(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월26일
(11) 등록번호 10-2170064
(24) 등록일자 2020년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08J 5/10* (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08J 5/10* (2013.01)
*C08J 5/042* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7037896
(22) 출원일자(국제) 2018년06월21일
심사청구일자 2019년12월20일
(85) 번역문제출일자 2019년12월20일
(65) 공개번호 10-2020-0003932
(43) 공개일자 2020년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/066561
(87) 국제공개번호 WO 2018/234436
국제공개일자 2018년12월27일
(30) 우선권주장
1755702 2017년06월22일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160146812 A*
WO2017017388 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**아르끄마 프랑스**
프랑스 에프-92700 꼴롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
**호호슈테터 질**
프랑스 94240 라이 레 로즈 뤼 데 릴라 4
**카페로 마띠유**
프랑스 27300 베르네 뤼 뒤 노이에 6
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **열가소성 중합체로 함침된 섬유 재료**

## (57) 요 약

본 발명은 연속-섬유 섬유 재료 및 적어도 하나의 열가소성 중합체 매트릭스를 포함하는 함침된 섬유 재료로서, 상기 적어도 하나의 열가소성 중합체가 유리 전이 온도가 Tg ≥ 80℃, 특히 Tg ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 인 비반응성 비정질 중합체, 또는 융점 Tm ≥ 150℃ 인 비반응성 반결정성 중합체이고, 부피당 섬유 수준이 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 70%, 특히 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 80%, 특히 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 90%, 보다 구체적으로는 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 95% 으로 일정하고, 상기 함침된 섬유 재료의 섬유 수준은 상기 섬유 재료의 양면에 걸쳐 45 내지 65 부피%, 바람직하게는 50 내지 60 부피%, 특히 54 내지 60 부피% 로 포함되고, 상기 함침된 섬유 재료의 다공성 수준은 10% 미만, 특히 5% 미만, 특히 2% 미만인 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

(52) CPC특허분류
***C08J 5/043*** (2013.01)
***C08K 3/04*** (2013.01)
*C08J 2371/02* (2013.01)
*C08J 2377/00* (2013.01)
*C08J 2377/04* (2013.01)
*C08J 2379/08* (2013.01)
*C08J 2381/04* (2013.01)
*C08J 2400/12* (2013.01)
(72) 발명자
**위즈 드니**
프랑스 27120 퐁뗀 수 주이 뤼 뒤 로제 12
**땅귀 프랑수아**
프랑스 78200 망뜨-라-졸리 뤼 모리스 브라운슈타인 27
**사바르 띠보**
프랑스 64230 소바뇽 슈맹 뒤 발라뜨 6
**바보 아르뛰 피에르**
프랑스 64000 뽀 뤼 루이즈 미셸 18
**가이아르 파뜨리스**
프랑스 64370 아게또뱅 슈맹 라루야 1480

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

연속 섬유의 섬유 재료 및 적어도 하나의 열가소성 중합체 매트릭스를 포함하는 함침된 섬유 재료로서, 적어도 하나의 열가소성 중합체가 유리 전이 온도가 Tg ≥ 80℃ 인 비반응성 비결정성 중합체, 또는 용융 온도가 Tf ≥ 150℃ 인 비반응성 반결정성 중합체이고, 여기서 Tg 및 Tf 는 각각 표준 11357-2:2013 및 11357-3:2013 에 따른 시차 주사 열량계 (DSC) 에 의해 결정되고, 부피에 의한 섬유 함량이 웹 또는 리본의 부피의 적어도 70% 로 일정하고, 상기 함침된 섬유 재료 중의 섬유 함량은 상기 함침된 섬유 재료의 양쪽 면에 대해 45 내지 65 부피% 이고, 상기 함침된 섬유 재료 중의 다공성 비율은 10% 미만이고,

상기 함침된 섬유 재료에는 비반응성 액정 중합체 (LCP) 가 없고,

상기 열가소성 중합체의 수평균 분자량 (Mn) 은 함침 동안 50% 미만으로 변화하고,

상기 함침된 섬유 재료는 단층이고, 함침은 적어도 1 회의 팽창으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 재료가 유연성이 없는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 탄소 섬유용 상기 섬유 재료 중의 섬유의 수가 30K 이상이거나, 또는 유리 섬유에 대한 중량이 1200 Tex 이상인 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 열가소성 중합체가 폴리아릴 에테르 케톤 (PAEK), 폴리에테르 에테르 케톤 (PEEK), 폴리아릴 에테르 케톤 케톤 (PAEKK), 폴리에테르 케톤 케톤 (PEKK), 방향족 폴리에테르 이미드 (PEI), 폴리아릴 술폰, 폴리페닐렌 술폰 (PPSU), 폴리아릴술피드, 폴리페닐렌 술피드 (PPS), 폴리아미드 (PA), 우레아 단위로 임의 개질되는 반-방향족 폴리아미드 (폴리프탈아미드), 폴리에테르 블록 아미드 (PEBA), 폴리아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리락트산 (PLA), 폴리비닐 알콜 (PVA), 플루오르화 중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE), 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 열가소성 중합체가 폴리아미드, PEKK, PEI 및 PEKK 와 PEI 의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 폴리아미드가 지방족 폴리아미드, 지환족 폴리아미드 및 반-방향족 폴리아미드 (폴리프탈아미드) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 지방족 폴리아미드가 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 66 (PA-66), 폴리아미드 46 (PA-46), 폴리아미드 610 (PA-610), 폴리아미드 612 (PA-612), 폴리아미드 1010 (PA-1010), 폴리아미드 1012 (PA-1012), 폴리아미드 11/1010, 폴리아미드 12/1010, 또는 이의 혼합물 또는 이의 코폴리아미드, 및 블록 공중합체로부터 선택되고, 상기 반-방향족 폴리아미드가 MXD6 및 MXD10 으로부터 선택되는 우레아 단위로 임의로 개질된, 반-방향족 폴리아미드 또는 화학식 A/XT 의 반-방향족 폴리아미드로부터 선택되는 화학식 X/YAr 의 반-방향족 폴리아미드 [식 중, A 는 아미노산으로부터 수득된 단위, 락탐으로부터 수득된 단위 및 화학식 (Ca 디아민)·(Cb 이산) 에 상응하는 단위 (a 는 디아민의 탄소 원

