポーツおよびレジャー、建設産業または土木工学、とりわけさらに以下から選択される複合材部品：補強異形材、艇体などの船体、サンドイッチパネルを含むパネル、自動車タンクな

50

どの複合材タンク、オイルまたはガスのポンピング用および輸送用配管などの複合材パイプライン、中空体、航空機翼、航空機胴体、家屋内または船内のビームまたは間仕切り、手すり、スポイラ、自動車ハウジング、ブレーキディスク、作動シリンダーまたはステアリングホイール、自動車車体、鉄道車両、履物の底またはゴルフクラブ。

【0134】

また本発明は、本発明により上で定義した上記複合材料を製造するための方法を実施することが可能になる前駆体組成物（熱可塑性マトリックスの前駆体）も対象に含み、上記組成物にはa) プレポリマー $P(X)_n$ が少なくとも1つ、およびb) 鎖延長剤が少なくとも1つ含まれ、この鎖延長剤は $Y-A-Y$ で表され、上記プレポリマーおよび上記延長剤は本発明により上および下で定義した通りであって、熱可塑性ポリマーはバルク重付加反応により上記組成物から生じ、有するガラス転移温度が 80°C 以上、好ましくは 100 から 200°C 、より好ましくは 110 から 200°C 、さらにより好ましくは 110°C から 180°C 未満、とりわけ 120 から 170°C である。上記組成物は本発明による上記プレポリマー $P(X)_n$ を押し出しした後に得られる顆粒の形態または微粉末の形態でもよく、本発明による上記延長剤は押出スクリュウ内に、またはミキサーを用いて押出機の下流で加え、得られる混合物は上記粉末を得るために顆粒にされ、および微粉碎される。

10

【0135】

実際、この前駆体組成物は2つの成分：本発明により上で定義したa) プレポリマーおよびb) 延長剤の混合物に基づく。

【0136】

20

この前駆体組成物には添加剤および充填材を含んでもよい。これらの充填材に関し、複合材の分野における当業者に周知のどのような充填材でもよい。これらは特に、金属粉末、粉末カーボンブラック、炭素フィブリル、カーボンナノチューブ (CNT)、炭化ケイ素、炭窒化ホウ素、窒化ホウ素または窒化ケイ素などの熱を伝える充填材および／または電気を伝える充填材でもよい。この問題に関しては、本出願会社による出願 WO 2010 / 130930 を参照することができる。これらの充填材は重量で（最終的な）熱可塑性ポリマーの 0.1% から 30% となってもよく、重量で 0.3% から 15% が好ましい。添加剤に関し、前駆体組成物には、本発明の好ましい代替形態によれば、とりわけ、例えば UV または IR レーザーなどレーザーの波長で吸収が可能な特定の添加剤が含まれ、これによって、レーザー加熱モードを用いて複合材バンドを互いに溶着する場合に自動繊維配置 (AFP) 技術の使用が可能になり、これは特にガラス繊維および炭素繊維、好ましくはガラス繊維に基づく複合材バンドの場合にあてはまる。熱安定剤などの他の添加剤を前駆体組成物に加えることも可能であり、従って最終用途の部品内で用いられるものとして最終的な熱可塑性複合材料中に存在してもよく、これらの安定剤は特に熱可塑性マトリックスのポリマーの熱酸化および／または光酸化を抑える酸化防止剤である。上記酸化防止剤は立体障害フェノールおよび／または (HALS の慣用名で知られる) 立体障害アミンタイプのものである。このような添加剤に適した例として以下を挙げることができる。CB 粉末の形態または好ましくは CB およびポリエチレン (PE) もしくは CB およびポリアミド (PA) に基づくマスターバッチの形態のカーボンブラック (CB)、 TiO_2 (酸化チタン)、 ZnO (酸化亜鉛) ならびに IR レーザーの場合、インジウムスズ酸化物 (Evonik により販売) ならびに前述の熱安定剤。およそ 40% の CB を含む CB + PE マスターバッチの例として、BASF により販売されている Euthylen (登録商標) を挙げることができる。およそ 15% の CB を含む CB + PA マスターバッチの例として、Clariance により販売されている Renol (登録商標) Black を挙げることができる。

30

40

【0137】

また本発明は、本発明の上記特定の前駆体組成物に加えて、本発明により定義される通りの1つまたは複数の合成補強繊維の上記集合体を含む複合材料または複合材料用の組成物も対象に含む。

【0138】

50

本発明はまた、中間生成物または半完成品として予備含浸繊維材料も対象に含み、これは本発明により定義された前駆体組成物を少なくとも1つ用い、上で定義した1つまたは複数の合成補強繊維の集合体を溶融状態で含浸させた結果生じる。

【0139】

とりわけ上記予備含浸繊維材料は、繊維の上記集合体への粉末状の前駆体組成物の散布を含む含浸段階i)の結果生じ、または流動床内における繊維の上記集合体への上記粉末のコーティングを含む含浸段階i)の後に得ることもできる。

