

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-530053

(P2004-530053A)

(43) 公表日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

D04H 3/04
D04H 3/00
D04H 3/10
D04H 3/12

F I

D04H 3/04
D04H 3/00
D04H 3/10
D04H 3/10
D04H 3/12

テーマコード (参考)

4 L O 4 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2002-569505 (P2002-569505)
(86) (22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)
(85) 翻訳文提出日 平成15年9月1日 (2003.9.1)
(86) 国際出願番号 PCT/FR2002/000636
(87) 国際公開番号 W02002/070806
(87) 国際公開日 平成14年9月12日 (2002.9.12)
(31) 優先権主張番号 01/02837
(32) 優先日 平成13年3月1日 (2001.3.1)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 501399290
サンーゴバン ベトロテックス フランス
ソシエテ アノニム
フランス国, エフー73000 シャンベ
リー, アブニユ デ フォラ, 130
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74) 代理人 100082898
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多軸繊維強化材を有する複合シートの製造方法及び装置

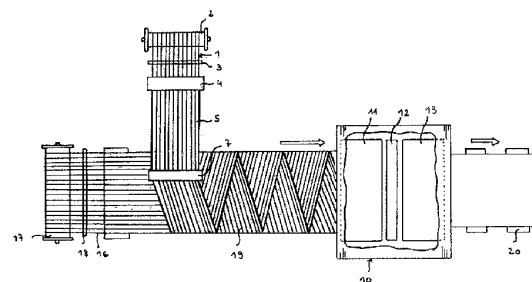
(57) 【要約】

本発明は、

- ・強化糸の少なくとも50wt %が親密に混合された強化フィラメントと有機材料フィラメントから成る混成糸である、強化糸の一方方向ラップを形成すること、
- ・前記ラップの折り畳みを可能にする結束性を与えること、
- ・移動支持体の上にこのラップを移動方向に関して横方向に折り畳むこと、
- ・強化糸／有機材料アセンブリを加熱し、移動方向に移動させ、加熱作用によって、適切であれば圧力をかけて該アセンブリを固定させ、次いで、複合バンドを形成するためにそれを冷却すること、
- ・1つ又は複数の複合シートの形で前記バンドを集めること

を伴う、多軸繊維強化材を有する複合シートの製造に関する。

本発明はまた、該方法を実施するための装置、及び、得られた生成物に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・強化系の少なくとも 50 wt % が親密に混合された強化フィラメントと有機材料フィラメントから成る混成糸である、強化系の一方向ラップを形成すること、
・前記ラップの折り畳みを可能にする結束性を与えること、
・移動支持体の上にこのラップを移動方向に関して横方向に折り畳むこと、
・強化系／有機材料アセンブリを加熱し、移動方向に移動させ、加熱作用によって、適切であれば圧力をかけて該アセンブリを固定させ、次いで、複合バンドを形成するためにそれを冷却すること、
・1 つ又は複数の複合シートの形で前記バンドを集めること
を伴う工程を含んで成る、多軸繊維強化材を有する複合シートの製造方法。

10

【請求項 2】

該支持体がコンベヤーであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該支持体がガラス系の一方向ラップであり、そのうちの少なくともいくつかがガラスフィラメントと熱可塑性有機材料フィラメントから成る混成糸であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

該強化フィラメントがガラスフィラメントであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

該一方向ラップが、ガラスフィラメントと熱可塑性有機材料フィラメントから主として成る混成糸のみから構成されることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

該糸が少なくとも 20 % のガラスを含んで成ることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

該ラップが、ニードリングによって又は圧力下で水の噴射にさらすことによって結束されることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

該ラップが、適度な熱処理によって結束されることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

該ラップが、接着性材料を供給することによって結束されることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

該材料が、粉末、ウェブ又はフィルムの形状を用いることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

該ラップがスプレッダー／ラッパーによって該支持体上に堆積されることを特徴とする、請求項 1 ～ 10 の何れか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 12】

親密に混合された強化フィラメントと有機材料フィラメントから成る混成糸の少なくとも 1 つの一方向ラップが、該強化系／有機材料アセンブリの加熱が実施される前に、横に堆積されたラップの上に堆積されることを特徴とする、請求項 1 ～ 11 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

該強化材がガラスであり、且つ、該有機材料が熱可塑性であることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

50

【請求項 14】

コンベヤーと、少なくとも1つの糸供給装置と、混成糸を含んで成る糸ラップを結束させることを可能にする手段と、前記コンベヤー上で糸ラップを横に折り畳むことを可能にする少なくとも1つの装置と、強化糸／有機材料アッセンブリを加熱するための少なくとも1つの装置と、前記アッセンブリを冷却するための少なくとも1つの装置とを含んで成る、請求項1～13の何れか1項に記載の方法を実施するための装置。

【請求項 15】

さらに、前記アッセンブリを圧縮するための少なくとも1つの装置、及び／又は、少なくとも1つの切断装置、及び／又は、複合シートを集めるための少なくとも1つの装置を含んで成る、請求項14に記載の装置。

10

【請求項 16】

該ラップを結束させることを可能にする手段が、ニードリング装置、圧力下で水を噴射する装置、加熱装置、又は、接着性材料の供給を可能にする装置から成ることを特徴とする、請求項14及び15の何れか1項に記載の装置。

【請求項 17】

該ラップを堆積させる手段がスプレッダー／ラッパーであることを特徴とする、請求項14～16の何れか1項に記載の装置。

【請求項 18】

多軸繊維強化材が、移動方向に対して、 $30^{\circ} \sim 85^{\circ}$ 、好ましくは $40^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 、特には 45° 又は 60° で変化する対角を形成する方向に配列されることを特徴とする、熱可塑性有機材料と多軸繊維強化材に基づき、且つ、請求項1～13の何れか1項に記載の方法によって得られる複合シート。

20

【請求項 19】

相当な変形を有する成形コンポーネントを形成するための、請求項18に記載の複合シートの使用。

【請求項 20】

親密に混合された強化フィラメントと有機材料フィラメントから成る混成糸に基づき、且つ、請求項7～9の何れか1項に記載の処理によって結束された一方向ラップにおいて、少なくとも50%の混成糸を含んで成り、且つ、 $5\text{ N} / 5\text{ cm}$ よりも高い横方向の引張強さを有することを特徴とする、一方向ラップ。

30

【請求項 21】

少なくとも20wt%のガラスと80%～100%の混成糸を含んで成ることを特徴とする、請求項20に記載のラップ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多軸繊維強化材を有する複合シート、より特には、異なる方向に配列されたガラス繊維などの強化繊維の一方向ラップと有機材料との結合によって形成される複合シートの製造に関する。

【背景技術】

40

【0002】

本発明の1つの使用分野は、複合材料から成形されたコンポーネント、特には、成形の間に相当な変形を必要とするコンポーネントを製造するのに向けられる、多軸繊維強化材を有する複合シートの製造である。

【0003】

複合シートは、通常、異なる融点を有する少なくとも2つの材料から構成され、該材料は、一般的には、母材として働く熱可塑性有機材料と前記母材の内部に埋め込まれた強化材である。製造の間、熱可塑性有機材料は、液体の様相、又は、粉末、フィルム、箔若しくは糸など、固体の様相を想定することができる。次に、強化材は、連続糸又は切断糸の形状、連続糸又は切断糸のマット、織物、網などを選択することができる。結合されるべき

50

各材料の形状及び種類の選択は、製造されるべきコンポーネントの最終的な形態及び性質に依存している。

【0004】

強化材と熱可塑性有機材料の結合を可能にする、すでに多くの方法がある。

【0005】

フランス特許第2, 500, 360号明細書において、複合シートは、強化糸と熱可塑性糸の織物の上に置かれた層を熱間圧縮することによって製造されており、熱可塑性糸は、たて糸、よこ糸又は同時に両方に配列することができる。しかしながら、得られる複合シートの使用は、ほとんど変形しない単純な形状の平面パネル又は湾曲したコンポーネントの製造に限定的なままである。

10

【0006】

フランス特許出願第9, 910, 842号明細書においては、複合シートは、平行な糸の束と、束の方向に関して横に配向した糸のラップを結合させ、次いで、このようにして形成されたアッセンブリを加熱し、続いて冷却することによって得られる。該アッセンブリの糸は、ほとんどの場合、親密に混合されたガラスフィラメントと熱可塑性材料のフィラメントから成る混成糸である。得られる複合シートは、直角(90°)に交差したラップから成る。

【0007】

フランス特許第2, 743, 822号明細書においては、適切であれば連続糸又は切断糸と結合した、熱可塑性フィラメントとガラスフィラメントの混成糸の織物をコンベヤーの上に連続して堆積させることによって、複合シートを製造することが提案されている。続いて、該アッセンブリは温気炉において予熱され、次いで“バンドプレス”に導入され、その内部で加熱及び冷却され、同時に圧縮された状態に保たれる。複合シートは、成形又は型押による複雑な形状のコンポーネントを製造するのに特に適しているが、さらに多くの変形を有するコンポーネントが得られるべきときには、該複合シートは完全に満足のいくものであるというわけではない。

20

【0008】

米国特許第4, 277, 531号明細書はまた、成形によって複雑な形状のコンポーネントを製造することが可能な複合シートを記載している。この特許によれば、連続ガラス糸によるニードルマットの2枚のバンドが、それらを互いに接合する熱間圧縮装置に平行な経路に沿って供給される。該バンドが互いに接合されるとき、互いに向かい合ったこれらのバンド面は液体熱可塑性材料でコーティングされ、外面は熱可塑性有機材料のフィルムで覆われる。このアッセンブリは、フィルムを確実に融合するために同時に加熱及び圧縮され、そして冷却される。このような複合シートの製造は比較的複雑であるうえに、強化糸を複数の方向に配列させることができない。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の1つの目的は、特には、(例えば、小半径の湾曲などを有する部分に接続された又は接続されないリブを含んで成ることができる)複雑な形状の、及び、繊維構造の相当地な変形(即ち、広い範囲の変形)を必要とする高い起伏のある、複合コンポーネントを製造できるようにするために、熱可塑性有機材料と、異なる方向に配列された、特にガラスの強化糸の一方向ラップとを結合させることによって形成される複合シートの製造方法を提供することである。

40

【0010】

本発明の別の1つの目的は、多軸繊維強化材を有し、規則的な配列の繊維を具備し、及び、(500 g/m²程度で且つ1000~1500 g/m²までの、3000 g/m²でさえある)単位面積あたり高い質量を有することが可能な均一複合シートを提供することであり、その幅は3 mに達することがある。特に問題となるのは、多軸繊維強化材を有し、シンメトリーの特徴を具備し、並びに、主一方向ラップ(0°)が主方向に関して対角

50

($-\alpha / +\alpha$) を形成する横の一方向ラップの片側及び／又は反対側に配置される、複合シートである。

【0011】

本発明の別の1つの目的は、糸の接続を使用することを必要とせずに、比較的幅の広い一方向ラップから、多軸繊維強化材を有し、単位面積あたり可変且つ比較的高い質量を有する複合シートを連続的に且つ一回の工程で作製することを可能にする、この方法を実施するための方法及び装置を提供することである。

【0012】

本発明の別の1つの目的は、取り扱うことができるように十分な結束性を有する、言い換えると、一方向ラップを構成する糸が分散する可能性なく、しかし、それにも関わらず折り畳み操作に適合した柔軟性を具備する、強化フィラメントと熱可塑性フィラメントから成る混成糸を含んで成る、一方向ラップを提供することである。 10

【課題を解決するための手段】

【0013】

これらの目的は、

- ・強化糸の少なくとも50wt%が親密に混合された強化フィラメントと有機材料フィラメントから成る混成糸である、強化糸の一方向ラップを形成すること、
 - ・前記ラップの折り畳みを可能にする結束性を与えること、
 - ・移動支持体の上にこのラップを移動方向に関して横方向に折り畳むこと、
 - ・強化糸／有機材料アセンブリを加熱し、移動方向に移動させ、加熱作用によって、適切であれば圧力をかけて該アセンブリを固定させ、次いで、複合バンドを形成するためにそれを冷却すること、 20
 - ・1つ又は複数の複合シートの形で前記バンドを集めること
- を伴う工程を含んで成る本発明の方法によって達成される。