자의 수를 나타내고 b 는 이산의 탄소 원자의 수를 나타내고, a 및 b 는 각각 4 내지 36 이며, 단위 (Ca 디아민) 은 지방족 디아민, 선형 또는 분지형, 지환족 디아민 및 알킬방향족 디아민으로부터 선택되고, 단위 (Cb 이산) 은 지방족, 선형 또는 분지형 이산, 지환족 이산 및 방향족 이산으로부터 선택됨) 으로부터 선택되고;

X.T 는 Cx 디아민과 테레프탈산의 중축합으로부터 수득되는 단위를 나타내고, 이때 x 는 Cx 디아민의 탄소 원자의 수를 나타내고, x 는 6 내지 36 이고,

T 는 테레프탈산에 상응하고, MXD 는 m-자일릴렌 디아민에 상응함] 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 섬유 재료가 탄소, 유리, 규소 카바이드, 현무암, 실리카, 천연 섬유, 또는 아마 또는 대마, 리그닌, 대나무, 사이잘, 실크, 또는 셀룰로스, 또는 비스코스로부터 선택되는 연속 섬유, 또는 상기 중합체 또는 상기 중합체 혼합물 (비결정성인 경우) 의 Tg 보다 높거나 상기 중합체 또는 상기 중합체 혼합물 (반결정성인 경우) 의 Tf 보다 높은 유리 전이 온도 Tg 를 갖는 비결정성 열가소성 섬유, 또는 상기 중합체 또는 상기 중합체 혼합물 (비결정성인 경우) 의 Tg 보다 높거나 상기 중합체 또는 상기 중합체 혼합물 (반결정성인 경우) 의 Tf 보다 높은 용융 온도 Tf 를 갖는 반결정성 열가소성 섬유, 또는 둘 이상의 상기 섬유의 혼합물, 또는 탄소 섬유, 유리 또는 규소 카바이드의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 중합체가 탄소 나노충전제, 그래핀, 탄소 나노튜브, 탄소 나노피브릴, 카본 블랙, 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 로봇에 의한 상기 리본의 자동화 적용에 의한 3-차원 복합 부품의 제조에 적합한 보정된 리본을 제조하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 섬유 재료를 적어도 하나 포함하는 리본.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 단일 단방향 리본 또는 복수의 평행한 단방향 리본으로 제작되는 것을 특징으로 하는, 리본.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서, 슬릿팅 (slitting) 이 필요 없는 3-차원 제작품의 제조에서 로봇 적용에 적합한 폭 (l) 및 두께 (ep) 를 가지고, 폭 (l) 은 적어도 5 mm 내지 400 mm 이하, 또는 5 내지 50 mm, 또는 5 내지 15 mm 인 것을 특징으로 하는, 리본.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서, 열가소성 중합체가 지방족 폴리아미드 PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1012, PA 11/1010 또는 PA 12/1010 또는 반-방향족 폴리아미드 또는 PA MXD6 및 PA MXD10 으로부터 선택되거나, 또는 PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T 및 PA BACT/10T/6T, PVDF, PEEK, PEKK 및 PEI 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 폴리아미드인 것을 특징으로 하는, 리본.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 열가소성 중합체가 지방족 폴리아미드 또는 PA 6, PA 11, PA 12, PA 11/1010 또는 PA 12/1010, 또는 PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T 및 PA BACT/10T 로부터 선택되는 반-방향족 폴리아미드로부터 선택되는 폴리아미드이고,

T 는 테레프탈산에 상응하고, MXD 는 m-자일릴렌 디아민에 상응하고, MPMD 는 메틸펜타메틸렌 디아민에 상응하고, BAC 는 비스(아미노메틸)시클로헥산에 상응하는 것을 특징으로 하는, 리본.

**청구항 16**

제 11 항에 있어서, 3-차원 복합 부품의 제조에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 리본.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 상기 복합 부품의 상기 제조가 수송, 석유, 가스, 가스 저장, 항공, 선박, 철도, 풍력 에너지, 수력 터빈, 에너지 저장 장치, 솔라 패널, 열 보호 패널, 스포츠, 레저, 건강, 의료, 또는 전자 제품 분야에 관한 것을 특징으로 하는, 리본.

**청구항 18**

제 11 항에 따른 함침된 섬유 재료의 적어도 하나의 단방향 리본의 사용으로부터 산출되는 것을 특징으로 하는 3-차원 복합 부품.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 열가소성 중합체로 함침된 섬유 재료, 특히 단일층 재료에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명은 열가소성 중합체로 함침된, 섬유 재료, 특히 단일층 재료에 관한 것으로, 특히 30K 이상, 특히 50K 이상의 탄소 섬유에 대한 섬유 수이며, 섬유유리의 평량 (grammage) 은 1200 Tex 초과이고, 부피에 의한 섬유 수준이 특히 일정하고, 특히 부피에 의한 섬유 수준은 일정하고 스트립 또는 리본 부피의 적어도 70% 이다.

[0003] 본 명세서에서, "섬유 재료" 는 보강 섬유의 집합체 (assembly) 를 의미하는 것으로 이해된다. 형성 전, 이것은 로빙의 형태를 갖는다. 형성 후, 이것은 스트립 (또는 테이프), 리본 또는 층의 형태를 갖는다. 보강 섬유가 연속되는 경우, 그 집합체는 단방향 직조물 또는 비(非)직조물 (NCF) 을 만든다. 섬유가 짧은 경우, 그 집합체는 펠트 또는 섬유 매트를 만든다.

[0004] 이러한 함침된 섬유 재료는 특히, 3-차원 구조를 가지며 양호한 기계적 및 열적 특성을 갖는 기계 부품의 제조를 위한 경량 복합 재료의 함침을 위해 의도된다. 섬유가 탄소로 제조되거나 또는 수지에 적합한 첨가제가 충전되는 경우, 이들 섬유 재료는 정전하를 소실시킬 수 있다. 내화성이 아닌 수지에 내화성 수지 또는 내화성 첨가제를 사용하면 함침된 섬유 재료가 내화성이 된다. 따라서 이들은 특히 기계, 항공, 선박, 자동차, 오일 및 가스, 특히 연한, 가스 저장, 에너지, 건강 및 의료, 스포츠 및 레저, 전자 제품 분야의 부품 생산과 호환되는 특성을 가지고 있다.