【0140】

本発明の別の主題は、1つまたは複数の合成補強繊維の集合体への含浸のため、上で定義した予備含浸繊維材料の製造のため、とりわけ複合材料の製造のために上で定義した前駆体組成物を使用することである。

10

【0141】

本発明により定義された前駆体組成物を複合材料、とりわけ成形複合材部品、好ましくは機械または構造部品の製造のために使用することも関係する。構造部品は構造部品および半構造部品の両方を包含する。

【0142】

最後に、本発明は完成品として、本発明により定義された製造方法に従い、とりわけ本発明により定義された前駆体組成物を少なくとも1つ、含浸段階i)および重合段階ii)のために用いることにより得られる複合材料を対象に含む。

【0143】

20

とりわけ、本発明による上記複合材料によって以下の分野における用途向け複合材部品の製造が可能になる。航空、自動車産業、鉄道産業、陸上輸送、風力発電、光起電力、水上スポーツを含むスポーツおよびレジャー、建設または土木工学、ならびに特に補強異形材、艇体などの船体、サンドイッチパネルを含むパネル、自動車タンクなどの複合材タンク、オイルまたはガスのポンピング用および輸送用配管などの複合材パイプライン、中空体、航空機翼、航空機胴体、家屋内または船内のビームまたは間仕切り、手すり、スポイラ、自動車ハウジング、ブレーキディスク、作動シリンダーまたはステアリングホイール、自動車車体、鉄道車両、履物の底またはゴルフクラブ。

【発明を実施するための形態】

【0144】

30

説明全体に有効な一般的定義

別段の記述がない限り、パーセントは重量により与えられた値である。

【0145】

「繊維」は本発明の文脈において、複合材料用の合成補強繊維、とりわけ補強長繊維を意味すると理解される。本発明による長繊維は、形状係数 (L/D 、直径に対する長さ) > 1000 を示す。

【0146】

T_g 、 T_m 、 T_c 、 T_g' 、 T_m' ：これらの温度はすべてDSCにより測定され、ガラス転移温度についてはISO11357-2に、融点および結晶化温度についてはISO11357-3に従って測定される。事前に乾燥させていないサンプル上へのPAについては、測定は2回目の加熱において行う。

40

【0147】

本発明において「前駆体組成物」とは、この組成物が熱可塑性マトリックスの前駆体であること、または示した T_g を有する上記熱可塑性マトリックスが結果として生じる組成物であることを意味する。

【0148】

熱可塑性ポリマー用、従って対応するプレポリマー $P(X)_n$ 用、とりわけポリアミドまたはポリエステル用の「芳香族構造に基づく」ポリマーまたは「半芳香族」ポリマーは、上記ポリマーまたはプレポリマーの単位の中に芳香族構造が存在することを意味し、即ちこのポリマーまたはプレポリマーにはこの単位の中に、好ましくは上記芳香族構造を含

50

むこの単位の少なくとも25mol%の芳香族構造が含まれることを意味する。

【0149】

同様の意味が「脂環式構造に基づく」ポリマーまたは「半脂環式」ポリマーに対して与えられている。このような熱可塑性ポリマー、従って対応するプレポリマーP(X)_n、とりわけポリアミドまたはポリエステルは、上記ポリマーまたはプレポリマーの単位の中に脂環式構造が存在することを意味し、即ちこのポリマーまたはプレポリマーにはこの単位の中に、好ましくは上記脂環式構造を含むこの単位の少なくとも25mol%の脂環式構造が含まれることを意味する。

【0150】

本発明の熱可塑性ポリマーについて「半結晶性」であるとは、前述の規格に従ってDSCにて測定された溶融ピークを示すポリマーを意味する。

10

【0151】

本発明のさまざまなパラメータに関するさらに詳しい別の仕様が以下に幾つか記載されており、パラメータにより検討されている。これらの仕様は、記載された主題により、これらの追加仕様に関与するパラメータに対して既に述べた仕様の組み合わせにより、上述された仕様を補うことができ、このことは記載された、または記載されることのできるすべての主題に適用される。

【0152】

繊維の集合体

上記集合体に関与する繊維は長繊維であり、これは形状係数>1000を示すことを意味し、この繊維は連続していても、切断されていてもよい。長繊維の上記集合体は連続した繊維に基づいてもよく、また織物(2D織物)、一方向(UD)バンドまたは不織布でもよい。また上記集合体は、不織布(繊維のマット)またはフェルトの形態の切断された長繊維に基づいてもよい。上記繊維は連続していることが好ましい。

20

「合成繊維」は無機繊維または合成有機繊維、とりわけ後者については、(非天然)ポリマー繊維またはこのような無機繊維およびポリマー繊維の混合物を意味すると理解される。これらは「天然繊維」に対して定義され、「天然繊維」は定義上本発明により「合成」という用語から除外される。