【0014】

例えば、一方向ラップを動かすこと、該ラップを折り畳むことなど、該方法のさまざまな工程は有利には連続的に行われる。

【0015】

“シート”（同様に“バンド”）とは、本発明によれば、その面積に関して小さな厚さの、一般に平面で（しかし、適切であれば曲げることができる）且つ堅い部材であって、一方で同時に、好ましくは150mmよりも大きな外径を有する支持体に、場合によって、巻き取るようにして集め且つ保持できる能力を維持することを意味する。一般的には、固体又は実質的に固体の部材、即ち、50%以下の開口面積／全面積の比を有する部材に関する。 30

【0016】

“複合”とは、本発明によれば、異なる融点を有する少なくとも2つの材料、一般に少なくとも1つの熱可塑性有機材料と少なくとも1つの強化材の結合を意味し、最も低い融点を有する材料の含有量（有機材料）が前記結合物の少なくとも10wt%に等しく、好ましくは少なくとも20%に等しい。

【0017】

ラップに関する“折り畳まれる（lapped）”、“折り畳む（lapping）”などの語について、これはラップが所与の幅で交互に変わる移動方向において表面上に堆積されるという事実に関係するものすべてを包含することを意図しており、該ラップは方向の各変化で反転される。ラップの折り畳みは、一般に、例えばヨーロッパ特許第0,517,563号明細書において記載されるように、スプレッダー／ラッパーを用いて得られる。 40

【0018】

本発明によれば、一方向ラップの“十分な結束性”とは、該ラップが、その構造に対してこれといった損傷なく折り畳み操作を受けることができるように、前記ラップを形成する部材が互いに接続されているということを意味するものである。糸がお互いから解離されていない、若しくは、わずかだけしか解離されていないときには、又は、欠陥、とりわけ 50

断裂が折り畳みの際に全く生じないときには、結束性は十分である。本発明に関連して、ラップがNF規格EN 29073-3の条件のもとで測定された、5 N/5 cmより大きな横方向の引張強さを有するときには、結束性は十分である。

【0019】

“移動支持体”とは、製造ラインの1つのポイントから別の1つのポイントまで強化糸/有機材料の結合物を移送するコンベヤーを意味する。さらにまた、互いに分離した強化糸と有機材料系の一方向ラップを意味する。

【0020】

本発明に従った方法によって、簡単な初期構造から一回の操作で多軸繊維強化材を有する複合シートを得ることが可能になる。正確に言えば、本発明に従った方法は、一方向の構造を本質的に使用し、即ち、とりわけ、本発明に従った方法に使用される強化材は、糸を構成するフィラメントをわずかに混合させる機械的処理によって、適度な熱処理によって、あるいは適切な化学処理によって結束させた糸の形でのみ提供され、例えば、織物、糸を接続することによって保持される糸のアッセンブリなどの“複雑な”構造に組み入れない。本発明に従ったシートの製造にこれらの簡単な強化構造を使用することは、特に実施の費用及び容易さの観点から利点がある。糸である簡単な構造から、本発明に従った方法によって、折り畳むことができるように、即ち、運転方向に関してシンメトリーに配列した横のラップを形成するように、十分な結束性、しかしさらに柔軟性を有する一方向ラップを直接的に形成することが可能になる。本発明に関連して、柔軟性の特徴は以下のようにして判断される。即ち、ラップが一方の端部で水平に保持され、直径10 cmの円筒母体に支えられている状態で、ラップの自由端が水平と形成する角度を25 cmの長さに関して測定する。該角度の値が70°以上であるとき、柔軟性は十分である。

【0021】

特に、該方法は、折り畳み角度を非常に広い範囲、例えば30°～85°、好ましくは40°～70°、特に好ましくは45°又は60°に変化させることができるという点で、さらに、該角度の値が、単にコンベヤーの速度を調整することで、適切であれば、強化糸/有機材料アッセンブリの単位面積あたりの質量が一定のままであるべきことが望ましい場合、横に堆積されるラップの幅を変化させることで容易に修正できるという点で利点を示す。最終的には、本発明による方法は、特に迅速且つ経済的である。というのも、特に、該方法によって、一方の装置から他方の装置及び中間構造物（ラップ、織物、網）の貯蔵所への移送を省略することで、連続して糸から直接的に必要とされるシートを得ることが可能になるためである。

【0022】

本発明によれば、一方向ラップの形成に必要とされる糸の少なくとも50%は、（例えば、ヨーロッパ特許第0,599,695号明細書及びヨーロッパ特許第0,616,055号明細書に記載されているように）親密に混合された強化フィラメントと有機材料フィラメントから構成される混成糸から成る。好ましくは、該ラップは少なくとも80 wt%、特に好ましくは100 wt%の混成糸を含んで成る。

【0023】

強化材は、一般に、ガラス、炭素、アラミド、セラミックス、及び、植物繊維（例えば、亜麻、サイザル麻又は大麻）など、有機材料の強化に広く使用される材料、又は、上記有機材料よりも高い融点若しくは分解点を有する材料として広義に理解されることのできる材料から選択される。好ましくはガラスが選択される。

【0024】

有機材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、フェニレンポリサルファイド、熱可塑性ポリアミドから選択されたポリマー、及び、ポリエステル、又は、熱可塑性の特徴を有する任意の他の有機材料である。

【0025】

好ましくは、一方向ラップの糸は、複合シートにおける有機材料の含有量が少なくとも1

10

20

30

40

50

0 w t % に等しく、且つ、強化材の含有量が 2 0 w t % ～ 9 0 w t %、好ましくは 3 0 w t % ～ 8 5 w t %、特に好ましくは 4 0 w t % ～ 8 0 w t % であるように選択される。

【0026】

一方向ラップは、部分的に該材料のうちの 1 つから成る糸と、部分的にもう 1 つの材料から成る糸を含んで成ることができ、次いで、これらの糸がラップにおいて交互に配列される。

【0027】

本発明による方法において、一方向ラップの糸は、通常、それが巻き付けられている 1 つ若しくは複数の支持体（例えば、1 つ又は複数のクリールによって支持されたボビン）又は包み（例えば、ビーム）から始まる。

10

【0028】

一方向ラップにそれを折り畳むことができるよう十分な結束性を与えることに関する工程は、強化フィラメントがそれに付与された強化の役目を果たすように、強化フィラメントを損傷のない状態に維持することに寄与しなければならない。この工程はいくつかの方法で実施することができる。

【0029】

第 1 の変化形によれば、ラップの結束性は、適度なニードリングによって、又は、圧力下で水の噴射にさらすことによって、糸を形成するフィラメントをわずかにからませることと与えることができる。ニードリングが関係するときには、任意の適切な装置、例えば、垂直方向の交互運動を行い、且つ、ラップの全体厚さを貫通し、同時にフィラメントの横方向の混合を生じさせるニードルを備えた支持体を使用できる。圧力下で水の噴射にさらすことによるからみは、穴のあいた支持体に配置した又は金属ベルト上を通過するラップの上に水を射出すること、及び、ベルトにはね返る水の噴射により糸の適度な混合を生じさせることによって実施できる。

20

【0030】

第 2 の変化形によれば、フィラメントは、有機材料の融解温度付近の温度で適度な熱処理によって結束される。糸の融解は、ラップがその後の折り畳みに適合した柔軟性を保持するように、表面で、即ち、小さな厚みに関して生じることが重要である。一般に、操作は前記有機材料が溶解する融解温度よりも数℃及び 1 5℃までの高い温度で実施される。この変化形は、糸が互いに近づき、例えば互いから 0. 2 mm 未満の距離であるときに、特に適切であり、次いで、溶融によって接触による糸の接続が可能となる。

30

【0031】

熱処理は、任意の適切な加熱手段、例えば、加熱円柱、赤外線照射装置（炉、1 つ又は複数のランプ、1 つ又は複数のパネル）などの照射装置、及び／又は、1 つ若しくは複数の温風吹込み装置（強制対流の温風炉）によって実施することができる。

【0032】

第 3 の変化形によれば、ラップの結束性は、糸に関して接着性を有する化学材料を供給することによって得ることができる。この材料は、液体、又は、例えば、粉末、材料のフィルム若しくはウェブの固体であることができる。高温接着（又はヒートシーリング）の特性をもたらす材料が好ましい。有利には、ヒートシーリング材料は糸の有機材料と適合性があり、一般に、2 つの材料は同一である。ポリオレフィン及びより特にはポリプロピレンが好ましい。

40

【0033】

好ましくは、ヒートシーリング材料は、ウェブ又はフィルムの形で堆積され、有利には、フィルムは、好ましくは繊維又はフィラメントの形においてと同様に、糸の有機材料と同じ種類の有機材料の少なくとも 1 つの付加的な層を含んで成る。

【0034】

接着材料は、それが液体又は粉末の形状であるときには射出又は噴霧によって、及び、フィルム又はウェブを適用することによって堆積させることができ、続いて、好ましくは、例えば圧延機のロール間での圧縮とともに加熱される。

50

【0035】

この変化形によって、およそ1cmの距離までの、互いに比較的離れた糸を接続することが可能になる。

【0036】

多軸繊維強化材を有する複合シート内部の一方向ラップの結合は、いくつかの方法で行うことができる。

【0037】

第1実施態様によれば、一方向ラップはコンベヤー上で横に折り畳まれる。2軸の繊維強化材を有するラップが形成され、該ラップは、その方向が移動方向(0°)に関して角度 $-\alpha$ 及び $+\alpha$ を形成する一方向の横断ラップから成る。

10

【0038】

第2の実施態様によれば、一方向ラップは、それ自体がコンベヤーの上に堆積される主一方向ラップ上で横に折り畳まれ、強化糸と有機材料糸から構成される。それによって、多軸繊維強化材を有するラップが形成され、該ラップは、その方向が主一方向ラップの方向(0°)に関して角度 $-\alpha$ 及び $+\alpha$ を形成する一方向の横断ラップから成る。

【0039】

(例えば0.5~10m/minの速度で移動する)強化糸/有機材料の結合物は、少なくとも1つの帯域の下を通過し、そこで、結合を形成する複数の材料の融点又は分解点の間の温度まで加熱され、加えて、この温度は最も低い融点を有する材料の分解温度よりも低い。拡大解釈すれば、ここで分解温度とは、(通常規定され且つ当業者によって理解されているように)材料を形成する分子の分解、材料における望ましくない変化(例えば、燃焼、ラップからの材料の流出につながる完全な状態の損失)、又は、望ましくない着色(例えば、黄変色)を観測する最小温度を意味する。

20

【0040】

本発明においては、強化糸/有機材料の結合物を十分に加熱し、加熱及び/又は圧縮の後、有機材料によって糸の少なくともいくつかを互いに接続させることができ、ほとんどの場合において、実質的に固体の構造を得ることができる。

【0041】

例として、糸のラップがガラスとポリプロピレンから成るときには、加熱温度は190℃~230℃程度、ラップがガラスとポリエチレンテレフタレートから成るときには、280℃~310℃程度、糸のラップがガラスとポリブチレンテレフタレートから成るときには、270℃~280℃又は290℃程度であることができる。

30

【0042】

強化糸/有機材料結合物の加熱は、さまざまな方法、例えば、二重バンドラミネート機を用いて、又は、加熱円柱若しくは赤外線照射装置(例えば、炉、1つ又は複数のランプ、1つ又は複数のパネルによって)などの照射装置、及び/又は、少なくとも1つの温風吹込み装置(例えば、強制対流の温風炉)を用いて実施することができる。

【0043】

加熱することで、融解した有機材料(熱硬化性)によって強化糸/有機材料の結合物を十分硬化させることができる。しかしながら、多くの場合において、加熱結合物はまた、1つ又は複数の2ロール圧延機によって実施できる圧縮を受け、結合に加えられる力は、一般に数daN/cm又は数十daN/cmでさえある。圧縮機において加えられる圧力によって、糸のラップが密集し、融解した熱可塑性材料の均一な分布を得ることができ、得られた構造を冷却によって硬化させ、圧縮と同時に少なくとも部分的に、又は、同様に熱間圧縮工程の後に冷却することができる。