[0005] 이러한 함침된 섬유 재료는 복합 재료로도 불린다. 이들은 강화 섬유로 구성된 섬유 재료 및 섬유를 함침시키는 중합체로 형성된 매트릭스를 포함한다. 상기 재료의 첫 번째 역할은 보강 섬유를 컴팩트한 형상으로 유지하고 최종 제품에 원하는 형상을 제공하는 것이다. 이 매트릭스는 또한 섬유 사이의 로드를 이동시키므로 복합재의 기계적 강도를 개선한다. 이러한 매트릭스는 또한 마모 및 공격적인 환경에 대하여 보강 섬유를 보호하는 역할을 하여 표면 외관을 제어하고 섬유 사이에 가능한 로드를 분산시킨다. 이 매트릭스의 역할은 복합 재료의 장기간 저항성, 특히 피로 및 흐름과 관련하여 중요하다.

### *배 경 기 술*

[0006] 함침된 섬유질 재료로부터 제조된 양호한 품질의 3-차원 복합 부품은 일반적으로 강화 섬유를 열가소성 중합체

로 함침시키는 방법, 및 산출되는 함침된 섬유 재료의 숙달에 따른다.

[0007] 본 명세서에서, 용어 "스트립 (strip)" 은 폭이 400 mm 이상인 섬유 재료의 스트립을 나타내는 데 사용된다. "리본" 이라는 용어는 보정된 폭이 400 mm 이하인 리본을 나타내는 데 사용된다.

[0008] "로빙 (roving)" 이라는 용어는 또한 섬유 재료를 나타내는데 사용된다.

[0009] 지금까지, 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체로의 함침에 의해 강화된 섬유 재료의 스트립은 특히 중합체의 성질, 목적하는 최종 복합 재료의 유형 및 그의 적용 분야에 의존하는 몇몇 방법에 따라 제조되었고, 이들 방법 중 일부는 함침 단계, 이어서 함침된 섬유 재료의 핫 캘린더링 단계 또는 건조 단계 후에 이루어지며, 이어서 열가소성 중합체의 용융 단계가 이어질 수 있다.

[0010] 따라서, 그 자리에서 중합하는, 습식 경로로 또는 액체 또는 매우 낮은 점도의 전구체에 의해, 함침 기술은 예를 들어 특허 WO 2012/066241A2 에 기재된 바와 같이 에폭시 수지와 같은 열경화성 중합체에 의해 강화 섬유를 함침시키는 데 종종 사용된다. 이들 기술은 일반적으로 이들이 액체 전구체를 거의 갖지 않기 때문에 열가소성 중합체로 함침시키는 데 직접 적용할 수 없다.

[0011] 용융된 중합체의 크로스헤드 압출에 의한 함침 방법은 저점도 열가소성 중합체의 사용에만 적합하다. 열가소성 중합체, 특히 유리 전이 온도가 높은 열가소성 중합체는 용융 상태 점도가 너무 높아 섬유의 만족스러운 함침 및 우수한 품질의 반제품 또는 완제품을 허용할 수 없다.

[0012] 출원 US 2014/0005331A1 은 중합체 수지로 함침된 섬유의 제조 방법을 기술하며, 여기서 생성된 스트립은 비대칭이며, 이는 중합체-풍부 표면 및 반대의 섬유-풍부 표면을 갖는다는 것을 의미한다.

[0013] 상기 방법은 표면들 중 하나에 주된 함침만을 허용하는 장치를 이용해 용융 경로에 의해 수행된다.

[0014] 또다른 공지된 함침 방법은 수성 중합체 분말 분산액 또는 수성 중합체 입자 분산액 또는 수성 중합체 에멀젼 또는 현탁액 중의 섬유의 연속적인 통과이다. 예로서 문헌 EP0,324,680 을 참조한다. 이 방법에서, 마이크로미터 크기 (약 20 ㎛) 분말의 분산액이 사용된다. 수용액에 침지 후, 섬유는 중합체 분말로 함침된다. 이어서, 방법은 침지 동안 흡수된 물을 증발시키기 위해 함침된 섬유를 제 1 오븐을 통해 보내는 것으로 이루어지는 건조 단계를 수반한다. 함침되고 건조된 섬유를 제 2 고온 가열 구역을 통해 보내는 것으로 이루어지는 열 처리 단계는, 이어서 중합체가 섬유를 접착, 확산 및 피복시키기 위해 중합체를 용융시키기 위해 필요하다.

[0015] 이 방법의 주된 단점은 표면에서만 발생하는 코팅으로, 때때로 불완전한 증착물의 불균일성이다. 또한, 사용되는 분말의 입자 크기의 범위는 일반적으로 미세하며 (전형적으로 20 ㎛ 부피에 의한 D50), 이는 또한 리본 또는 함침된 층의 최종 비용을 증가시킨다.

[0016] 또한, 이 방법에서 건조 단계는 물의 증발 때문에 함침된 섬유에 공극을 유도한다. 또한, 산출된 재료는 중합체로 피복된 섬유 재료이고 따라서 다층 재료이다.

[0017] Atochem 과 프랑스 정부가 공동으로 출원한 문헌 EP 0,406,067 및 또한 문헌 EP 0,201,367 은 중합체 분말의 유동층 상에서의 함침 기술을 기재하고 있다. 섬유는 EP 0,406,067 과 관련하여 폐쇄된 유동화 탱크로 들어가고, 이들은 홈이있는 롤러 또는 실린더에 의해 서로 분리될 수 있고, 여기는 롤러 또는 실린더와의 접촉 시 마찰에 의해 섬유가 정전기적으로 충전되는 곳이다. 이러한 정전하로, 중합체 분말이 섬유의 표면에 결합될 수 있어 섬유를 함침시킬 수 있게 한다.

[0018] 상기에서와 같이, 산출된 재료는 따라서 중합체로 피복된 섬유 재료이고 따라서 다층 재료이다.

[0019] 국제 출원 WO 2016/062896 은 로빙을 분쇄하고 스프레이 건 또는 노즐의 팁과 로빙 사이에 전위차를 인가함으로써 무전하 정전기 방법에 의한 로빙의 분말화를 기재하고 있다.

[0020] 문헌 WO 2008/135663 은 제 3 변형에서 함침된 섬유 리본의 제조를 기재하고 있다. 이 문헌에서, 섬유의 리본은 제지 수단에 의해 함께 고정된 섬유로 형성된 리본의 형태로 함침 단계 이전에 이미 사전형성된다. 이렇게 형성된 리본에 정전기가 충전되고 이후 압축 공기에서 현탁된 미세 중합체 입자의 유동층을 함유하는 동봉물 내에 플런지 (plunge) 되어 중합체 코팅층으로 리본을 코팅한다. 이러한 문헌은 하나 이상의 섬유 로빙의 동시 함침 또는 리본 형태로의 함침된 로빙의 연속적인 성형을 허용하지 않는다.