【0153】

熱可塑性ポリマー

本発明による複合材料の製造に関わる繊維の集合体には、80℃以上で前述の通りの選好のガラス転移温度T_gを有する熱可塑性ポリマーを少なくとも1つ含浸させている。この熱可塑性ポリマーは熱可塑性ホモポリマーもしくはコポリマーまたは本明細書で定義されたこれらの熱可塑性ポリマーを少なくとも2つ混合したものであってもよい。上記熱可塑性ポリマーは、最終的な熱可塑性マトリックスのポリマーに対応し、重合が完全である場合、加工段階iii)の最後に得られる上記複合材料のポリマーに対応することに留意されたい。この熱可塑性ポリマーは、低くとも80℃に等しいT_gを有し、従って本発明の場合、上記前駆体組成物の溶融状態における(重)付加によるバルク重合のための反応の生成物に対応し、a)上記熱可塑性ポリマー用の反応性プレポリマーP(X)_nを少なくとも1つ、およびb)鎖延長剤を少なくとも1つ含み、この鎖延長剤は本発明により上で定義した通りY-A-Yで表すことができる。従って、(前駆体組成物の完全な重合の後の)最終的な熱可塑性ポリマーの鎖は、本発明により上で定義したXとY官能基との間の反応によって、本発明により定義された鎖延長剤(プレポリマー鎖間で「接合部(junctions)」として働く1つまたは複数の延長剤)の少なくとも1つを介して結びついた(つながった)上記プレポリマーP(X)_nの配列から構成される。

30

40

【0154】

本発明の1つの実施形態によれば、熱可塑性ポリマーはポリアミド、ポリエステル、これらのコポリマーおよび/またはこれらの混合物から選択される。熱可塑性ポリマーはポリアミドであることが好ましい。

【0155】

50

プレポリマー P (X)_n

上記熱可塑性ポリマー用の「プレポリマー」は上記熱可塑性ポリマーの繰り返し単位と同一の繰り返し単位から構成される分子鎖 P を含む熱可塑性ポリマーのオリゴマー（ただし単位の数はずっと少ない。）を意味すると理解され、この鎖はこの末端に n 個の反応基または官能基 X を持ち、n は 1 から 3 の範囲であり、n は 1 または 2 が好ましく、2 がより好ましい。反応性官能基 X は互いに同一であり、定義上、これらは互いに反応することができない。

【0156】

この分子鎖の末端に反応性官能基 X が存在することにより、上記プレポリマーは、本発明により上で定義し、以下でさらに定義した鎖延長剤と熔融状態で付加反応によりバルク重合することができる。

10

【0157】

定義上、本発明によるプレポリマー P (X)_n は架橋されない。こうして、本発明により定義された延長剤との（重）付加反応により、わずかに分岐していることもあるが直鎖状ポリマーのみが生成し、これは定義上、ここから生じる上記の最終的な複合材料のマトリックスを構成する熱可塑性ポリマーのままである。従って最終的な複合材料は、上記合成繊維に含浸しているマトリックスとして上記熱可塑性ポリマーの溶融物を得た後、続いて溶融状態において上記繊維を当該上記熱可塑性ポリマーに対して分離するように、リサイクルされる上記複合材料を単に加熱することによって依然として容易にリサイクルできる。

20

【0158】

鎖延長剤

「鎖延長剤」は、特に Y-A-Y により表されるが、炭化水素分子鎖 A がこの末端それぞれに、上記プレポリマー P (X)_n の少なくとも 1 つの上記反応性官能基 X と反応する反応性官能基 Y（延長剤鎖または分子当たり 2 個の Y 官能基）を有する（または担持する、または含む）ことを意味すると理解されるべきである。反応性官能基 Y は互いに同一であり、互いに反応することができないが、上記プレポリマーの X 官能基とのみ特異的に反応することができる。A は上記 2 個の同一の基または官能基 Y を担持する分子残基である。上記延長剤は非ポリマーであり（ポリマーでもオリゴマーでもなく）、500 未満の分子量を有し、400 未満が好ましい。

30

【0159】

本発明の意味における「鎖延長剤」の定義は、ポリマーマトリックスを含浸させた繊維を含む複合材料に一般に用いられる「カップリング剤」の定義とは技術的機能の点から完全に異なり、繊維とポリマーマトリックスとの間の密着（繊維／ポリマー界面に関する「カップリング」）を容易にする化合物を表すものであることに留意されたい。本発明により定義された鎖延長剤とは異なり、「カップリング剤」は上記熱可塑性ポリマーを得るために、本発明により定義された重合にどのような意味においても関与することはない。

【0160】

上記鎖延長剤の選択は、上述の通りプレポリマー P (X)_n の反応性官能基 X の特性に依存する。

40

【0161】

前駆体組成物

本発明による前駆体組成物には、本発明により上で定義した a) プレポリマーが少なくとも 1 つ、および b) 鎖延長剤が少なくとも 1 つ含まれる。

【0162】

前駆体混合物中における鎖延長剤またはプレポリマー P (X)_n の含有量はそれぞれの分子量に依存し、Y/X モル比にも左右される。例えば n = 2 に対して、この Y/X モル比は、最終的な熱可塑性ポリマーに対して目標とする分子量に応じて 0.5 から 1.5 の間になる。この比が 1 に近づくほど、数平均分子量 M_n は最終的な熱可塑性ポリマーに対して大きくなりやすくなる。