40

【0044】

圧縮機は、例えば、鋼、ガラスクロス、又は、PTFEでコーティングしたアラミドから作製したバンドを備えたバンドプレスを含む又はそれから成ることができ、冷却帯域が後に続く高温帯域を含んで成る。

【0045】

50

圧縮機において、例えば、冷間圧延機において冷却することが可能であるし、又は、圧縮機の外部で、例えば、自然若しくは強制対流によって冷却することが可能である。

【0046】

圧縮機の出口において、例えば、冷水が循環するクーリングテーブルの上に複合バンドを通過させることによって、複合バンドの冷却を加速することができる。付加的な手段（冷却された又は冷却されないプレスローラー、プレート、ノズル）を該テーブルに加えることができ、それによってさらに冷却を改善することができる。該テーブルの出口において、複合バンドの取出しを可能にする巻き取りローラーを置くこともできる。

【0047】

圧縮及び冷却の後、複合バンドはバンドの特性に適した直径を有する心軸に巻きつけることができ、又は、例えば、裁断機若しくは丸鋸を用いてシートに切断することができる。 10

【0048】

本方法は、単一の一方向ラップを折り畳むことに関して記載されるが、当然ながら上記と同様の方法において複数のラップを折り畳むことに使用することができる。より大きな厚さのシートを形成するために、たて糸において有機材料と結合した又は結合しない強化糸を含んで成る少なくとも1つの一方向ラップをラップ間に置くこともできる。厚さ制限は、本発明に従ったシートを得るようラップを密集させるために、強化糸／有機材料アセンブリを加熱する装置の容量に本質的に依存する。

【0049】

本発明はまた、該方法を実施するための装置に関する。 20

【0050】

この装置は、コンベヤーと、少なくとも1つの糸供給装置と、混成糸を含んで成る糸ラップを結束させることを可能にする手段と、前記コンベヤー上で糸ラップを横に折り畳むことを可能にする少なくとも1つの装置と、強化糸／有機材料アセンブリを加熱するための少なくとも1つの装置と、前記アセンブリを冷却するための少なくとも1つの装置とを含んで成る。

【0051】

本発明による装置は、さらに、前記アセンブリを圧縮するための少なくとも1つの装置、及び／又は、少なくとも1つの切断装置、及び／又は、複合シートを集めるための少なくとも1つの装置を含んで成ることができる。冷却装置は、冷却装置とは別の圧縮装置であることができ、又は、圧縮及び冷却作用の両方を実行する単一の装置から成ることができる。 30

【0052】

本発明による方法の工程を組合せることで得られる複合シートは、その多軸構造のために、成形及び熱成形法を用いて複合材料から作製されるコンポーネントの製造に見事に適している。特には、本発明による該シートは、さまざまなラップが互いに接続されず、それゆえ、糸が互いに関して自由に移動できるという点において優れている。それによって、強化シートが3軸タイプ（ $0^\circ / -\alpha / +\alpha$ 又は $0^\circ / -\alpha / +\alpha / 0^\circ$ の積重ね）であるときには、移動方向（ 0° ）に関して横方向に相当な変形及び／又は起伏を有するコンポーネントを得ることが可能であり、並びに、該シートが2軸タイプ（ $-\alpha / +\alpha$ ）であるときには、他の方向において同様である。得られる複合シートは、一般に10分の数mmとおよそ2mmの間の厚さを有し、堅く、切断するのに容易であり、良好な機械的性質を有する。さらに、該シートは、とりわけ低収縮につながる糸の交錯がないことに起因する良好な表面状態を具備する。該シートの形成を目的とする最後の加熱工程の前に、強化糸／有機材料アセンブリ外面の少なくとも1つの上に必要とされる機能を実行する材料の1つ又は複数でさえあるフィルムを堆積させることによって、シートの外観を改良することができる。 40

【0053】

本発明の他の利点及び特徴は、本発明を説明する図面から理解することができる。

【0054】

共通の部材は図において同じ符号を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0055】

図1は2軸($-\alpha/\alpha$)繊維強化材を有する複合シートを製造するための方法をより簡単な実施態様において説明している。ビーム2から出る糸1は、ニードリング装置4に入るまで糸を平行に保つコーム3の歯の間を通過し、ニードリング装置4において、一方向ラップ5を形成するために互いに接続される。該ラップ5は、その方向が移動方向と対角を形成する2軸繊維強化材を有するラップ8を形成するために、交互動作においてコンベヤーの移動方向に対して横に移動する折り畳み機(スプレッダーラッパー)7を用いて移動コンベヤー6の上に堆積される。

10

【0056】

続いて、2軸ラップ8は、平面積層プレス10の(ポリテトラフルオロエチレンPTFEを含浸したガラス布から作製された)連続バンド9の間を通過する。このプレスは加熱帯域11と、融解した熱可塑性材料を圧縮($10\sim 20\text{ N/cm}^2$ 程度の圧力)するプレスシリンダー12と、水の循環によって冷却される帯域13とを含んで成る。

【0057】

続いて、プレス10の出口で得られる2軸繊維強化材を有する複合バンドは、ブレード14及び自動せん断機(図示されない)によって連続的に複数のシート15に切断される。

【0058】

図2の方法は、3軸繊維強化材を有するシートの製造方法を説明し、2軸($-\alpha/\alpha$)繊維強化材を有するラップと、たて糸(0°)に配列された一方向ラップを使用する。

20

【0059】

図1の実施態様と同様に、ラップ5は、コーム3によってニードリング装置4の方へ導かれるビーム2の糸1から形成される。ラップ5は、コンベヤー6によって支持される一方向ラップ16の上に折り畳み機7を用いて堆積され、このとき、糸から成るラップ16はビーム17から解かれ、コーム18を用いて平行に保たれる。

【0060】

ラップ19の結合物は、図1の方法と同様にプレス10の中に入り、帯域11で加熱され、ローラー12の間で圧縮され、帯域13で冷却される。続いて、得られた複合バンドが回転支持体20に巻き取られる。

30

【0061】

図3は3軸繊維強化材を有する複合シートの製造方法を概略的に説明し、折り畳まれた糸($-\alpha/\alpha$)は、たて糸(0°)に配列された2つの一方向ラップの間で保持される。

【0062】

この方法は、ビーム17及び22から得られる2つの一方向ラップ16及び21を使用し、これらの糸は、それらを平行に保ちながらコーム18及び23を通過し、次いで、積層プレス10に入る前に、糸の張力を軽減することができる巻き取りシリンダー24及び25に入る。

【0063】

先の方法と同様に、折り畳みを意図したラップは、ビーム2から出る糸1から形成され、この糸はそれを平行に保つためにコーム3を通過する。続いて、糸は、装置7を用いてラップ16と21の間で折り畳まれるラップ27の形に糸を固定させる加熱装置26に導入される。

40

【0064】

続いて、これらのラップの結合物はプレス10の方へ導かれ、まさに前の通り、帯域11で加熱され、ローラー12の間で圧縮され、帯域13で冷却され、最後に支持体20に巻き取られる。

【0065】

得られた複合バンドは、糸の有機材料と適合したポリマーフィルムを、該バンド面の一方若しくはもう一方の上に、又は、同時に両方の上に堆積させることによって改良できる均

50

一な外観を有する。図3において、2つのポリプロピレンフィルム28及び29が、プレス10のバンド9の間でラップ結合物のどちらかの面に堆積される。

【0066】

以下の例によって本発明を説明することができるが、それによって本発明は限定されない。

【実施例】

【0067】

[例1]

複合シートは、付加的な一方向ラップが、2軸ガラス強化材を有するラップ（図3に示されるラップ21）の上に堆積されるという点で改良された、図1の方法の条件下で製造される。 10

【0068】

幅が20cm（2.2糸/cm）の一方向ラップが、クリールに配列された48本のロービング糸から形成される。糸は1870テックスに等しい線密度を有するロービングであり、ガラスフィラメント（60wt%、直径18.5μm）とポリプロピレンフィラメント（40wt%、直径20μm）の混成糸によって得られる。

【0069】

幅1mで、4000本の針（リファレンス：15×18×32 3.5RB30A 06/15）を備え、20mm及び200ストローク/min、言い換えると、140ストローク/cm²の貫通のために設置されたニードリング装置4において、0.48m/min 20の速度でラップを動かす。ニードリング装置の出口で、ラップは、幅が30cm、単位面積あたりの質量が275g/m²である。

【0070】

続いて、ニードルラップは、駆動ローラーによって動くコンベヤーの上にラッパー7を用いて堆積され、ラップが堆積方向（0°）に関して全く別の方向（それぞれ+76°-76°）に交互に堆積され、1つの方向に堆積された各ラップ部分は、同じ方向に配向された隣接部分を覆わない。このようにして形成された2軸ラップの上に、幅60cmを有し、且つ、ニードルラップを形成するものと同じタイプの混成糸から構成される一方向ラップ21が、たて糸において、ラッパー下流に堆積される。続いて、形成された該アッセンブリがプレス10に進み、その内部で加熱（220℃）、次いで冷却（60℃）され、一 30方で、同時に圧縮（2bar）される。複合シートは、単位面積あたりの質量が825g/m²に等しく、0°方向において、破壊曲げ応力が180MPaに等しく、屈曲率が12GPaに等しく、衝撃吸収エネルギー（シャルピー）が85kJ/m²に等しい。

【0071】

[例2]

複合プレートは、加熱装置26をニードリング装置4で置き替えたという点で改良された、図3に従った方法を使用して製造される。

【0072】

例1に記載されるものと同じタイプのロービングのリール330本が、コンベヤー上流のコンベヤー延長部に配置した第1クリールに配列される。ロービングは、幅が2.15m 40、単位面積あたりの質量が140g/m²である2つの同一の一方向ラップを形成するために、2つのコーム（0.75歯/cm）に等しく分配される。第1ラップ16が、コンベヤー（速度1.5m/min）上に直接堆積され、第2ラップ21がラッパーの下流に堆積される。

【0073】

例1に記載されるものと同じタイプの370本のロービングが、第2クリールに配置される。ロービングは、ニードリング装置4（幅3m、速度2.5m/min、1000ストローク/min）の方へ導かれる一方向ラップ（幅1.68m、単位面積あたりの質量410g/m²）を形成するために、コーム（2.2歯/cm）の歯の間に配列される。ニードルラップ5（幅2.5m）が、コンベヤーによって運ばれる第1一方向ラップの上に 50

幅 2.15 m に渡って、角度 +60° 及び -60° で交互にニードルラップ 5 を堆積させるラッパー 7 へ導かれる。ラッパーの下流に、第 1 クリールから始まる第 2 一方向ラップ 21 が堆積される。続いて、2 軸ラップと 2 つの一方向ラップの結合物が、第 1 加熱帯域（220℃、長さ 2.2 m）と、直径 300 mm の圧延機（圧力 2 bar）と、第 2 冷却帯域（10℃、長さ 2.3 m）のプレス 10 へ導かれる。

【0074】

3 軸ガラス強化材（0° / -60° / +60° / 0° の積重ね）を有し、厚さがおよそ 0.6 mm で、単位面積あたりの質量が 830 g / m² に等しい複合シートが得られ、巻き付けられるか、又は、自動制御せん断機を用いて長方形のシートに切断される。

【0075】

10

[例 3]

第 1 クリールが、同一のラップ（コーム 1.5 歯 / cm、単位面積あたりの質量 280 g / m²）に分かれたロービングのボビン 660 本を含んで成るという点で改良された、例 2 の条件下で手順が実行される。

【0076】

得られる複合シートは、厚さがおよそ 0.75 mm で、単位面積あたりの質量が 1110 g / m² である。

【0077】

[例 4]

複合シートは例 2 の条件下で製造される。

20

【0078】

例 1 に記載されるものと同じタイプのロービング 370 本がクリールの上に置かれる。ロービングは、ニードリング装置 4（幅 3 m、速度 2.5 m / min、1000 ストローク / min）の方へ導かれる一方向ラップ（幅 1.68 m、単位面積あたりの質量 410 g / m²）を形成するために、コーム（2.2 歯 / cm）の歯の間に配列される。ニードルラップ 5（幅 2.5 m）が、コンベヤー（速度 2.5 m / min）上に幅 1.25 m に渡って、角度 +45° 及び -45° で交互にニードルラップ 5 を堆積させるラッパー 7 へ導かれる。