[0021] 국제 출원 WO 2015/121583 은 유동층 내 상기 재료의 함침에 의해 함침된 섬유 재료의 제조 방법 및 상기 로빙

의 성형 또는 상기 재료의 상기 평행한 로빙의 형성을 허용하는 상기 로빙의 핫 캘린더링을 기술하고 있다.

[0022] 핫 캘린더링은 함침 장치로부터 하류에서 행해지고 중합체의 분포 및 섬유의 함침을 균질화시키는 역할을 하지만, 균질하게 함침된 리본의 생성을 허용하지는 않는다. 산출된 다공성은 정량화되지 않는다.

[0023] 문헌 EP 0,335,186 은 전자기 복사에 대한 외장에 대한 성형체의 제조에 사용되는, 함침된 금속 섬유를 포함하는 복합재를 압축하기 위해 캘린더 또는 프레스를 사용하는 것의 가능성을 기재하고 있다. 이것은 열 전도 지지부 및 적어도 하나의 가열 시스템에 의한 함침 후 가열에 의해 하나 이상의 단방향 평행 리본의 형태로, 섬유의 하나 이상의 로빙을 함침시키고 연속적으로 성형한다는 사실은 설명하지 않는다.

[0024] 함침된 섬유 재료 리본의 품질 및 그에 따른 최종 복합 재료의 품질은 섬유의 균질성 및 함침 및 그에 따른 함침된 섬유 재료의 다공성의 제어 및 재현 및 이의 단일 층 외양 뿐만 아니라, 최종 리본의 크기 및 더욱 구체적으로는 폭 및 두께에 따라 다르다. 이들 치수 파라미터의 균일성 및 제어는 실제로 (리본으로부터) 생성된 복합 재료의 기계적 강도를 향상시킨다.

[0025] 따라서, 섬유 재료를 함침시키고 보정된 리본의 형태로 이러한 함침된 섬유 재료를 성형하기 위한 현재의 기술은 몇 가지 결점을 갖는다. 예를 들어, 다이 및 다이 출구에서 열가소성 중합체의 용융된 혼합물을 재료의 코어까지 균일하게 가열하는 것은 어려우며, 이는 함침의 품질을 변경시킨다. 또한, 섬유와 함침 다이 근처의 용융된 중합체 혼합물 사이의 기존 온도 차이는 또한 함침 품질 및 균질성을 변경시킨다. 또한, 이러한 용융 경로의 함침 방식은 열가소성 수지의 높은 점도로 인해 특히 이들이 높은 유리 전이 온도를 갖는 경우, 고성능 복합 재료를 수득하는데 필요한 높은 섬유 수준 또는 높은 생산 속도를 산출하지 않는다.

[0026] 보정된 리본을 생성하기 위해 층을 슬릿팅 (slitting) 하고 이 리본을 트리밍하면 추가 생산 비용이 발생한다.
또한, 슬릿팅은 로봇의 작용에 사용되는 함침된 섬유 재료의 리본을 오염시키는 먼지라는 중대한 문제를 야기하며, 로봇의 오작동 및/또는 복합재 상의 결함을 초래할 수 있다. 이것은 로봇 수리 비용, 생산 중단 및 비준수 제품 폐기가 발생할 수 있다. 마지막으로, 슬릿팅 단계 동안, 무시할 수 없는 양의 섬유가 손상되어, 함침된 섬유 재료의 리본의 특성 손실, 특히 기계적 강도 및 전도성의 감소를 초래한다.

[0027] 슬릿팅에 의해 야기되는 리본에 대한 추가 비용 및 손상 이외에, 특히 400 ㎜ 보다 넓은 슬릿팅 층의 또 다른 단점은 생성된 리본의 최대 길이이다. 실제로, 이러한 넓은 층의 길이는, 특히 스플릿팅 (splitting) 방법과 호환되어야 하는 결과 층의 최종 중량으로 인해, 선형에서 1000 내지 1200 m 를 초과하는 경우가 거의 없다.
따라서 보정된 리본을 적용하여 많은 복합 부품을 구현할 경우, 특히 대형 부품의 경우 1000 m 스풀이 너무 짧아서 부품을 생산하는 동안 로봇을 다시 공급하지 않아도 되므로 추가 비용이 발생한다. 슬릿 리본의 치수를 증가시키기 위해, 여러 스풀을 접합할 수 있으며; 이 방법은 두 개의 리본을 겹쳐서 고온 용접하여 최종 리본에 과도한 두께를 만들어 적용 동안 최종 부품에 임의의 두께로 무작위로 배치된 결함을 나타낸다.

[0028] 또한, 전술한 다양한 방법으로, 로빙의 균일한 함침 및 따라서 단일 층 섬유 재료를 생성할 수 없으며, 이는 상기 열거된 적용에 유해하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0029] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술로부터의 적어도 하나의 단점을 해결하고 특히 섬유 재료, 특히 단일층 섬유질 재료를 제조하는 것이다. 특히, 본 발명은 함침된 섬유 재료, 특히 단일층 섬유 재료, 및 특히 탄소 섬유에 대한 섬유 수가 30K 이상, 특히 50K 이상이거나, 또는 섬유유리의 평량 (grammage) 이 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상이며, 부피에 의한 섬유 수준이 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 70% 로 특히 일정하고, 섬유의 함침이 균질한 경우, 상기 재료는 제어된 치수를 가지며, 감소되고, 제어되고, 재현가능한 다공성을 가지며 또한 최종 복합 부품의 성능이 의존하는 상기 섬유 재료의 섬유의 균일한 분포를 갖는 것을 제안하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0030] 상기 목적을 위해, 본 발명의 과제는 연속-섬유 섬유 재료 및 적어도 하나의 열가소성 중합체 매트릭스를 포함하는 함침된 섬유 재료로서, 상기 적어도 하나의 열가소성 중합체가 유리 전이 온도가 Tg ≥ 80℃, 특히 Tg ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 인 비반응성 비정질 중합체, 또는 융점이 Tm ≥ 150℃ 인 비반응성 반결정성 중합체이고, 부피당 섬유 수준이 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 70%, 특히 스트립 또는 리본의 부피의

적어도 80%, 특히 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 90%, 보다 구체적으로는 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 95% 로 일정하고, 상기 함침된 섬유 재료 중의 섬유 수준은 상기 섬유 재료의 양 표면에 대해 45 내지 65 부피%, 바람직하게는 50 내지 60 부피%, 특히 54 내지 60 부피% 로 포함되고, 상기 함침된 섬유 재료 중의 다공성 수준은 10% 미만, 특히 5% 미만, 특히 2% 미만인 것을 특징으로 하는, 함침된 섬유 재료이다.