50

【0163】

「前駆体」という用語は、特定の最終的なT_gを有する熱可塑性マトリックスの前駆体を意味する。これは、この熱可塑性マトリックスが上記前駆体組成物を溶融状態でバルク重合反応させた結果生じることを意味する。

【0164】

加えて前駆体混合物には、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、場合により上述の触媒などの（熱および／または電気を伝える）伝導性の充填材から選択された添加剤が1つまたは複数含まれてもよい。

【0165】

複合材料および製造段階

10

複合材料は、本発明の前駆体組成物および方法を用いることにより得られる最終的な生成物である。

【0166】

含浸段階 i)

「含浸段階」には流体状態の上記前駆体組成物による上記集合体への含浸が含まれ、この段階は、段階 i) の含浸の間、混合物（前駆体組成物）の粘度が含浸の（特に温度）条件下で100 Pa・sを超えず、好ましくは50 Pa・sを超えないような上記プレポリマーおよび延長剤の溶融を可能にする温度で得られる溶融状態に対応する。

【0167】

プレポリマーは1つまたは複数用いてもよい。さまざまなプレポリマー P (X)_n が用いられるとき、これらを同時に加えたり、または対照的に連続して加えたりすることで、ある程度顕著にランダムな、または連続した特性を有するポリマーを得ることが可能になる。

20

【0168】

また繊維集合体を1つまたは複数用いることもできる。

【0169】

繊維の集合体への含浸は例えば、溶融状態の前駆体組成物、即ち溶融状態のプレポリマーおよび延長剤を（混合物として）含む浴中に繊維の集合体を置くことにより行うことができる。

【0170】

30

とりわけ、溶融状態の上記前駆体組成物を溶融状態でのダイレクト・トランスファーにより上記繊維集合体の上に堆積させることも可能で、特にRTMもしくはS-RIMまたはインフュージョン成形または射出／圧縮成形による加工のための技術が用いられるとき、この繊維集合体は事前に加工型、とりわけ密閉型の中に配置することができる。

【0171】

繊維の集合体への含浸にはまた、上述の通り、粉末の形態の上記前駆体組成物の上記集合体への散布、その後続く上記組成物の溶融物を得るための加熱、および場合によりその後のカレンダーリングを含むこともできる。

【0172】

同じく上記含浸には、空気中に浮遊させ続ける上記前駆体組成物の微粉末を流動床内で上記繊維集合体にコーティングすることを含むことができる。後者の場合、繊維の上記集合体は上記前駆体組成物の微粉末粒子の流動床内に通され、上記粉末は続いて上記組成物の溶融物を得るために加熱され、場合によりカレンダーリングが後に続く。延長剤を伴うプレポリマー（前駆体組成物）は粉末状で、FR2562467またはEP0394900の文書に記載されている通り、繊維状の繊維の集合体の上に堆積させることができる。粉末状態の前駆体組成物に関するこれら最後の2つの場合において、散布により、または流動床内で、段階 i) の溶融状態での含浸後に、段階 i i) での上記の最終的な複合材料の加工でこのようなものとして用いることができる半完成中間生成物として、予備含浸繊維材料が得られる。上記プリプレグは通常、含浸繊維（または薄いシート）の形態であり、続いて、最終的な複合材料を加工する段階の出発材料として用いることができる。例え

40

50

ば最終的な複合材部品は、上記含浸材料を熱圧縮することにより得られる。同じく、プリプレグを数枚重ね合わせて熱圧縮またはラミネーション（カレンダリング）によりシートに加工することができ、上記シートは（高温条件下で）熱成形により、または（プリプレグの予熱後に低温条件下で）打ち抜きにより、最後に整形することができる。

【0173】

粉末の散布は、上記集合体の上に粉末を一様に分布させるために、振動する支持体（ふるい）を用いて行うことができる。

【0174】

別の特定の含浸の可能性として、前駆体組成物の流れを熔融状態で繊維の集合体の上にダイレクト・トランスファーすることが含まれ、この集合体は織物、ラップもしくはストリップまたは編組の形態で提供される。例えば、このダイレクト・トランスファーは上記プレポリマーを押し出しすることによって行うことができ、このプレポリマーには押出スクリーン内で、またはミキサー、例えばスタティックミキサーを用いて押出機の下流で上記延長剤が加えられる。特にこのダイレクト・トランスファーは、上記繊維のプリフォームである繊維の集合体の上に加工型内で、とりわけRTMもしくはSRIMまたはインフュージョン成形または射出／圧縮成形などによる密閉型内での加工のために行うことができる。

10

【0175】

含浸段階i)は好ましくは1から30バールの範囲の圧力下で行うことができ、1から10バールが好ましい。

20

【0176】

また含浸段階i)は薄膜積層方法により、つまり繊維の集合体と前駆体組成物（鎖延長剤と混合したプレポリマー）の薄膜とを積層したものを高温条件下で圧縮することにより行うこともできる。