【0079】

ラップの結合物が、第 1 加熱帯域（220℃、長さ 2.2 m）と、直径 300 mm の圧延機（圧力 2 bar）と、第 2 冷却帯域（10℃、長さ 2.3 m）のプレス 10 へ導かれる。

30

【0080】

形成される複合シートは、単位面積あたりの質量が 650 g / m² に等しい。

【0081】

[例 5]

複合シートは、図 3 に記載される方法を使用して製造される。

【0082】

コンベヤー上流のコンベヤー延長部に配置した第 1 クリールの上に、ガラスフィラメント（57 wt %、直径 18.5 μm）とポリプロピレンフィラメント（43 wt %、直径 20 μm）の混成糸によって得られる、1870 テックスに等しい線密度を有するロービングのボビン 330 本が配列される。

40

【0083】

ロービングは、幅 2.15 m、単位面積あたりの質量が 140 g / m² の 2 つの同一な一方向ラップ 16 及び 21 を形成するために、2 つのコーム（0.75 歯 / cm）に分配される。第 1 ラップ 16 がコンベヤー（速度 1.5 m / min）の上に直接堆積され、第 2 ラップ 21 がラッパーの下流に堆積される。

【0084】

第 1 クリールのものと同じタイプのロービングのボビン 370 本が、第 2 クリールの上に配置され、ロービングが、一方向ラップ（幅 2.5 m、単位面積あたりの質量 280 g /

50

m^2)を形成するために、コーム(1.5歯/cm)の歯の間に分配される。このラップは、それと結合した、繊維の形のポリプロピレン層(単位面積あたりの質量 $30\text{ g}/\text{m}^2$)と、繊維の形のポリオレフィンに基づいたヒートシーリング層(単位面積あたりの質量 $30\text{ g}/\text{m}^2$)を含んで成る繊維ウェブを有し、ポリオレフィンに基づいたヒートシーリング層が該ラップに面している。ラップ/ウェブ結合物は、 140°C に加熱した1対のプレスローラーのニップを通過し、次いで、コンベヤーによって運ばれた第1一方向ラップの上に、幅2.15mに渡って角度 $+60^\circ$ 及び -60° で、ラップ/ウェブ結合物を堆積させるラッパー7の方へ進む。この結合物の上に、第1クリールから始まる第2一方向ラップ21を堆積させ、該アッセンブリが、逐次、加熱帯域(220°C 、長さ2.2m)、直径300mmの圧延機(圧力2bar)、及び、冷却帯域(10°C 、長さ2.3m)から成るプレス10へ導かれる。厚さがおおよそ0.6mmで、単位面積あたりの質量が $900\text{ g}/\text{m}^2$ に等しい複合シートが得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明の第1の実施を与える装置の概略図を示す。

【図2】本発明の第2の実施を与える装置の概略上面図を示す。

【図3】本発明の第3の実施を与える装置の概略図を示す。

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2002 (12.09.2002)

PCT

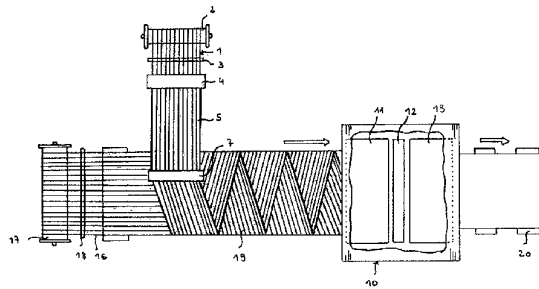
(10) Numéro de publication internationale
WO 02/070806 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : D04H 3/04,
B29C 70/20, 70/22, D04H 13/00(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 150, av-
enue des Folliaz, F-73000 Chambéry (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00636(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LOUBI-
NOUX, Dominique [FR/FR]; Le Clos des Moulins, 137,
Rue de Fontvieille, F-73290 La Motte Servolex (FR).(22) Date de dépôt international :
20 février 2002 (20.02.2002)(74) Mandataires : CHOSSON, Patricia etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers
(FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/02837 1 mars 2001 (01.03.2001) FR(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM,
GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MAKING A COMPOSITE SHEET WITH MULTIAXIAL FIBROUS REINFORCE-
MENT(54) Titre : PROCÉDE ET DISPOSITIF DE FABRICATION D'UNE PLAQUE COMPOSITE A RENFORT FIBREUX MUL-
TIAxiaL.

(57) Abstract: The invention concerns the manufacture of composite sheets with multi-axial fibrous reinforcement which consists in: forming a unidirectional layer of reinforcement yarns whereof at least 50 wt. % are commingled yarns consisting of intimately blended reinforcement filaments and filaments of an organic material; providing said layer with cohesion enabling it to be formed into a lap; lap-forming said layer on a moving support, in a direction transverse relative to the direction of displacement; heating the assembly of reinforcing yarns and organic material moving along the displacement direction and fixing it by the action of heat, optionally applying pressure, then cooling it to form a composite strip; and collecting said strip in the form of one or several composite sheets. The invention also concerns a device for implementing said method and the resulting products.

[Suite sur la page suivante]



WO 02/070806 A1

WO 02/070806 A1



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet européen (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SI, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abstré :** L'invention concerne la fabrication de plaques composites à renfort fibreux multiaxial qui consiste : - à former une nappe unidirectionnelle de fils de renfort dont au moins 50% en poids d'entre eux sont des fils co-mêlés constitués de filaments de renforcement et de filaments d'une matière organique intimement mêlés; - à conférer à ladite nappe une cohésion lui permettant d'être rattachée; - à rattaché cette nappe sur un support en mouvement, dans une direction transversale par rapport à la direction du mouvement; - à chauffer l'ensemble fils de renfort-matière organique se déplaçant suivant la direction de mouvement et à le fixer par l'action de la chaleur, éventuellement en appliquant une pression, puis à le refroidir pour former une bande composite, et; à collecter ladite bande sous la forme d'une ou plusieurs plaques composites. La présente invention concerne également un dispositif de mise en oeuvre du procédé ainsi que les produits obtenus.

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

**PROCEDE ET DISPOSITIF DE FABRICATION D'UNE PLAQUE COMPOSITE A
RENFORT FIBREUX MULTIAXIAL**

L'invention concerne la réalisation de plaques composites à renfort fibreux
5 multiaxial, et plus particulièrement de plaques composites formées par
l'association de nappes unidirectionnelles de fibres de renforcement, telles que
des fibres de verre, disposées dans des directions différentes, et d'une matière
organique.

Un domaine d'application de l'invention est la réalisation de plaques
10 composites à renfort fibreux multiaxial destinées à la fabrication de pièces
moulées en matériaux composites, en particulier de pièces nécessitant des
déformations importantes lors du moulage.

Les plaques composites sont habituellement composées d'au moins deux
matières ayant des points de fusion différents dont généralement une matière
15 organique thermoplastique servant de matrice et une matière de renforcement
noyée au sein de ladite matrice. Lors de la fabrication, la matière organique
thermoplastique peut revêtir l'aspect d'un liquide ou d'un solide, tel qu'une poudre,
un film, une feuille ou des fils. La matière de renforcement peut, quant à elle, se
présenter sous la forme de fils continus ou coupés, de mat de fils continus ou
20 coupés, de tissu, de grille, ... Le choix de la forme et de la nature de chaque
matière à associer dépend de la configuration et des propriétés finales de la pièce
à réaliser.

Il existe déjà de nombreux procédés permettant d'associer une matière de
renforcement et une matière organique thermoplastique.

25 Dans FR-A-2 500 360, on fabrique des plaques composites en pressant à
chaud des couches superposées de tissus de fils de renforcement et de fils
thermoplastiques, des derniers pouvant être disposés en chaîne, en trame ou les
deux à la fois. L'utilisation des plaques composites obtenues reste cependant
limitée à la production de panneaux plats ou de pièces courbes de configuration
30 simple avec peu de déformation.

Dans la demande de brevet français n° 9910842, on obtient des plaques
composites en associant un faisceau de fils parallèles et une nappe de fils
orientés transversalement par rapport à la direction du faisceau, puis en
soumettant l'ensemble ainsi formé à un chauffage suivi d'un refroidissement. Les
35 fils de l'ensemble sont en majorité des fils co-mêlés constitués de filaments de

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

2

verre et de filaments de matière thermoplastique intimement mélangés. Les plaques composites obtenues sont constituées de nappes croisées orthogonales (90°).

Dans FR-A-2 743 822, il est proposé de fabriquer une plaque composite en déposant, en continu, sur un convoyeur un tissu de fils co-mêlés de filaments de verre et de filaments thermoplastiques, éventuellement combiné à des fils continus ou coupés. L'ensemble est ensuite préchauffé dans un four à air chaud puis introduit dans une « presse à bandes » au sein de laquelle il est chauffé et refroidi en étant maintenu comprimé. Bien qu'étant particulièrement adaptée à la production de pièces de forme complexe par moulage ou par estampage, la plaque composite ne donne pas entière satisfaction lorsqu'il s'agit d'obtenir des pièces qui présentent, en outre, une amplitude importante de déformation.

Il a aussi été décrit dans US-A-4 277 531 une plaque composite apte à la réalisation de pièces de configuration complexe par moulage. D'après ce brevet, deux bandes de mats de fils continus de verre aiguilletés sont amenées suivant des trajets parallèles jusqu'à un dispositif de pressage à chaud où elles sont réunies. Les faces des bandes se trouvant en regard l'une de l'autre lors de la réunion sont enduites d'une matière thermoplastique liquide et les faces externes sont recouvertes d'un film de matière organique thermoplastique. Cet ensemble est simultanément chauffé et comprimé pour assurer la fusion des films, et refroidi. La fabrication d'une telle plaque composite est relativement complexe et elle ne permet pas, en outre, de disposer les fils de renforcement dans plusieurs directions.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de réalisation de plaques composites formées par l'association d'une matière organique thermoplastique et de nappes unidirectionnelles de fils de renforcement, notamment en verre, disposées dans des directions différentes, en vue notamment de permettre la réalisation de pièces composites de forme complexe (par exemple pouvant comporter des nervures raccordées ou non à des parties présentant un faible rayon de courbure, ...) et à fort relief nécessitant des déformations importantes (c'est-à-dire de grande amplitude) de la structure fibreuse.

L'invention a aussi pour but de fournir des plaques composites à renfort fibreux multiaxial homogènes, présentant une orientation régulière des fibres,

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

3

pouvant avoir une masse surfacique élevée (de l'ordre de 500 g/m² et jusqu'à 1000 à 1500 g/m², voire 3000 g/m²) et dont la largeur peut atteindre 3 mètres. Sont tout particulièrement concernées les plaques composites à renfort fibreux multiaxial présentant un caractère de symétrie avec une nappe unidirectionnelle principale (0°) située de part et/ou d'autre de nappes unidirectionnelles transversales faisant des angles opposés $(-\alpha/+\alpha)$ par rapport à la direction principale.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé et un dispositif de mise en œuvre de ce procédé permettant de réaliser, en continu et en une seule étape, des plaques composites à renfort fibreux multiaxial de masse surfacique variable et relativement élevée à partir de nappes unidirectionnelles relativement larges, sans nécessité d'utiliser des fils de liaison.

Un autre but de l'invention est de proposer une nappe unidirectionnelle comprenant des fils co-mêlés constitués de filaments de renforcement et de filaments thermoplastiques, qui présente une cohésion suffisante pour pouvoir être manipulée c'est-à-dire sans que les fils qui la composent puissent se disperser, mais qui possède cependant une souplesse compatible avec l'opération de nappage.