[0031] 유리하게는, 상기 함침된 섬유 재료는 유연성이 없다.

[0032] 본 발명의 방법에서의 함침이 코어에 수행되기 때문에, 함침이 부분적으로 이루어지는 함침된 섬유 재료와 대조적으로 함침된 섬유 재료를 유연성이 없게 만들고, 이는 유연한 섬유질 재료를 초래한다.

[0033] 유리하게는, 상기 함침된 섬유 재료는 액정 중합체 (LCP) 를 갖지 않는다.

[0034] LCP 는 국제 출원 WO 2017/017388 에 기재된 바와 같다.

[0035] LCP 는 특히 4-히드록시벤조산 또는 히드록시나프텐산 (6-히드록시-2-나프토산), 2 개의 선행 히드록시 산을 기재로 하는 코폴리에스테르 또는 유사한 구조의 방향족 코폴리에스테르-아미드의 중축합에 의해 수득된 방향족 폴리에스테르로부터 선택된다. Vectran® 은 LCP 방향족 코폴리에스테르의 공지된 예로서 제공될 수 있다.

바람직하게는, 상기 히드록시벤조산 및 히드록시나프텐산계 방향족 코폴리에스테르는 히드록시벤조산 (히드록시벤조에이트) 수준이 약 70 내지 75 중량%, 및 25 내지 30 중량% 의 히드록시나프텐산 (히드록시나프테네이트) 을 갖는다.

[0036] 유리하게는, 상기 섬유 재료의 섬유 수는 30K 이상, 바람직하게는 50K 이상의 탄소 섬유에 대한 것이다.

[0037] 유리하게는, 섬유유리의 평량은 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상이다.

[0038] Tex 는 중량이 1 g 인 기본 실 1000 m 를 의미한다.

[0039] 유리하게는, 섬유의 분포는 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 95% 에서 균질하다.

[0040] 섬유 수준은 대표적인 원소 부피 (REV) 에서 국소적으로 부피로 측정된다.

[0041] "일정한" 이라는 용어는 부피에 의한 섬유 수준이 대략 1% 인 측정 불확실성까지 일정하다는 것을 나타낸다.

[0042] "균질한" 이라는 용어는 함침이 균일하고 함침된 섬유 재료의 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 95% 에서, 함침되지 않은 섬유를 의미하는 건조 섬유가 없음을 의미한다.

[0043] 유리하게는, 상기 함침된 섬유 재료는 단일층 재료이다.

[0044] 용어 "단일층" 은 섬유 재료가 함침될 때, 상기 섬유 재료와 중합체가 서로 분리될 수 없고 단일 섬유 및 중합체-기반 층으로 구성된 재료를 형성함을 의미하는 것으로, 함침이 특히 균질하게 수행되고 코어, 특히 함침 동안 적어도 하나의 스프레딩을 갖기 때문이다.

[0045] **중합체 매트릭스**

[0046] 열가소성, 또는 열경화성 중합체는 일반적으로 실온에서 고체이며, 반결정성 또는 비결정성일 수 있으며, 특히 비결정성인 경우 유리 전이 온도 (Tg) 를 지난 후 온도 증가 동안 연화되고, 보다 높은 온도에서 유동하거나, 반결정성인 경우 융점 (Tm) 을 지날 때 명백한 용융을 나타낼 수 있고, 결정화 온도 (반결정성 중합체의 경우) 미만 및 유리 전이 온도 (비결정성 중합체의 경우) 미만으로 온도가 감소하는 동안 다시 고체가 되는 물질을 의미하는 것으로 이해된다.

[0047] Tg 및 Tm 은 각각 표준 11357-2:2013 및 11357-3:2013 에 따라 시차 열량 분석 (DSC) 으로 측정된다.

[0048] 중합체 매트릭스는 유리 전이 온도 Tg 가 80℃ 이상, 특히 100℃ 이상, 특히 120℃ 이상, 특히 140℃ 이상인 비반응성 비결정성 중합체이거나, 또는 융점 Tm 이 150℃ 초과인 비반응성 반결정성 중합체이다.

[0049] 표현 "비반응성 조성물" 은, 분자량이 더 이상 유의하게 변하지 않는 것, 즉 이의 수-평균 분자량 (Mn) 은 이것이 사용될 때 50% 미만으로 바뀌고 이에 따라 열가소성 매트릭스의 최종 폴리아미드 중합체에 상응하는 것을 의미한다.

[0050] 섬유 재료를 위한 함침 매트릭스를 구성하는 중합체와 관련하여, 이는 유리하게는 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체의 혼합물이다. 이 중합체 또는 열가소성 중합체의 혼합물은 탱크와 같은 장치, 특히 유동층 또는 수성 분산액에서 사용하기 위해 분말 형태로 분쇄될 수 있다.

[0051] 탱크 형태, 특히 유동층 형태의 장치는 개방형 또는 밀폐형일 수 있다.

[0052] 임의로는, 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체 혼합물은 바람직하게는 탄소 나노충전제, 특히 그래핀 및/또는 탄소 나노튜브 및/또는 탄소 나노피브릴로부터 선택되는, 탄소-기반 충전제, 특히 카본 블랙 또는 탄소 나노충전제, 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함한다. 이러한 충전재들은 전기 및 열을 전도할 수 있게 하고, 결과적으로 가열시에 중합체 매트릭스의 용융을 좀더 쉽게 할 수 있게 한다.

[0053] 임의로는, 상기 열가소성 중합체는, 특히 촉매, 산화 방지제, 열 안정제, UV 안정제, 광 안정제, 윤활제, 충전제, 가소제, 난연제, 조핵제, 착색제, 전기 전도체, 열 전도체 또는 이들의 혼합물에서 선택되는, 적어도 하나의 첨가제를 포함한다.

[0054] 유리하게는, 상기 첨가제는 난연제, 전기 전도체 및 열 전도체로부터 선택된다.