【0177】

好ましい代替形態による前駆体組成物には、とりわけ自動繊維配置（AFP）技術を用いることにより、この技術によってレーザー加熱モードを用いて複合材バンドを互いに溶着する場合、可能な添加剤および他の充填材の中でも、レーザー、特にUVまたはIRレーザーの波長で吸収が可能な特定の添加剤がとりわけ含まれ、これは特に複合材バンドがガラス繊維または炭素繊維、好ましくはガラス繊維に基づく場合に当てはまる。

30

【0178】

伝導性の充填材を熔融状態の前駆体組成物に取り込むことが望まれているときは、マイクロ波または電磁誘導により加熱することが有利でありうる。ここで再び、本出願会社による出願WO2010/130930を参照することができる。

【0179】

重合段階ii)

段階ii)は「重合段階」として知られているが、上記プレポリマーを熔融状態で上記鎖延長剤と重付加反応によりバルク重合することが含まれる。

【0180】

鎖延長剤はプレポリマー内に熔融状態で導入されるが（この混合物は前駆体組成物である。）、既に上に示した重合反応温度に達していない限り、あまり活性がないか不活性のままである。

40

【0181】

重合温度は低くとも融点よりも高く、融点がない場合は上記プレポリマー、場合により上記延長剤のガラス転移温度よりも高く、特に上記熱可塑性ポリマーの目標とするT_gよりも高い。この重合温度は特に150から340℃にあり、200から320℃が好ましく、200から300℃がより好ましい。

【0182】

本発明の1つの実施形態によれば、重合は加工段階iii)の後、特に成形の間、完全（全て）でなくてもよい。必要であれば、重合転化に応じて、この重合を完了させるため

50

に追加でアニーリング（熱処理）段階を行うことができる。

【0183】

上記の最終的な複合材料の加工 i i i)

前駆体組成物の重合の段階 i i) の後、固体の熱可塑性マトリックスが得られ、こうして複合材料、とりわけ三次元（3D）にできる複合材部品を製造するための加工段階によりこの熱可塑性マトリックスを整形することができるようになる。

【0184】

加工 i i i) は重合段階 i i) と同時に、そうでなければこの段階の直後に行うことができる。

【0185】

複合材料、とりわけ複合材部品の例えば3Dでの生産については、段階 i i) の重合温度および段階 i i i) の加工温度は上記熱可塑性ポリマーにおいて目標とするガラス転移温度 T_g よりも高い。

【0186】

特定の実施形態によれば複合材料の加工は、少なくとも2つの予備含浸繊維材料を、所望の厚さが得られるまで少なくとも部分的に重ね合わされるように、上述の通り成形プリフォームの上にずらして堆積するものである。プリプレグを互いに溶着するためにレーザーにより加熱することも可能であり、プリフォームは続いて取り除かれる。前駆体組成物は次いで上記レーザーの波長で吸収する特定の添加剤を含むことができるが、これは特にこれがUVまたはIRレーザーであり、また上記プリプレグがガラス繊維または炭素繊維、好ましくはガラス繊維に基づくときである。

【0187】

他の実施形態によれば、複合材料の上記加工は以下の周知の技術のうちの1つにより行われる。

【0188】

- －カレンダーリング
- －ローリング
- －プルトルージョン
- －熱圧縮
- －樹脂注入成形法（RTM）
- －構造反応射出成形（SRIM）
- －射出／圧縮成形
- －フィラメントワインディング技術
- －または状況に応じてこれらの技術の組み合わせ。

【0189】

含浸段階 i)、重合段階 i i) および最終的な複合材料の加工 i i i) は、同じ型の中で、例えばRTMまたはSRIMまたはインフュージョン成形または射出／圧縮成形による加工の間に密閉型の中で有利に行うことができる。これらの方法は特に好ましい。

【0190】

例えば、プレポリマーを鎖延長剤（前駆体組成物）との混合物として溶融状態で、上述の繊維の集合体を少なくとも1つ含む成形室内に注入することが可能である。成形室の内部はプレポリマーおよび／または延長剤の融点を50℃を超えて上回る温度にすることができる。重合の後、最後に上記の最終的な複合材部品を得るために、成形室および成形部品を冷却することが可能である。

【0191】

3D部品、特に本発明により製造された機械または構造部品は、「スキン」として知られる外部の2つの層の間に延びる「コア」を含むサンドイッチ型の構造を有することでもでき、上記スキンには本発明による複合材料を少なくとも1つ含む。コアは上記複合材料に対してさらに低い密度を示すことが好ましい。これはハニカムまたはフォームのコアでもよい。スキンおよびコアは、当業者に周知の任意の手段／方法により、例えば接着または

10

20

30

40

50

溶着により組み合わせられてもよい。

【0192】

複合材部品、特に本発明により製造された3D複合材部品は、機械または構造部品、特に航空機翼、航空機胴体、艇体、手すり、自動車スポイラ、ブレーキディスク、作動シリンダーまたはステアリングホイールの製造のための部品にすることができる。