Les buts sont atteints grâce au procédé de l'invention qui comprend les étapes consistant :

- à former une nappe unidirectionnelle de fils de renfort dont au moins 50 % en poids d'entre eux sont des fils co-mêlés constitués de filaments de renforcement et de filaments d'une matière organique intimement mélangés
- à conférer à ladite nappe une cohésion lui permettant d'être nappée
- à napper cette nappe sur un support en mouvement, dans une direction transversale par rapport à la direction du mouvement
- à chauffer l'ensemble fils de renfort-matière organique se déplaçant suivant la direction de mouvement et à le fixer par l'action de la chaleur, éventuellement en appliquant une pression, puis à le refroidir pour former une bande composite, et
- à collecter ladite bande sous la forme d'une ou plusieurs plaques composites.

Les différentes étapes du procédé telles que l'entraînement de la nappe unidirectionnelle, le nappage de la nappe, ... se font avantageusement en

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

4

continu.

Par « plaque » (de même que par « bande »), on entend selon la présente invention un élément peu épais par rapport à sa surface, généralement plan (mais pouvant éventuellement être courbé) et rigide tout en conservant la faculté, le cas échéant, de pouvoir être collecté et conservé sous forme enroulée, de préférence sur un support présentant un diamètre externe supérieur à 150 mm. De façon générale, il s'agit d'un élément plein ou substantiellement plein, c'est-à-dire qui présente un rapport de la surface ouverte à la surface totale n'excédant pas 50 %.

Par « composite », on entend selon la présente invention l'association d'au moins deux matières de points de fusion différents, en général au moins une matière organique thermoplastique et au moins une matière de renforcement, la teneur en matière ayant le point de fusion le plus bas (matière organique) étant au moins égale à 10 % en poids de ladite association, et de préférence au moins égale à 20 %.

S'agissant des termes « nappée », « nappage » ... relativement à une nappe, il faut comprendre ici tout ce qui se rapporte au fait qu'une nappe est déposée sur une surface, selon un mouvement alternatif avec une amplitude donnée, la nappe se trouvant retournée à chaque changement de direction. Le nappage de la nappe est généralement obtenu à l'aide d'un étaleur-nappeur comme décrit par exemple dans EP-A-0 517 563.

Par « cohésion suffisante » de la nappe unidirectionnelle, il faut entendre selon la présente invention que les éléments constituant ladite nappe sont liés entre eux de manière telle qu'ils permettent à la nappe de subir l'opération de nappage sans endommagement notable de sa structure. La cohésion est suffisante lorsque les fils ne se dissocient pas ou peu les uns des autres ou lorsqu'il n'apparaît pas de défauts, notamment des déchirures, au moment du nappage. Dans le contexte de l'invention, la cohésion est suffisante lorsque la nappe présente une résistance en traction dans le sens transversal supérieure à 5 N/5 cm mesurée dans les conditions de la norme NF EN 29073-3.

Par « support en mouvement », on entend un convoyeur qui transfère, d'un point à un autre d'une ligne de fabrication, l'association fils de renforcement-matière organique. On entend également une nappe unidirectionnelle de fils de renforcement et de fils de matière organique, distincts les uns des autres.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des plaques composites à

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

5

renfort fibreux multiaxial en une seule opération, à partir de structures de départ simples. En effet, le procédé selon l'invention utilise essentiellement des structures unidirectionnelles : en particulier, la matière de renfort utilisée dans le procédé selon l'invention est apportée uniquement sous la forme de fils rendus cohésifs par un traitement mécanique conduisant à un entremêlement léger des filaments qui les composent, par un traitement thermique modéré ou encore par un traitement chimique approprié, et non incorporés dans des structures « complexes » telles que des tissus, des assemblages de fils maintenus par des fils de liaison, ... L'utilisation de ces structures de renfort simples dans la fabrication des plaques selon l'invention présente des avantages notamment en matière de coût et de facilité de mise en œuvre. A partir des structures simples que sont les fils, le procédé selon l'invention permet de former directement une nappe unidirectionnelle ayant suffisamment de cohésion mais aussi de souplesse pour pouvoir être nappée, c'est-à-dire pour former des nappes transversales disposées symétriquement par rapport à la direction d'entraînement. Dans le contexte de la présente invention, le caractère souple s'apprécie de la manière suivante : en maintenant une nappe horizontalement par une extrémité et en la faisant reposer sur la génératrice d'un cylindre de 10 cm de diamètre, on mesure l'angle que forme avec l'horizontale l'extrémité libre de la nappe, sur une longueur de 25 cm. La souplesse est suffisante lorsque la valeur de l'angle est égale ou supérieure à 70°.

En particulier, le procédé s'avère avantageux par le fait qu'il est possible de faire varier l'angle du nappage dans une très large mesure, par exemple de 30 à 85°, de préférence 40 à 70°, et de manière particulièrement préférée égale à 45 ou 60°, et aussi que la valeur de l'angle peut être facilement modifiée par simple adaptation de la vitesse du convoyeur, et éventuellement en faisant varier la largeur de la nappe déposée transversalement si l'on souhaite que la masse surfacique de l'ensemble fils de renfort-matière organique reste constante. Enfin, le procédé selon l'invention est particulièrement rapide et économique du fait notamment qu'il permet d'obtenir en continu les plaques recherchées directement à partir de fils, en supprimant les transferts d'une installation à une autre ainsi que le stockage de structures intermédiaires (nappes, tissus, grilles).

Conformément à l'invention, les fils entrant dans la constitution de la nappe unidirectionnelle sont constitués pour au moins 50 % d'entre eux de fils co-mêlés

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

6

constitués de filaments de renforcement et de filaments d'une matière organique intimement mélangés (par exemple, comme décrits dans EP-A-0 599 695 et EP-A-0 616 055). De préférence, la nappe comprend au moins 80 % en poids, et de manière particulièrement préférée 100 % en poids de fils co-mêlés.

5 La matière de renforcement est généralement choisie parmi les matières communément utilisées pour le renforcement des matières organiques, telles que le verre, le carbone, l'aramide, les céramiques et les fibres végétales, par exemple le lin, le sisal ou le chanvre, ou pouvant s'entendre au sens large comme une matière de point de fusion ou de dégradation plus élevé que celui de la matière
10 organique précitée. De préférence, on choisit le verre.

La matière organique est par exemple du polyéthylène, du polypropylène, du polyéthylène téréphtalate, du polybutylène téréphtalate, du polysulfure de phénylène, un polymère choisi parmi les polyamides et les polyesters thermoplastiques, ou tout autre matière organique à caractère thermoplastique.

15 De préférence, les fils de la nappe unidirectionnelle sont choisis de telle sorte que la teneur en matière organique dans la plaque composite soit au moins égale à 10 % en poids et que la teneur en matière de renforcement soit comprise entre 20 et 90 % en poids, de préférence entre 30 et 85 % et de manière particulièrement préférée entre 40 et 80 %.

20 La nappe unidirectionnelle peut comprendre en partie des fils constitués de l'une des matières et en partie de fils constitués de l'autre matière, ces fils étant alors disposés en alternance dans la nappe.

Dans le procédé selon l'invention, les fils de la nappe unidirectionnelle sont le plus souvent issus d'un ou plusieurs supports (par exemple des bobines
25 supportées par une ou plusieurs cantres) ou enroulements (par exemple des ensouples) sur lesquels ils sont bobinés.

L'étape qui consiste à conférer à la nappe unidirectionnelle une cohésion suffisante pour la rendre apte à être nappée doit contribuer à préserver l'intégrité des filaments de renfort afin que ceux-ci remplissent la fonction de renforcement
30 qui leur est dévolue. Cette étape peut être réalisée de plusieurs façons.

Selon une première variante, la cohésion de la nappe peut être conférée par un léger enchevêtrement des filaments constituant les fils par un aiguilletage modéré ou par exposition à un jet d'eau sous pression. S'agissant de l'aiguilletage, on peut utiliser tout dispositif adapté, par exemple un support muni d'aiguilles

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

7

animé d'un mouvement alternatif vertical qui pénètre à travers toute l'épaisseur de la nappe en provoquant un entremêlement transversal des filaments. L'enchevêtrement par exposition à un jet d'eau sous pression peut être mis en œuvre en projetant l'eau sur la nappe disposée sur un support perforé ou passant au-dessus d'un tapis métallique et les jets d'eau rebondissant sur le tapis réalisant un entremêlement modéré des fils.

Selon une deuxième variante, on rend les filaments cohésifs par un traitement thermique modéré, à une température proche de la température de fusion de la matière organique. Il est important que la fusion des fils se fasse en surface, c'est-à-dire sur une faible épaisseur, afin que la nappe conserve une souplesse compatible avec le nappage ultérieur. En général, on opère à une température supérieure de quelques °C, et jusqu'à 15°C, à la température de fusion de ladite matière organique. Cette variante est particulièrement adaptée lorsque les fils sont proches les uns avec les autres, par exemple distants de moins de 0,2 mm, la fusion permettant alors de lier les fils par contact.

Le traitement thermique peut être effectué par tout moyen de chauffage approprié, par exemple des cylindres chauffés, un dispositif d'irradiation tel qu'un dispositif à rayonnement infrarouge (four, lampe(s), panneau(x)) et/ou un ou plusieurs dispositifs de soufflage d'air chaud (four à air chaud à convection forcée).

Selon une troisième variante, la cohésion de la nappe peut être obtenue par apport d'une matière chimique présentant des propriétés adhésives au regard des fils. Cette matière peut être liquide ou solide, par exemple une poudre, un film ou un voile d'une matière. On préfère les matières qui développent leurs propriétés collantes à chaud (ou thermocollantes). De manière avantageuse, la matière thermocollante est compatible avec la matière organique des fils et généralement les deux matières sont identiques. On préfère les polyoléfines, et plus particulièrement le polypropylène.

De préférence, la matière thermocollante est déposée sous la forme d'un voile, ou d'un film, ce dernier comprenant avantageusement au moins une couche supplémentaire de matière organique de même nature que celle des fils, de préférence également sous forme de fibres ou de filaments.

On peut déposer la matière collante par projection ou pulvérisation lorsqu'elle est sous forme liquide ou de poudre, et par application du film ou du

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

8

voile suivie d'un chauffage, de préférence sous compression, par exemple entre les rouleaux d'une calandre.

Cette variante permet de lier des fils qui sont relativement éloignés les uns des autres, jusque environ 1 cm de distance.

5 L'association des nappes unidirectionnelles au sein de la plaque composite à renfort fibreux multiaxial peut se faire de plusieurs manières.

Selon un premier mode de réalisation, la nappe unidirectionnelle est nappée transversalement sur un convoyeur. On forme une nappe à renfort fibreux biaxial constituée de nappes transversales unidirectionnelles dont les directions
10 font des angles $-\alpha$ et $+\alpha$ avec la direction du mouvement (0°).

Selon un deuxième mode de réalisation, la nappe unidirectionnelle est nappée transversalement sur une nappe unidirectionnelle principale, elle-même déposée sur un convoyeur, et composée de fils de renforcement et de fils de matière organique. De cette manière, on forme une nappe à renfort fibreux triaxial
15 constituée de nappes transversales unidirectionnelles dont les directions font des angles $-\alpha$ et $+\alpha$ avec la direction de la nappe unidirectionnelle principale (0°).

L'association fils de renforcement-matière organique (se déplaçant avec une vitesse comprise par exemple entre 0,5 et 10 m/min) passe sous au moins une zone où elle est chauffée à une température comprise entre les points de
20 fusion ou de dégradation des matières constituant l'association, cette température étant également inférieure à la température de dégradation de la matière ayant le point de fusion le plus bas. Par extension, la température de dégradation désigne ici la température minimale à laquelle on observe une décomposition des molécules constituant la matière (comme traditionnellement défini et compris par
25 l'homme de l'art) ou une altération indésirable de la matière (par exemple une inflammation, une perte d'intégrité se traduisant par un écoulement de la matière hors de la nappe) ou une coloration indésirable (par exemple un jaunissement).

Dans la présente invention, l'association fils de renforcement-matière organique est chauffée suffisamment pour permettre la liaison d'une partie au
30 moins des fils entre eux par l'intermédiaire de la matière organique après chauffage et/ou compression, et dans la plupart des cas pour permettre l'obtention d'une structure substantiellement pleine.