[0055] 또 다른 변형에 따르면, 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체의 혼합물은 액정 중합체 또는 시클릭 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 또는 이들을 함유하는 혼합물, 예컨대 CYCLICS CORPORATION 사제 CBT100 수지를 추가로 포함할 수 있다. 이들 화합물을 사용하면, 섬유의 코어에 더 잘 침투하기 위해 중합체 매트릭스를 용융 상태로 유동화 할 수 있다. 함침 매트릭스를 함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체, 또는 중합체 혼합물의 성질, 특히 그 용융 온도에 따라, 이들 화합물 중 어느 하나가 선택될 것이다.

[0056] 섬유 재료의 함침 매트릭스의 메이크업에 혼입되는 열가소성 중합체는 하기에서 선택될 수 있다:

[0057] - 지방족 또는 지환족 폴리아미드 (PA) 또는 반-방향족 PA (폴리프탈라미드 (PPA) 라고도 함) 계열의 중합체 및 공중합체;

[0058] - 폴리우레아, 특히 방향족 폴리우레아;

[0059] - 아크릴 계열의 중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트, 더욱 특히 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 또는 이들의 유도체;

[0060] - 폴리(에테르에테르케톤) (PEEK) 과 같은 폴리아릴에테르케톤 (PAEK) 계열, 또는 폴리(에테르케톤케톤) (PEKK) 과 같은 폴리(아릴에테르케톤케톤) (PAEKK) 또는 이의 유도체로부터의 중합체 및 공중합체;

[0061] - 방향족 폴리에테르이미드 (PEI);

[0062] - 폴리아릴술피드, 특히 폴리페닐렌술피드 (PPS);

[0063] - 폴리아릴술폰, 특히 폴리페닐렌술폰 (PPSU);

[0064] - 폴리올레핀, 특히 폴리프로필렌 (PP);

[0065] - 폴리락트산 (PLA);

[0066] - 폴리비닐 알코올 (PVA);

[0067] - 플루오로화 중합체, 특히 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 또는 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE);

[0068] 및 이들의 혼합물.

[0069] 유리하게는, 상기 중합체가 두 중합체 P1 과 P2 의 혼합물인 경우, 중합체 P1 와 P2 의 중량 비율은 1-99 중량% 내지 99-1 중량% 이다.

[0070] 유리하게는, 상기 열가소성 중합체가 혼합물이고 예비함침법이 건조 분말을 사용하는 경우, 이 혼합물은 예비함침 탱크 내로 도입되기 전에 건조 블렌딩 또는 탱크에서 직접 건조 블렌딩 또는 압출기에서 미리 제조된 화합물을 밀링함으로써 산출되는 분말의 형태가 된다.

[0071] 유리하게는, 이 혼합물은 탱크 내로 또는 탱크에 직접 첨가하기 전에 건조 블렌딩에 의해 수득된 분말로 구성되고, 이 두 중합체 P1 및 P2 의 혼합물은 PEKK 및 PEI 의 혼합물이다.

[0072] 유리하게는, PEKK/PEI 혼합물은 90-10 중량% 내지 60-40 중량%, 특히 90-10 중량% 내지 70-30 중량% 이다.

[0073] 열가소성 매트릭스의 상기 최종 중합체의 수 평균 분자량 Mn 은 바람직하게는 10,000 내지 40,000, 바람직하게는 12,000 내지 30,000 의 범위 내이다. 이러한 Mn 값은, ISO 307: 2007 표준에 따르지만 용매를 바꾸어

(황산 대신에 m-크레졸의 사용 및 20℃ 인 온도) 측정된 0.8 이상의 인히런트 점도 (inherent viscosity) 에 상응할 수 있다.

[0074] Mn 은 특히 용액에서의 전위차 적정에 의해 결정된 말단 기능 수준의 계산에 의해 결정된다.

[0075] 질량 Mn 은 또한 크기 배제 크로마토그래피 또는 NMR 에 의해 측정될 수 있다.

[0076] 폴리아미드를 규정하는데 사용된 명명법은 ISO 1874-1:2011 표준 "Plastics - Polyamide (PA) Moulding And Extrusion Materials - Part 1: Designation,", 특히 3 페이지 (표 1 및 2) 에 기재되어 있으며, 당업자에게 익히 공지되어 있다.

[0077] 폴리아미드는 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0078] 유리하게는, 매트릭스를 구성하는 중합체는 폴리아미드 (PA), 특히 우레아 기에 의해 임의로 변형된 지방족 폴리아미드, 지환족 폴리아미드 및 반-방향족 폴리아미드 (폴리프탈아미드) 및 이들의 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 (PPMA) 및 이의 공중합체, 폴리에테르 이미드 (PEI) 및 폴리(페닐렌술피드) (PPS), 폴리(페닐렌 술폰) (PPSU), 폴리에테르케톤케톤 (PEKK), 폴리에테르에테르케톤 (PEEK), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF) 와 같은 플루오르화 중합체로부터 선택된다.

[0079] 플루오르화 중합체의 경우, 비닐리덴 플루오라이드 동종중합체 (화학식 $CH_2=CF_2$ 를 갖는 VDF) 또는 적어도 50 중량% 의 VDF 및 VDF 와 공중합가능한 적어도 하나의 다른 단량체를 포함하는 VDF 공중합체가 사용될 수 있다. VDF 의 함량은, 특히 열적 및 화학적 응력에 노출될 때, 구조 부품에 대한 양호한 기계적 및 화학적 강도를 제공하기 위해 80 질량% 초과이거나, 또는 90 질량% 초과여야 한다. 공단량체는 예를 들어 비닐 플루오라이드와 같은 플루오라이드 단량체일 수 있다.

[0080] 플루오르화 중합체 외에, 고온에 견딜 필요가 있는 구조적 부분의 경우, 본 발명에 따라 유리하게는 다음이 사용될 수 있다: PAEK, 폴리(아릴에테르케톤), 예컨대 폴리(에테르케톤) PEK, 폴리(에테르에테르케톤) PEKK, 폴리(에테르케톤케톤) PEKK, 폴리(에테르케톤에테르 케톤케톤) PEKEKK 또는 유리 전이 온도 Tg) 가 높은 PA.

[0081] 유리하게는, 상기 열가소성 중합체는 유리 전이 온도가 Tg ≥ 80℃, 특히 Tg ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 인 비반응성 비결정성 폴리아미드 중합체, 또는 융점이 Tm ≥ 150℃ 인 비반응성 반결정성 중합체이다.