【0193】

さらに一般には、本発明による複合材料、とりわけ複合材部品（三次元3Dのものを含む。）は、航空、宇宙部門、自動車産業、海軍産業、エネルギー、鉄道産業、風力発電、光起電力、水上スポーツを含むスポーツおよびレジャー、建設産業または土木工学ならびにとりわけ補強異形材、艇体などの船体、サンドイッチパネルを含むパネル、自動車タンクなどの複合材タンク、オイルまたはガスのポンピング用および輸送用配管などの複合材パイプライン、中空体、航空機翼、航空機胴体、家屋内または船内のビームまたは間仕切り、手すり、スポイラ、自動車ハウジング、ブレーキディスク、作動シリンダーまたはステアリングホイール、自動車車体、鉄道車両、履物の底またはゴルフクラブなど、多数の分野において用いることができる。

【0194】

測定方法：

溶融粘度

プレポリマーまたは前駆体組成物の溶融粘度は、使用した測定装置のメーカーのリファレンスマニュアルに従って測定され、測定装置はPhy s i c a M C R 3 0 1レオメーターであり、所与の温度において窒素をフラッシングしながら50mmの直径を有する2枚の平行な面の間で100s⁻¹のせん断で測定される。

【0195】

分子量M_n

熱可塑性プレポリマーまたはポリマーのM_nは、電位差法によるX末端官能基の分析（滴定）（OH末端官能基に対する過剰な試薬の逆滴定およびNH₂またはカルボキシルの直接滴定）から、ならびに物質収支および反応体の官能価から計算される（Xに対する）理論官能価n計算値（説明の中の一般的な計算法を参照）から求める。

【0196】

固有粘度の測定はm-クレゾール中で行う。この方法は当業者に周知である。規格ISO 937に従うが、溶媒を変更する（硫酸の代わりにm-クレゾールを使用し、温度は20℃）。

【0197】

使用する熱可塑性ポリマーのガラス転移温度T_gまたは使用するポリマー繊維のガラス転移温度（T_g'）は規格ISO 11357-2に従い、示差走査熱量測定法（DSC）を用いて、2回目の加熱走査後に測定する。加熱および冷却の速度は20℃/分である。

【0198】

融点温度T_m（またはT_m'）およびT_cはISO 11357-3に従い、DSCにより1回目の加熱後に測定する。加熱および冷却の速度は20℃/分である。

【実施例】

【0199】

A) プレポリマーP(X)_nの調製

[実施例1]：非晶性二酸ポリアミド(PA)プレポリマー 10. I / 6. I

[実施例2]：非晶性ジアミンポリアミド(PA)プレポリマー 10. I / 6. I

手順は実施例1および2のいずれについても同じであるが、下に示す通り物質収支は異なる。

【0200】

以下を次々に（および引用した実施例1および2により）容量14リットルのオートクレーブ反応器内に導入する。

【0201】

	実施例 1	実施例 2
ー 1, 6-ヘキサンジアミン (HMDA)	539.2 g	523.0 g
ー 1, 10-デカンジアミン	1891.3 g	2534.1 g
ー イソフタル酸	3454.7 g	2569.0 g
ー Rhodorsil RG22	3.0 g	3.0 g
ー NaH_2PO_2 60%水溶液	24.0 g	24.0 g
ー 水	2000.0 g	2000.0 g

Rhodorsil RG22は消泡剤で、Bluestar Siliconesにより販売されている。

【0202】

10

反応器を閉じた後、雰囲気酸素を窒素でパージする。続いて反応器の内部を250℃まで加熱し、反応器内の圧力は32バールに達する。内部の温度をおよそ240℃に保つ一方で、圧力を1時間以上かけて大気圧まで低下させることにより、水は徐々に反応器から取り除かれる。大気圧にまで達した反応器は、続いて180L/時間の窒素で15分間フラッシングする。続いて反応器の内容物を出して空にし、水中で冷却する。濾過、粗い粉砕および乾燥の後、5300g（実施例1）および4950g（実施例2）のプレポリマーを集める。

【0203】

上の原料投入から、反応体はすべて官能価が2であり、いずれも官能価は1または3ではないということを付記するのがよいであろう。従って濃度 [M] および [B] はゼロであり、上述の式によるプレポリマーの官能価n計算値は2である。

20

【0204】

実施例3：非晶性二酸ポリアミドプレポリマー、11/BMACM、I/BMACM、T

以下を次々に容量14リットルのオートクレーブ反応器に導入する。

【0205】

ー 11-アミノウンデカン酸	2325.8 g
ー BMACM	2754.5 g
ー イソフタル酸	959.4 g
ー テレフタル酸	2241.1 g
ー Rhodorsil RG22	3.5 g
ー 水	350.0 g

30

【0206】

反応器を閉じた後、雰囲気酸素を窒素でパージする。続いて反応器の内部が240℃に達するように加熱し、反応器内の圧力は25バールに達する。内部の温度をおよそ240℃に保つ一方で、圧力を大気圧まで低下させることにより、水は徐々に反応器から取り除かれる。大気圧にまで達した反応器は続いて空にし、水中で冷却する。濾過、粗い粉砕および乾燥の後、7524gのプレポリマーを集める。