A titre d'exemples, la température de chauffage peut être de l'ordre de 190 à 230°C lorsque la nappe de fils est constituée de verre et de polypropylène, de

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

9

l'ordre de 280 à 310°C lorsque la nappe est constituée de verre et de polyéthylène téréphtalate et de l'ordre de 270 à 280-290°C lorsque la nappe de fils est constituée de verre et de polybutylène téréphtalate.

Le chauffage de l'association fils de renforcement-matière organique peut être réalisé de différentes façons, par exemple à l'aide d'une machine de contre-collage à double-bandes, ou à l'aide de cylindres chauffés ou d'un dispositif d'irradiation tel qu'un dispositif à rayonnement infrarouge (par exemple au moyen d'un four, de lampe(s), de panneau(x)) et/ou au moins un dispositif de soufflage d'air chaud (par exemple un four à air chaud à convection forcée).

Le chauffage peut être suffisant pour permettre la fixation de l'association fils de renforcement-matière organique par l'intermédiaire de la matière organique fondue (thermofixation). Dans de nombreux cas cependant, l'association chauffée subit en outre une compression qui peut être réalisée au moyen d'une ou plusieurs calendres à deux cylindres, la force exercée sur l'association étant généralement de plusieurs daN/cm, voire de plusieurs dizaines de daN/cm. La pression exercée dans le dispositif de compression compacte la nappe de fils et permet d'obtenir une répartition homogène de la matière thermoplastique fondue, la structure obtenue étant figée par refroidissement et le refroidissement pouvant s'effectuer, au moins en partie, simultanément à la compression ou pouvant également s'effectuer après une étape de compression à chaud.

Le dispositif de compression peut comprendre ou consiste en une presse à bandes, par exemple munie de bandes en acier, en toile de verre ou d'aramide enduite de PTFE, qui comprend une zone chaude suivie d'une zone froide.

Le refroidissement peut se faire dans le dispositif de compression, par exemple dans une calandre froide, ou peut se faire en dehors du dispositif de compression, par exemple par convection naturelle ou forcée.

Au sortir du dispositif de compression, il est possible d'accélérer le refroidissement de la bande composite en la faisant passer sur une table de refroidissement dans laquelle circule par exemple de l'eau froide. On peut adjoindre à la table des moyens supplémentaires (rouleaux presseurs, plaques, buses refroidis ou non) permettant d'améliorer encore le refroidissement. Au sortir de la table, il est également possible de placer des rouleaux d'appel qui permettent de tirer la bande composite.

La bande composite, après compression et refroidissement, peut être

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

10

enroulée sur un mandrin de diamètre adapté aux caractéristiques de la bande ou peut être coupée en plaques par exemple à l'aide d'un massicot ou d'une scie circulaire.

Le présent procédé, bien que décrit au regard du nappage d'une seule
5 nappe unidirectionnelle, peut bien évidemment être appliqué au nappage de plusieurs nappes de la même manière que précédemment décrit. Il est également possible d'intercaler entre les nappes au moins une nappe unidirectionnelle comprenant des fils de renforcement associés ou non à de la matière organique, en chaîne, afin de former des plaques d'épaisseur plus importante. La limite en
10 matière d'épaisseur dépend essentiellement de la capacité du dispositif de chauffage de l'ensemble fils de renforcement-matière organique à compacter la nappe pour obtenir une plaque conforme à l'invention.

La présente invention concerne également un dispositif de mise en œuvre du procédé.

15 Ce dispositif comprend un convoyeur, au moins un dispositif d'alimentation de fils, des moyens permettant de rendre cohésive une nappe de fils comprenant des fils co-mêlés, au moins un dispositif permettant de napper transversalement une nappe de fils sur ledit convoyeur, au moins un dispositif de chauffage de l'ensemble fils de renfort-matière organique et au moins un dispositif de
20 refroidissement dudit ensemble.

Le dispositif selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins un dispositif de compression dudit ensemble et/ou au moins un dispositif de coupe et/ou au moins un dispositif de collecte des plaques composites. Le dispositif de refroidissement peut être un dispositif de compression distinct du dispositif de
25 refroidissement ou consister en un seul dispositif assurant à la fois les fonctions de compression et de refroidissement.

Les plaques composites obtenues grâce à la combinaison d'étapes du procédé selon l'invention sont, du fait de leur structure multiaxiale, parfaitement adaptées à la production de pièces en matériaux composites par les procédés de
30 moulage et de thermoformage. En particulier, les plaques selon l'invention ont ceci de remarquable que les différentes nappes ne sont pas liées entre elles et que les fils sont donc libres de se déplacer les uns par rapport aux autres. Il est de ce fait possible d'obtenir des pièces qui présentent des déformations et/ou des reliefs importants dans le sens transversal par rapport à la direction de mouvement (0°)

WO 02/070806

11

PCT/FR02/00636

lorsque les plaques renforcées sont du type triaxial (empiement $0^\circ/-\alpha/+\alpha$ ou $0^\circ/-\alpha/+\alpha/0^\circ$) et aussi dans d'autres directions lorsque les plaques sont du type biaxial ($-\alpha/+\alpha$). Les plaques composites obtenues présentent une épaisseur généralement comprise entre quelques dixièmes de mm et environ 2 mm, sont rigides, faciles à couper et présentent de bonnes propriétés mécaniques. En outre, elles possèdent un bon état de surface dû notamment à l'absence d'entrecroisement des fils qui se traduit par un faible embuvage. Il est possible d'améliorer l'aspect de la plaque en déposant un voire plusieurs films d'une matière remplissant la fonction requise sur au moins une des faces externes de l'ensemble fils de renforcement-matière organique avant l'étape de chauffage ultime visant à former la plaque.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lumière des dessins illustrant l'invention dans lesquels :

- la figure 1 représente une vue schématique d'un dispositif permettant une première mise en œuvre de l'invention,
- la figure 2 représente une vue schématique de dessus d'un dispositif permettant une deuxième mise en œuvre de l'invention,
- la figure 3 représente une vue schématique d'un dispositif permettant une troisième mise en œuvre de l'invention.

Dans les figures, les éléments en commun portent les mêmes références.

La figure 1 décrit un procédé de fabrication d'une plaque composite à renfort fibreux biaxial ($-\alpha/-\alpha$) dans sa réalisation plus simple. Les fils 1 provenant d'une ensouple 2 passent entre les dents d'un peigne 3 qui les maintiennent parallèles jusqu'à leur entrée dans un dispositif d'aiguilletage 4 où ils sont liés entre eux pour former une nappe 5 unidirectionnelle. La nappe 5 est déposée sur un convoyeur 6 en mouvement au moyen d'un dispositif de nappage (étaleur-nappeur) 7 se déplaçant transversalement au sens de déplacement du convoyeur suivant un mouvement alternatif afin de former une nappe à renfort fibreux biaxial 8 dont les directions forment avec celle du déplacement des angles opposés.

La nappe biaxiale 8 passe ensuite entre les bandes continues 9 (en tissu de verre imprégné de polytétrafluoroéthylène - PTFE -) d'une presse de contre-collage à plat 10. Cette presse comporte une zone 11 de chauffage, des cylindres presseurs 12 qui compriment la matière thermoplastique fondue (pression de l'ordre de 10-20 N/cm² et une zone 13 refroidie par une circulation d'eau.

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

12

La bande composite à renfort fibreux biaxial obtenue à la sortie de la presse 10 est ensuite découpée en continu au moyen des lames 14 et d'une cisaille automatique (non représentée) en plusieurs plaques 15.

Le procédé de la figure 2 décrit un procédé de fabrication d'une plaque à renfort fibreux triaxial mettant en œuvre une nappe à renfort fibreux biaxial ($-\alpha/-\alpha$) et une nappe unidirectionnelle disposée en chaîne (0°).

Comme dans le mode de réalisation de la figure 1, on forme une nappe 5 à partir des fils 1 de l'ensouple 2 qui sont guidés par le peigne 3 vers le dispositif d'aiguilletage 4. La nappe 5 est déposée au moyen du dispositif de nappage 7 sur une nappe unidirectionnelle 16 supportée par le convoyeur 6, la nappe 16 étant constituée ici par les fils déroulés à partir de l'ensouple 17 maintenus parallèles à l'aide du peigne 18.

L'association des nappes 19 passe, comme dans le procédé de la figure 1, dans la presse 10 où elle est chauffée dans la zone 11, comprimée entre les rouleaux 12 et refroidie dans la zone 13. La bande composite obtenue est ensuite bobinée sur le support 20 en rotation.

La figure 3 décrit schématiquement un procédé de fabrication de plaque composite à renfort fibreux triaxial dans lequel les fils nappés ($-\alpha/-\alpha$) sont maintenus entre deux nappes unidirectionnelles disposées en chaîne (0°).

Dans ce procédé, on utilise deux nappes unidirectionnelles 16 et 21 obtenues à partir des ensouples 17 et 22, ces fils passant dans des peignes 18 et 23 les maintenant parallèles, puis dans des cylindres d'appel 24 et 25 qui permettent de réduire les tensions des fils avant leur entrée dans la presse de contre-collage 10.

Comme dans les procédés précédents, la nappe destinée à être nappée est formée à partir des fils 1 provenant d'une ensouple 2, ces fils passant sur un peigne 3 afin de les maintenir parallèles. Les fils sont ensuite introduits dans un dispositif 26 chauffé qui les fixe en une nappe 27 qui est nappée à l'aide du dispositif 7 entre les nappes 16 et 21.

L'association de ces nappes est ensuite dirigée vers la presse 10 où, tout comme précédemment, elle est chauffée dans la zone 11, comprimée entre les rouleaux 12, refroidie dans la zone 13 et enfin enroulée sur le support 20.

La bande composite obtenue présente un aspect homogène qui peut être amélioré en déposant un film polymère compatible avec la matière organique des

WO 02/070806

13

PCT/FR02/00636

10 fils sur l'une ou l'autre de ses faces ou sur les deux à la fois. Dans la figure 3, deux films 28 et 29 de polypropylène sont déposés de part et d'autre de l'association des nappes entre les bandes 9 de la presse 10.

5 Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention, sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

On réalise une plaque composite dans les conditions du procédé de la figure 1 modifié en ce qu'une nappe unidirectionnelle supplémentaire est déposée sur la nappe à renfort en verre biaxial (comme indiqué dans la figure 3, nappe 10 21).

A partir de 48 fils de stratifils (rovings) disposés sur une cantre, on forme une nappe unidirectionnelle de 20 cm de large (2,2 fils/cm). Les fils sont des stratifils (rovings), de titre linéique égal à 1870 tex, obtenus par co-mélange de filaments de verre (60 % en poids; diamètre : 18,5 µm) et de filaments de polypropylène (40 % en poids; diamètre : 20 µm). 15

La nappe est entraînée à la vitesse de 0,48 m/min dans l'aiguilleuse 4 de 1 m de large équipée de 4000 aiguilles (référence : 15x18x32 3.5RB30A 06/15) et réglée pour une pénétration de 20 mm et 200 coups/min, soit 140 coups/cm². A la sortie de l'aiguilleuse, la nappe a une largeur de 30 cm et une masse surfacique de 275 g/m². 20

La nappe aiguilletée est ensuite déposée sur le convoyeur entraîné par des rouleaux moteurs, au moyen du nappeur 7, la nappe étant déposée alternativement dans des directions opposées (+76° et -76° respectivement) par rapport à la direction de la dépose (0°) et chaque partie de nappe déposée dans 25 une direction ne recouvrant pas les parties voisines orientées suivant la même direction. Sur la nappe biaxiale ainsi formée, en aval du nappeur, on dépose la nappe unidirectionnelle 21, en chaîne, de 60 cm de large composée de fils comelés de même nature que ceux constituant la nappe aiguilletée. L'assemblage formé passe ensuite dans la presse 10 au sein de laquelle il est chauffé (220°C) 30 puis refroidi (60°C) tout en étant comprimé (2 bars). La plaque composite a une masse surfacique égale à 825 g/m² et présente, dans la direction 0°, une contrainte de rupture en flexion égale à 180 MPa, un module de flexion égal à 12 GPa et une énergie d'absorption de choc (Charpy) égale à 85 kJ/m².