[0082] 유리하게는, 비반응성 반결정성 중합체는 융점 Tm ≥ 150℃ 및 유리 전이 온도 Tg ≥ 80℃, 특히 Tg ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 를 갖는다.

[0083] 유리하게는, 상기 폴리아미드는 지방족 폴리아미드, 지환족 폴리아미드 및 반-방향족 폴리아미드 (폴리프탈아미드)로부터 선택된다.

[0084] 유리하게는, 상기 지방족 폴리아미드 예비중합체는 하기로부터 선택된다:

[0085] - 폴리아미드 6 (PA-6), 폴리아미드 11 (PA-11), 폴리아미드 12 (PA-12), 폴리아미드 66 (PA-66), 폴리아미드 46 (PA-46), 폴리아미드 610 (PA-610), 폴리아미드 612 (PA-612), 폴리아미드 1010 (PA-1010), 폴리아미드 1012 (PA-1012), 폴리아미드 11/1010, 폴리아미드 12/1010, 또는 이의 혼합물 또는 이의 코폴리아미드, 및 블록 공중합체, 특히 폴리아미드/폴리에테르 (PEBA) 로부터 선택되고, 상기 반-방향족 폴리아미드가 임의로 우레아 단위, 특히 PA MXD6 및 PA MXD10 로 개질된 반-방향족 폴리아미드, 또는 화학식 X/YAr 의 반-방향족 폴리아미드 (예컨대 EP 1,505,099 에 기재됨), 특히 화학식 A/XT 의 반-방향족 폴리아미드 [식 중, A 는 아미노산으로부터 수득된 단위, 락탐으로부터 수득된 단위 및 화학식 (Ca 디아민)·(Cb 이산) 에 상응하는 단위 ("a" 는 디아민의 탄소 원자의 수를 나타내고 "b"는 이산의 탄소 원자의 수를 나타내고, "a" 및 "b" 는 각각 4 내지 36, 유리하게는 9 내지 18 이며, 단위 (Ca 디아민) 은 지방족 디아민, 선형 또는 분지형, 지환족 디아민 및 알킬방향족 디아민으로부터 선택되고, 단위 (Cb 이산) 은 지방족, 선형 또는 분지형 이산, 지환족 이산 및 방향족 이산으로부터 선택됨) 중에서 선택된다.

[0086] X.T 는 Cx 디아민과 테레프탈산의 중축합에 의해 수득되는 단위를 나타내고, 이때 x 는 Cx 디아민의 탄소 원자수를 나타내고, x 는 6 내지 36, 유리하게는 9 내지 18 임], 특히 화학식 A/6T, A/9T, A/10T 또는 A/11T (A 는 상기 정의된 바와 같음) 의 폴리아미드, 특히 PA 6/6T, PA 66/6T, PA 6I/6T, PA MPMDT/6T, PA PA11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T 폴리아미드.

[0087] T 는 테레프탈산에 상응하고, MXD 는 m-자일릴렌 디아민에 상응하고, MPMD 는 메틸펜타메틸렌 디아민에 상응하

고, BAC 는 비스(아미노메틸)시클로헥산에 상응한다.

[0088] **섬유 재료:**

[0089] 상기 섬유 재료를 구성하는 섬유와 관련하여, 이들은 특히 로빙 형태의 미네랄, 유기 또는 식물 기원의 섬유이다.

[0090] 유리하게는, 로빙 당 섬유 수는 30K 이상, 바람직하게는 50K 이상의 탄소 섬유에 대한 것이다.

[0091] 유리하게는, 섬유유리의 평량은 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상이다.

[0092] 예를 들어, 탄소 섬유, 유리 섬유, 현무암 섬유, 실리카 섬유 또는 규소 카바이드 섬유가 미네랄 기원의 섬유 중에서 열거될 수 있다. 반-방향족 폴리아미드 섬유, 아라미드 섬유 또는 폴리올레핀 섬유와 같은 열가소성 또는 열경화성 중합체-기반 섬유는 유기 기원의 섬유 중에서 열거될 수 있다. 바람직하게는, 이들은 비결정성 열가소성 중합체 기반이며, 함침 매트릭스를 구성하는 열가소성 중합체 또는 중합체 혼합물 (매트릭스가 비결정성인 경우) 의 Tg 보다 높거나, 함침 매트릭스를 구성하는 열가소성 중합체 또는 중합체 혼합물 (매트릭스가 반결정성인 경우) 의 Tm 보다 높은 유리 전이 온도 Tg 를 갖는다. 유리하게는, 이들은 반결정성 열가소성 중합체 기반이며, 함침 매트릭스를 구성하는 열가소성 중합체 또는 중합체 혼합물 (매트릭스가 비결정성인 경우) 의 Tg 보다 높거나, 함침 매트릭스를 구성하는 열가소성 중합체 또는 중합체 혼합물 (매트릭스가 반결정성인 경우) 의 Tm 보다 높은 융점 Tm 을 갖는다. 따라서, 최종 복합재의 열가소성 매트릭스로 함침시키는 동안 섬유 재료를 구성하는 유기 섬유가 용융될 위험이 없다. 리넨, 대마, 리그닌, 대나무, 실크, 특히 거미 실크, 사이잘 및 기타 셀룰로오스 섬유, 특히 비스코스를 기반으로 하는 천연 섬유가 식물 기원의 섬유 중에 열거될 수 있다. 이러한 식물 기원의 섬유는 열가소성 중합체 매트릭스의 접착 및 함침을 입증하기 위해 순수한 상태로, 코팅층으로 코팅되거나 처리되어 사용될 수 있다.

[0093] 섬유 재료는 또한 섬유로 편조되거나 직조된 패브릭일 수 있다.

[0094] 이는 또한 지탱 얀 (holding yarns) 을 포함하는 섬유에 해당할 수도 있다.

[0095] 이들 구성 섬유는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 따라서, 유기 섬유는 열가소성 중합체로 함침되고 함침된 섬유 재료를 형성하기 위해 미네랄 섬유와 혼합될 수 있다.

[0096] 유기 섬유의 로빙은 여러 선형 밀도를 가질 수 있다. 이들은 또한 여러 기하구조를 가질 수 있다. 섬유는 절단 섬유 형태로 제공될 수 있으며, 이는 스트립, 층 또는 조각의 형태, 또는 연속 섬유 형태로 제공될 수 있는 펠트 또는 매트를 형성할 수 있고, 이는 2D 직물, 부직포 (NCF), 단방향 (UD) 또는 부직 섬유의 브레이드 또는 로빙을 구성한다. 섬유 재료의 구성 섬유는 또한 다양한 기하구조를 갖는 보강 섬유의 혼합물의 형태를 가질 수 있다. 바람직하게는, 섬유는 연속적이다.