【0207】

実施例4：半結晶性二酸ポリアミドプレポリマー 11/6、T/10、T

40

実施例5：半結晶性ジアミンポリアミドプレポリマー 11/6、T/10、T

手順は実施例4および5のいずれについても同一であるが、以下で説明する物質収支は異なる。

【0208】

以下を次々に容量2リットルのオートクレーブ反応器に導入する。

【0209】

	実施例 4	実施例 5
ー 11-アミノウンデカン酸	41.2 g	41.2 g
ー 1, 6-ヘキサンジアミン (HMDA)	71.3 g	71.3 g
ー 1, 10-デカンジアミン	250.3 g	302.3 g

50

－テレフタル酸	390.0 g	340.3 g
－Rhodorsil RG22	0.375 g	0.375 g
－NaH ₂ PO ₂ 、60%水溶液	3.0 g	3.0 g
－水	188.7 g	188.7 g

【0210】

反応器を閉じた後、雰囲気酸素を窒素でパージする。続いて反応器の内部が250℃に達するように加熱し、反応器内の圧力は32バールに達する。32バールおよびおよそ250℃の内部の温度を保つ一方で、圧力を低下させることにより、水は徐々に反応器から取り除かれる。徐々に内部の温度を300℃まで上げる一方、続いて圧力を低下させることにより圧力を大気圧まで下げる。大気圧にまで達した反応器は続いて窒素で20分間

10

【0211】

合成されたプレポリマーの基本的な特性を下の表1に示す。

【0212】

【表1】

表1:調製したプレポリマーP(X)_nの特性

試料番号	プレポリマー構造	X	T _g (°C)	T _f (°C)	T _c (°C)	NH ₂ (meq/g)	COOH (meq/g)	n 計算値	M _n 計算値	固有粘度 (dl/g)	溶融粘度、100s ⁻¹ (Pa·s)	T° 溶融粘度温度 (°C)
1	10I/6I	カルボキシル	88	—	—	0	1,931	2	1035	ND	0,35	250
2	10I/6I	アミン	60	—	—	1,838	0	2	1088	ND	0,15	250
3	11/BI/BT*	カルボキシル	122	—	—	0	1,873	2	1067	0,19	2,6	250
4	11/6T/10T	カルボキシル	101	267	235	0	0,845	2	2366	0,35	1,1	300
5	11/6T/10T	アミン	89	274	244	0,710	0	2	2817	0,43	1,7	300

*B:BMACM

20

【0213】

B) 複合材部品の調製および性能

30

1) 使用装置および動作原理:

使用するRTM設備には、プレポリマーおよび鎖延長剤を別々に溶融することができる2つの別々の加熱室が含まれる。2つのピストン（室当たり1つ。）は1から10バール下で動作するが、これにより2つの溶融成分をスタティックミキサー内へ運び、次いで反応性混合物を繊維強化材を含む型の中に注入することが可能になる。

【0214】

滞留時間は短く（10秒未満）、これにより著しく鎖が伸長しないようにすることが可能になる。従って、混合物の粘度は注入温度でプレポリマー単体の粘度と同一であると見なすことができる。

【0215】

40

使用する繊維強化材はChomratの600T FV織物（600g/m²）である。複合材シートを製造するために、この繊維強化材を4層、注入前に型の中に置いた。複合材シート中の繊維の含有量は60vol%である。

【0216】

本発明による方法および本発明外の方法のある種のパラメータの効果を比べるために、ピストンの速度によってもミキサー内での滞留時間を調整することが可能である。

【0217】

反応性官能基Xの反応性官能基Yに対するモル比は1/1（化学量論組成）である。

【0218】

型の形状およびサイズならびに型のタイプ（型の材料）：型は円筒形で直径70mm、

50

高さ 4 mm である。

【0219】

繊維の体積または重量での%：繊維の体積での%は60%。

【0220】

機械的性能はISO14125法に従って三点曲げで測定する。

【0221】

プレポリマーおよび延長剤の融点：280℃未満、しばしば270℃未満（表1参照）。

【0222】

（実施例）

〔実施例6〕（比較例）：PA11ポリマーを使用。商品名Tnat 2P（ $M_n = 15000 \text{ g/mol}$ ）でArkemaから入手。

【0223】

PA11を粘度200 Pa・sで温度250℃にて注入し、型は充填前に250℃まで予熱する。設備の2室のうち、1つのみ使用する（系が単一成分で非反応性のため）。

【0224】

結果：繊維へ適切に含浸されず、樹脂は繊維の束を覆い、射出成形後に乾燥した繊維の領域が残る。

【0225】

〔実施例7〕（比較例）：11/B・I/B・Tタイプのプレポリマー（表1の実施例3の樹脂）を使用

上記プレポリマーを鎖伸長の前に1つの室内で溶融する。このプレポリマーは二酸官能化している。もう一方の室内でPBO（ビスオキサゾリン）、Allinco 1-3（DSMにより販売）を溶融するが、これは2つのオキサゾリン官能基を呈する鎖延長剤である。

【0226】

プレポリマー+鎖延長剤の混合物の導入を意図的に数分間遅らせて、次に混合物の粘度が150 Pa・sに達するようにし、さらに補強繊維を含む、温度250℃まで予熱した型の中に混合物を導入する。