EXEMPLE 2

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

14

On réalise une plaque composite en utilisant un procédé conforme à la figure 3 modifié en ce que le dispositif chauffant 26 est remplacé par un dispositif d'aiguilletage 4.

Sur une première cantre située dans le prolongement du convoyeur, en amont de ce dernier, on dispose 330 bobines de stratifils de même nature que ceux décrits à l'exemple 1. On répartit également les stratifils sur deux peignes (0,75 dent/cm), pour former deux nappes unidirectionnelles identiques de 2,15 m de large et 140 g/m² de masse surfacique. La première nappe 16 est déposée directement sur le convoyeur (vitesse : 1,5 m/min) et la deuxième nappe 21 est déposée en aval du nappeur.

On place sur une deuxième cantre 370 stratifils (rovings) de même nature que ceux décrits à l'exemple 1. Les stratifils sont disposés entre les dents d'un peigne (2,2 dents/cm) pour former une nappe unidirectionnelle (largeur : 1,68 m; masse surfacique : 410 g/m²) qui est dirigée vers l'aiguilleteuse 4 (largeur : 3 m; vitesse : 2,5 m/min; 1000 coups/min). La nappe aiguilletée 5 (largeur : 2,5 m) est conduite vers le nappeur 7 qui la dépose alternativement suivant des angles +60° et -60°, sur une largeur de 2,15 m, sur la première nappe unidirectionnelle portée par le convoyeur. En aval du nappeur, on dépose la deuxième nappe unidirectionnelle 21 issue de la première cantre. L'association de la nappe biaxiale et des deux nappes unidirectionnelles est ensuite dirigée vers la presse 10 dans une première zone chauffée (220°C; longueur : 2,2 m), une calandre de 300 mm de diamètre (pression : 2 bars) et une deuxième zone de refroidissement (10°C; longueur : 2,3 m).

On obtient une plaque composite à renfort de verre triaxial (empilement 0°/-60°/+60°/0°) d'environ 0,6 mm d'épaisseur, de masse surfacique égale à 830 g/m² qui est soit bobinée, soit coupée en plaques rectangulaires au moyen d'une cisaille pilotée automatiquement.

EXEMPLE 3

On procède dans les conditions de l'exemple 2 modifié en ce que la première cantre comprend 660 bobines de stratifils séparés en nappes identiques (peigne : 1,5 dent/cm; masse surfacique : 280 g/m²)

La plaque composite obtenue présente une épaisseur d'environ 0,75 mm et une masse surfacique égale à 1110 g/m².

EXEMPLE 4

WO 02/070806

15

PCT/FR02/00636

On réalise une plaque composite dans les conditions de l'exemple 2.

On place sur une cantre 370 stratifils (rovings) de même nature que ceux décrits à l'exemple 1. Les stratifils sont disposés entre les dents d'un peigne (2,2 dents/cm) pour former une nappe unidirectionnelle (largeur : 1,68 m; masse surfacique : 410 g/m²) qui est dirigée vers l'aiguilleteuse 4 (largeur : 3 m; vitesse : 2,5 m/min; 1000 coups/min). La nappe aiguilletée 5 (largeur : 2,5 m) est conduite vers le nappeur 7 qui la dépose alternativement suivant des angles de +45° et -45°, sur une largeur de 1,25 m sur le convoyeur (vitesse : 2,5 m/min).

L'association des nappes est dirigée vers la presse 10 dans une première zone chauffée (220°C; longueur : 2,2 m), une calandre de 300 mm de diamètre (pression : 2 bars) et une deuxième zone de refroidissement (10°C; longueur : 2,3 m).

La plaque composite formée présente une masse surfacique égale à 650 g/m².

15 **EXEMPLE 5**

On réalise une plaque composite en mettant en œuvre le procédé décrit dans la figure 3.

Sur une première cantre située dans le prolongement convoyeur, en amont de ce dernier, on dispose 330 bobines de stratifils de titre linéique égale à 1870 tex, obtenus par co-mélange de filaments de verre (57 % en poids; diamètre : 18,5 µm) et de filaments de polypropylène (43 % en poids; diamètre : 20 µm).

On répartit les stratifils sur deux peignes (0,75 dent/cm) de manière à former deux nappes unidirectionnelles identiques 16 et 21 de 2,15 m de large et 140 g/m² de masse surfacique. La première nappe 16 est déposée directement sur le convoyeur (vitesse : 1,5 m/min) et la deuxième nappe 21 est déposée en aval du nappeur.

On place sur une deuxième cantre 370 bobines de stratifils de même nature que ceux de la première cantre et on répartit les stratifils entre les dents d'un peigne (1,5 dent/cm) pour former une nappe unidirectionnelle (largeur : 2,5 m; masse surfacique : 280 g/m²). On associe à cette nappe un voile fibreux comprenant une couche de polypropylène sous forme de fibres (masse surfacique : 30 g/m²) et une couche thermocollante à base d'une polyoléfine sous forme de fibres (masse surfacique : 30 g/m²), cette dernière couche étant dirigée vers la nappe. L'association nappe-voile passe dans l'entrefer d'une paire de rouleaux

WO 02/070806

PCT/FR02/00636

16

5 presseurs chauffés à 140°C puis vers le nappeur 7 qui la dépose suivant des angles de +60° et -60°, sur une largeur de 2,15 m sur la première nappe unidirectionnelle portée par le convoyeur. Sur cette association est déposée la deuxième nappe 21 unidirectionnelle issue de la première canne et l'ensemble est dirigé vers la presse 10 constituée successivement d'une zone chauffée (220°C ; longueur : 2,2 m), d'une calandre de 300 mm de diamètre (pression : 2 bars) et d'une zone de refroidissement (10°C ; longueur : 2,3 m).

On obtient une plaque composite d'environ 0,6 mm d'épaisseur et de masse surfacique égale à 900 g/m².

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une plaque composite à renfort fibreux multiaxial comprenant les étapes qui consistent :
- à former une nappe unidirectionnelle de fils de renfort dont au moins 50 % en poids d'entre eux sont des fils co-mêlés constitués de filaments de renforcement et de filaments d'une matière organique intimement mélangés
 - à conférer à ladite nappe une cohésion lui permettant d'être nappée
 - à napper cette nappe sur un support en mouvement, dans une direction transversale par rapport à la direction du mouvement
 - à chauffer l'ensemble fils de renfort-matière organique se déplaçant suivant la direction de mouvement et à le fixer par l'action de la chaleur, éventuellement en appliquant une pression, puis à le refroidir pour former une bande composite, et
 - à collecter ladite bande sous la forme d'une ou plusieurs plaques composites.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le substrat est un convoyeur.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le substrat est une nappe unidirectionnelle de fils de verre dont au moins une partie d'entre eux sont des fils co-mêlés constitués de filaments de verre et de filaments d'une matière organique thermoplastique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les filaments de renforcement sont des filaments de verre.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la nappe unidirectionnelle est exclusivement composée de fils co-mêlés principalement constitués de filaments de verre et de filaments de matière organique thermoplastique.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les fils comprennent au moins 20 % de verre.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** rend la nappe cohésive par aiguilletage ou par exposition à un jet d'eau sous pression.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on rend la nappe cohésive par un traitement thermique modéré.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la nappe est rendue cohésive par apport d'une matière adhésive.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la matière sse présente sous la forme d'une poudre, d'un voile ou d'un film.

5 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la nappe est déposée sur le support par l'intermédiaire d'un étaleur-nappeur.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'on dépose au moins une nappe unidirectionnelle de fils co-mêlés constitués de filaments de renforcement et de filaments d'une matière organique intimement
10 mélangés sur la nappe déposée transversalement, avant d'effectuer le chauffage de l'ensemble fils de renfort-matière organique.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la matière de renforcement est le verre et que la matière organique est thermoplastique.

14. Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications
15 1 à 13, comprenant un convoyeur, au moins un dispositif d'alimentation de fils, des moyens permettant de rendre cohésive une nappe de fils comprenant des fils co-mêlés, au moins un dispositif permettant de napper transversalement une nappe de fils sur ledit convoyeur, au moins un dispositif de chauffage de l'ensemble fils de renfort-matière organique et au moins un dispositif de refroidissement dudit
20 ensemble.

15. Dispositif selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'il** comprend, en outre, au moins un dispositif de compression dudit ensemble et/ou au moins un dispositif de coupe et/ou au moins un dispositif de collecte des plaques composites.

25 16. Dispositif selon l'une des revendications 14 ou 15, **caractérisé en ce que** les moyens permettant de rendre la nappe cohésive consistent en un dispositif d'aiguilletage ou de projection de jets d'eau sous pression, un dispositif chauffant ou un dispositif permettant l'apport d'une matière adhésive.

17. Dispositif selon l'une des revendications 14 à 16, **caractérisé en ce que** le dispositif de dépose de la nappe est un étaleur-nappeur.
30

18. Plaque composite, à base d'une matière organique thermoplastique et de renfort fibreux multiaxial, obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** le renfort est disposé selon des directions faisant avec la direction de mouvement des angles opposés variant entre 30 et 85°, de

WO 02/070806

19

PCT/FR02/00636

préférence 40 à 70°, notamment 45 ou 60°.

19. Utilisation de la plaque composite selon la revendication 18 pour former des pièces moulées présentant de fortes déformations.

20. Nappe unidirectionnelle à base fils co-mêlés constitués de filaments de
5 verre et de filaments de matière thermoplastique intimement mélangés rendue
cohésive par traitement selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisée en ce
qu'elle** comprend au moins 50 % de fils co-mêlés et qu'elle présente une
résistance en traction dans le sens transversal supérieure à 5 N/5 cm.

21. Nappe selon la revendication 20, **caractérisée en ce qu'elle** comprend
10 au moins 20 % en poids de verre et 80 à 100 % de fils co-mêlés.

WO 02/070806

1 / 3

PCT/FR02/00636

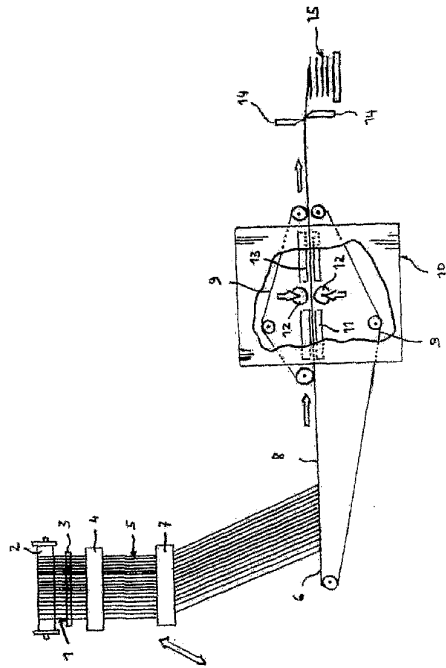


Fig. 1

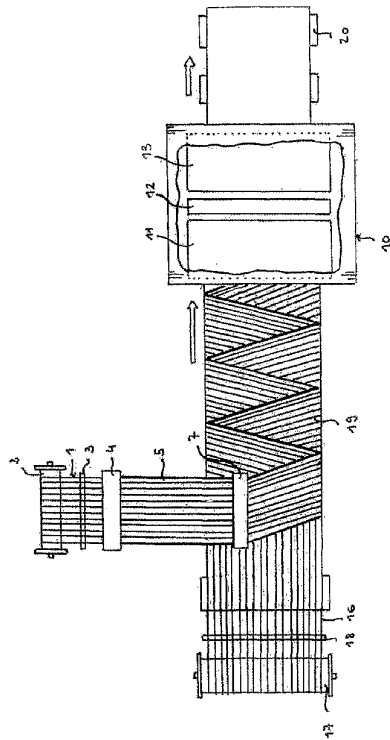


Fig. 2

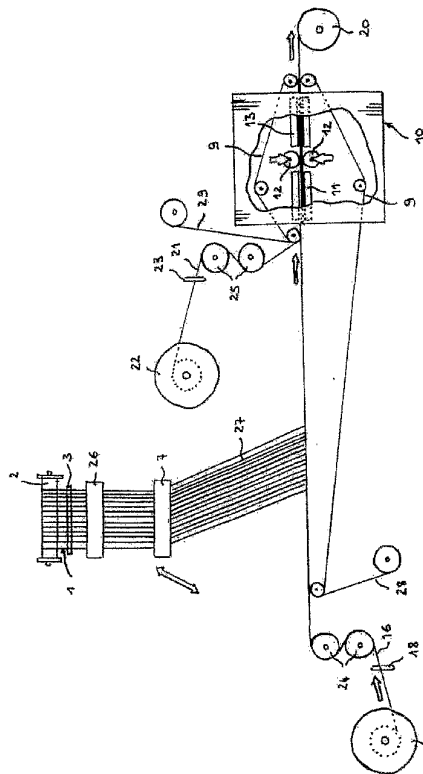


Fig. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 02/00636
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D04H3/04 B29C70/20 B29C70/22 D04H13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D04H B29C D01G B32B B29B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 31857 A (DEBALME JEAN PAUL ; LOUBINOUX DOMINIQUE (FR); VOIRON JACQUES (FR)); 23 July 1998 (1998-07-23) page 3, line 26 - page 5, line 1	20, 21
Y	---	1-19
Y	FR 2 761 380 A (EUROP PROPULSION) 2 October 1998 (1998-10-02) the whole document	1-19
A	US 5 662 761 A (MIDDELMAN ERIK ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) figure 1	1-21
A	FR 2 792 952 A (AUGUSTE CHOMARAT & CIE ETS) 3 November 2000 (2000-11-03) the whole document	1-21

	---/---	
☒ Further documents are listed in this continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 June 2002		Date of mailing of the international search report 04/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patentkenn 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-0940, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Barathe, R

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte of Application No
PCT/FR 02/00636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 48821 A (ALLIED SIGNAL INC) 24 August 2000 (2000-08-24) the whole document	1-21
A	WO 99 44810 A (BOECKEL HERMANN ; FEDL JUERGEN (DE); ELDRA KUNSTSTOFFTECHNIK GMBH () 10 September 1999 (1999-09-10) the whole document	1-21
A	US 3 994 762 A (WRZESIEN ANDREW PETER ET AL) 30 November 1976 (1976-11-30) figures	1-7
A	WO 97 26397 A (DEBALME JEAN PAUL ; LOUBINOUX DOMINIQUE (FR); VETROTEX FRANCE SA (F) 24 July 1997 (1997-07-24) cited in the application figures	1-21
P,A	WO 01 34892 A (REGAD ALAIN ; HALLART GERARD (FR); RHOVYL (FR)) 17 May 2001 (2001-05-17) the whole document	1
P,A	FR 2 797 892 A (VETROTEX FRANCE SA) 2 March 2001 (2001-03-02) the whole document	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1995)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/FR 02/00636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9831857	A	23-07-1998	FR 2758340 A1
			CA 2249627 A1
			EP 0888471 A1
			WO 9831857 A1
			NO 984275 A
			US 6294036 B1
FR 2761380	A	02-10-1998	FR 2761380 A1
			EP 0972102 A1
			WO 9844183 A1
			JP 2001516406 T
			NO 994717 A
US 5662761	A	02-09-1997	AU 677957 B2
			AU 4571293 A
			BR 9306766 A
			DE 69320197 D1
			DE 69320197 T2
			EP 0651696 A1
			JP 7508941 T
			AT 169265 T
			CN 1085156 A , B
			CN 1219469 A
			WO 9402306 A1
			ES 2121091 T3
			JP 2650071 B2
			MX 9304416 A1
			RU 2115556 C1
FR 2792952	A	03-11-2000	FR 2792952 A1
WO 0048821	A	24-08-2000	US 2002034624 A1
			AU 3597800 A
			BR 0008283 A
			CN 1347364 T
			CZ 20013007 A3
			EP 1161341 A1
			TR 200102400 T2
			WO 0048821 A1
			US 2002037391 A1
WO 9944810	A	10-09-1999	DE 19809264 A1
			WO 9944810 A1
			EP 1060069 A1
US 3994762	A	30-11-1976	GB 1447029 A
			CA 1028465 A1
			CA 1046750 A2
			DE 2337130 A1
			FR 2196966 A1
			GB 1447030 A
			JP 49062768 A
			US 3971669 A
WO 9726397	A	24-07-1997	FR 2743822 A1
			AT 199947 T
			AU 705872 B2
			AU 1447897 A

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/FR 02/00636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9726397 A		BR 9704627 A	21-09-1999
		CA 2215491 A1	24-07-1997
		CN 1181793 A , B	13-05-1998
		CZ 9702955 A3	17-12-1997
		DE 69704302 D1	26-04-2001
		DE 69704302 T2	22-11-2001
		DK 815307 T3	23-07-2001
		EP 0815307 A2	07-01-1998
		ES 2157059 T3	01-08-2001
		WO 9726397 A2	24-07-1997
		JP 11502274 T	23-02-1999
		NO 974311 A	11-11-1997
		NZ 326389 A	29-07-1999
		PL 322303 A1	19-01-1998
		RU 2178027 C2	10-01-2002
		SK 127597 A3	03-06-1998
		US 2001032696 A1	25-10-2001
WO 0134892 A	17-05-2001	FR 2801064 A1	18-05-2001
		AU 1287501 A	06-06-2001
		WO 0134892 A1	17-05-2001
FR 2797892 A	02-03-2001	FR 2797892 A1	02-03-2001
		AU 7015400 A	26-03-2001
		BR 0013496 A	14-05-2002
		WO 0116418 A1	08-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Dr. Internationale No PCT/FR 02/00636
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 D04H3/04 B29C70/20 B29C70/22 D04H13/00		
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) CIB 7 D04H B29C D01G B32B B29B		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités; avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 31857 A (DEBALME JEAN PAUL ; LOUBINOX DOMINIQUE (FR); VOIRON JACQUES (FR);) 23 juillet 1998 (1998-07-23) page 3, ligne 26 -page 5, ligne 1	20, 21
Y	---	1-19
Y	FR 2 761 380 A (EUROP PROPULSION) 2 octobre 1998 (1998-10-02) le document en entier	1-19
A	US 5 662 761 A (MIDDELMAN ERIK ET AL) 2 septembre 1997 (1997-09-02) figure 1	1-21
A	FR 2 792 952 A (AUGUSTE CHOMARAT & CIE ETS) 3 novembre 2000 (2000-11-03) le document en entier	1-21

	---/---	
☒ X	Voir la suite du cadre C pour le 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 (elle qu'indiquée) "C" 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 antérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la base constituant la base de l'invention "A" document particulièrement pertinent, l'inventeur revendiqué ne peut être considéré comme nouveau ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "P" document particulièrement pertinent, l'inventeur revendiqué ne peut être considéré 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 "S" 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
24 juin 2002		04/07/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2560 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Barathe, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Dem internationale No PCT/FR 02/00636
C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 48821 A (ALLIED SIGNAL INC) 24 août 2000 (2000-08-24) le document en entier	1-21
A	WO 99 44810 A (BOECKEL HERMANN ; FEDL JUERGEN (DE); ELDRA KUNSTSTOFFTECHNIK GMBH () 10 septembre 1999 (1999-09-10) le document en entier	1-21
A	US 3 994 762 A (WRZESIEN ANDREW PETER ET AL) 30 novembre 1976 (1976-11-30) figures	1-7
A	WO 97 26397 A (DEBALME JEAN PAUL ; LOUBINOUX DOMINIQUE (FR); VETROTEX FRANCE SA (F) 24 juillet 1997 (1997-07-24) cité dans la demande figures	1-21
P,A	WO 01 34892 A (REGAD ALAIN ; HALLART GERARD (FR); RHOVYL (FR)) 17 mai 2001 (2001-05-17) le document en entier	1
P,A	FR 2 797 892 A (VETROTEX FRANCE SA) 2 mars 2001 (2001-03-02) le document en entier	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				Derni Internationale No PCT/FR 02/00636	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO 9831857	A	23-07-1998	FR 2758340 A1	17-07-1998	
			CA 2249627 A1	23-07-1998	
			EP 0888471 A1	07-01-1999	
			WO 9831857 A1	23-07-1998	
			NO 984275 A	05-11-1998	
			US 6294036 B1	25-09-2001	
FR 2761380	A	02-10-1998	FR 2761380 A1	02-10-1998	
			EP 0972102 A1	19-01-2000	
			WO 9844183 A1	08-10-1998	
			JP 2001516406 T	25-09-2001	
			NO 994717 A	29-11-1999	
US 5662761	A	02-09-1997	AU 677957 B2	15-05-1997	
			AU 4571293 A	14-02-1994	
			BR 9306766 A	08-12-1998	
			DE 69320197 D1	10-09-1998	
			DE 69320197 T2	11-02-1999	
			EP 0651696 A1	10-05-1995	
			JP 7508941 T	05-10-1995	
			AT 169265 T	15-08-1998	
			CN 1085156 A , B	13-04-1994	
			CN 1219469 A	16-06-1999	
			WO 9402306 A1	03-02-1994	
			ES 2121091 T3	16-11-1998	
			JP 2650071 B2	03-09-1997	
			MX 9304416 A1	31-03-1994	
			RU 2115556 C1	20-07-1998	
FR 2792952	A	03-11-2000	FR 2792952 A1	03-11-2000	
WO 0048821	A	24-08-2000	US 2002034624 A1	21-03-2002	
			AU 3597800 A	04-09-2000	
			BR 0008283 A	28-05-2002	
			CN 1347364 T	01-05-2002	
			CZ 20013007 A3	13-02-2002	
			EP 1161341 A1	12-12-2001	
			TR 200102400 T2	21-01-2002	
			WO 0048821 A1	24-08-2000	
			US 2002037391 A1	28-03-2002	
WO 9944810	A	10-09-1999	DE 19809264 A1	30-09-1999	
			WO 9944810 A1	10-09-1999	
			EP 1060069 A1	20-12-2000	
US 3994762	A	30-11-1976	GB 1447029 A	25-08-1976	
			CA 1028465 A1	28-03-1978	
			CA 1046750 A2	23-01-1979	
			DE 2337130 A1	31-01-1974	
			FR 2196966 A1	22-03-1974	
			GB 1447030 A	25-08-1976	
			JP 49062768 A	18-06-1974	
			US 3971669 A	27-07-1976	
WO 9726397	A	24-07-1997	FR 2743822 A1	25-07-1997	
			AT 199947 T	15-04-2001	
			AU 705872 B2	03-06-1999	
			AU 1447897 A	11-08-1997	

Formulaire PCT/ISA/210 (nouveaux familles de brevets) (juillet 1999)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Derr Internationale No
 PCT/FR 02/00636

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9726397 A		BR 9704627 A	21-09-1999
		CA 2215491 A1	24-07-1997
		CN 1181793 A ,B	13-05-1998
		CZ 9702955 A3	17-12-1997
		DE 69704302 D1	26-04-2001
		DE 69704302 T2	22-11-2001
		DK 815307 T3	23-07-2001
		EP 0815307 A2	07-01-1998
		ES 2157059 T3	01-08-2001
		WO 9726397 A2	24-07-1997
		JP 11502274 T	23-02-1999
		NO 974311 A	11-11-1997
		NZ 326389 A	29-07-1999
		PL 322303 A1	19-01-1998
		RU 2178027 C2	10-01-2002
		SK 127597 A3	03-06-1998
		US 2001032696 A1	25-10-2001
WO 0134892 A	17-05-2001	FR 2801064 A1	18-05-2001
		AU 1287501 A	06-06-2001
		WO 0134892 A1	17-05-2001
FR 2797892 A	02-03-2001	FR 2797892 A1	02-03-2001
		AU 7015400 A	26-03-2001
		BR 0013496 A	14-05-2002
		WO 0116418 A1	08-03-2001

Formulaire PCT/ISA210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルビノー, ドミニク

フランス国, エフー 7 3 2 9 0 ラ モト セルボレ, リュ ドゥ フォンビエーユ, 1 3 7,
ル クロ デ ムーラン

Fターム(参考) 4L047 AA05 AA14 AB03 BA03 BA04 BA09 BA13 BB02 BD02 CA03
CB01 CC08 EA10 EA14 EA19 EA22