【0227】

粘度150 Pa・sの測定温度：250℃。

【0228】

結果：含浸は先の場合（実施例6）よりも優れている。機械的特性の測定が可能であるが、これらは依然として弱い。それでも鎖伸長が観察され、Tgの向上に反映されている（表2参照）。

【0229】

【表2】

表2:11/BI/BTタイプのプレポリマーを用いた複合材の機械的特性およびTg測定

三点曲げ			DSC	
ヤング率 E (Gpa)	破壊応力 σ (Mpa)	破壊ひずみ ϵ (%)	プレポリマー Tg	複合材シート Tg
19,5	124	0,71	122℃	144℃

【0230】

〔実施例8〕（本発明による）：10・I/6・Iタイプのプレポリマー（表1の実施例1の樹脂）を使用

上記プレポリマーを鎖伸長の前に1つの室内で溶融する。このプレポリマーは二酸官能化している。もう一方の室内でPBO（ビスオキサゾリン）、Allinco 1-3（DSMにより販売）を溶融するが、これは2つのオキサゾリン官能基を呈する鎖延長剤である。

【0231】

続いて反応性混合物を250℃、10秒未満で、250℃に予熱した型の中に注入する。混合物の溶融粘度はプレポリマーの溶融粘度、即ち0.4 Pa・sである。

【0232】

結果：含浸は成功である。機械的特性およびT_gを表3に示す。

【0233】

【表3】

表3:10I/6Iタイプのプレポリマーを用いた複合材の機械的特性およびT_g測定

三点曲げ			DSC	
ヤング率 E(Gpa)	破壊応力 σ (Mpa)	破壊ひずみ ϵ (%)	プレポリマー-T _g	複合材シート-T _g
27,5	612	2,70	88℃	118℃

10

【0234】

【実施例8】（本発明）：11/10-T/6-Tタイプのプレポリマー（表1の実施例4の樹脂）を使用

上記プレポリマーを鎖伸長の前に1つの室内で溶融する。このプレポリマーは二酸官能化している。もう一方の室内で、PBO（ビスオキサゾリン）、Allinco 1-3（DSMにより販売）を溶融するが、これは2つのオキサゾリン官能基を呈する鎖延長剤である。

【0235】

続いて反応性混合物を280℃、10秒未満で、280℃に予熱した型の中に注入する。混合物の溶融粘度はプレポリマーの溶融粘度、即ち1 Pa・sである。

20

【0236】

結果：含浸は成功である。機械的特性およびT_gを表4に示す。

【0237】

【表4】

表4:二酸11/10T/6Tタイプのプレポリマーを用いた複合材の機械的特性およびT_g測定

三点曲げ			DSC	
E(Gpa)	破壊応力 σ (Mpa)	破壊ひずみ ϵ (%)	プレポリマー-T _g	複合材シート-T _g
25,8	670	3,39	101℃	116℃

【0238】

【実施例9】（本発明）：11/10-T/6-Tタイプのプレポリマー（表1の実施例5の樹脂）を使用

上記プレポリマーを鎖伸長の前に1つの室内で溶融する。このプレポリマーはジアミン官能化している。もう一方の室内で、PMDA（ピロメリト酸二無水物）（Sigma-Aldrichにより販売）を溶融するが、これは2つの無水物官能基を呈する鎖延長剤である。

【0239】

続いて反応性混合物を280℃、10秒未満で、280℃に予熱した型の中に注入する。混合物の溶融粘度はプレポリマーの溶融粘度、即ち2 Pa・sである。

【0240】

結果：含浸は成功である。機械的特性およびT_gを表5に示す。

【0241】

【表5】

表5:ジアミン11/10T/6Tタイプのプレポリマーを用いた複合材の機械的特性およびT_g測定

三点曲げ			DSC	
E(Gpa)	破壊応力 σ (Mpa)	破壊ひずみ ϵ (%)	プレポリマー-T _g	複合材シート-T _g
25,2	610	2,8	89℃	110℃

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 グロタン, ミシェル
フランス国、9 2 2 1 0・サンクルー、ブールパール・ドゥ・ラ・レピュブリック・1 0 6、レ
ジダンス・ボーソレイユーバティマン・エイ・1
- (72)発明者 ノゲス, ピエール
フランス国、2 7 3 0 0・ベルネー、ル・ブール・サンーオーバン・ル・ベルテュー
- (72)発明者 クースローウィ, マリア
フランス国、2 7 3 0 0・ベルネー、アレー・ジャック・ピロン・6、ロジ・2 7

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特表平1 0－5 0 2 0 9 9 (J P, A)
特開昭6 1－0 6 4 7 1 8 (J P, A)
特開平0 7－0 1 0 9 9 0 (J P, A)
特開平0 7－3 3 1 0 6 2 (J P, A)
特開平0 2－2 2 9 0 2 1 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| C 0 8 J | 5 / 0 4 |
| B 2 9 B | 1 5 / 1 0 |
| B 2 9 C | 3 9 / 1 0 |
| C 0 8 G | 6 9 / 0 2 |
| B 2 9 K | 1 0 5 / 0 8 |