[0097] 바람직하게는 섬유 재료는 연속 탄소, 유리 또는 규소 카바이드 섬유 또는 이들의 혼합물, 특히 탄소 섬유로 구성된다. 이는 로빙 또는 다수의 로빙의 형태로 사용된다.

[0098] "즉시 사용" 으로도 불리는 함침된 재료에서, 함침용 열가소성 중합체 또는 중합체의 혼합물은 섬유 주위에 균일하고 균질하게 분포된다. 이러한 유형의 재료에서, 함침을 위한 열가소성 중합체는 최소의 공극, 즉 섬유 사이의 최소의 보이드 (void) 를 수득하기 위해 섬유 내에 가능한 균질하게 분포되어야 한다. 실제로, 이러한 유형의 재료 내의 다공성의 존재는 예를 들어 견인력에 의해 기계적 응력 하에 놓일 때 응력 집중점으로서 작용할 수 있고, 그 후 함침된 섬유 재료에 대한 실패 개시점을 형성하고 이를 기계적으로 취약하게 만든다. 따라서, 중합체 또는 중합체 혼합물의 균질한 분포는 이들 함침된 섬유 재료로부터 형성된 복합 재료의 기계적 강도 및 균질성을 개선한다.

[0099] 따라서, 소위 "즉시 사용" 함침된 재료의 경우, 상기 함침된 섬유 재료 중 섬유 수준은 45 내지 65 부피%, 바람직하게는 50 내지 60 부피%, 특히 54 내지 60 부피% 이다.

[0100] 함침 수준의 측정은 리본 단면으로부터 이미지 분석 (특히, 현미경 또는 카메라 또는 디지털 카메라 사용) 에 의해, 중합체로 함침된 리본의 표면적을 생성물의 전체 표면적 (함침된 표면적 + 기공의 표면적) 으로 나눔으로써 수행될 수 있다. 양호한 품질의 이미지를 수득하기 위해서는, 표준 폴리싱 수지를 사용하여 가로 방향으로 절단된 리본을 코팅하고, 표준 프로토콜로 폴리싱하여 적어도 x6 배 현매경 배율로 샘플을 관찰할 수 있게 하는 것이 바람직하다.

[0101] 유리하게는, 상기 함침된 섬유 재료의 다공성 수준은 10% 미만, 특히 5% 미만, 특히 2% 미만이다.

[0102] 다공성 수준은 영 (null) 공극률 수준에 도달하기 어렵고, 결과적으로 공극률 수준은 0%보다 높지만 상기 주어진 수준보다 적다는 점에 유의해야 한다.

[0103] 다공성 수준은 밀폐 다공성 수준에 상응하며, 전자 현미경에 의해 또는 본 발명의 실시예 부분에 기재되어 있는 바와 같은 상기 함침된 섬유 재료의 이론 밀도와 시험 밀도의 상대적 편차로 결정될 수 있다.

[0104] **섬유 재료의 제조 방법**

[0105] 함침된 섬유질 재료, 특히 단일층 재료는 두 단계로 제조될 수 있다:

[0106] 중합체 매트릭스에 의한 예비함침의 제 1 단계 및 적어도 하나의 지지부 (E) 및 적어도 하나의 가열 시스템에 의한 가열의 제 2 단계.

[0107] **제 1 단계: 예비함침**

[0108] 재료를 생성하기 위한 예비함침의 제 1 단계는 당업자에게 공지된 기술에 따라, 특히 상기 기술된 것으로부터 선택될 수 있다.

[0109] 따라서, 이들은 분말 침착, 용융 경로, 특히 인발 성형, 용융된 중합체의 크로스-헤드 압출, 수성 중합체 분말 분산액 또는 수성 중합체 입자 분산액 또는 수성 중합체 에멀전 또는 현탁액 내의 섬유의 연속적인 통과에 의해, 적어도 하나의 지지체 (E') 가 장착되거나 장착되지 않은 유동층에 의해, 적어도 하나의 지지체 (E') 가 장착되거나 장착되지 않은 탱크에서 건조 경로에 의해 노즐 또는 스프레이 건에 의해 분사함으로써 예비함침 기술에 의해 수행될 수 있다.

[0110] 지지체는 오목, 볼록 또는 원통형 압축 롤러일 수 있으며, 특히 원통형이다.

[0111] 도 1 은 지지체가 제공된 탱크의 예를 도시하고, 도 2 는 지지체가 원통형 압축 롤러인 유동층을 포함하는 탱크의 예를 도시한다.

[0112] 존재하는 유동층이 없고 스프레이 건이 장착되지 않은 상태에서 동일한 탱크를 사용할 수 있다.

[0113] 예비함침은 또한 하나 이상의 지지체(들) (E") 가 상기 시스템으로부터 상류에 존재하고, 특히 예비함침이 수행되는 탱크 전에 상기 정의된 바와 같은 시스템으로 수행될 수 있다.

[0114] 지지부 (E) 및 (E") 는 재료 또는 그 형상 및 특성 (형상에 따른 직경, 길이, 폭, 높이 등) 에 관계없이 동일하거나 상이할 수 있음에 유의해야 한다.

[0115] **<u>용융 경로:</u>**

[0116] 예비함침 단계는 용융 경로, 특히 인발성형에 의해 수행될 수 있다.

[0117] 용융 경로 예비함침  기술은 당업자에게 공지되어 있고, 상기 참조문헌에 기재되어 있다.

[0118] 예비함침 단계는 특히 중합체 매트릭스의 크로스-헤드 압출 및 이 크로스헤드에서의 상기 로빙 또는 로빙들의 통과에 이어 가열된 다이에서의 통과에 의해 수행되며, 여기서 크로스헤드에는 로빙이 통과하는 고정 또는 회전 지지체가 제공될 수 있어 상기 로빙의 확산을 야기하여 상기 로빙의 예비함침을 허용한다.

[0119] 예비함침은 특히 US 2014/0005331A1 에 기재된 바와 같이, 상기 로빙의 양쪽 면으로부터 수지가 공급되고 양쪽 표면으로부터 수지의 일부를 제거하는 접촉 표면이 없다는 차이를 가지고 수행될 수 있다.

[0120] 유리하게는, 예비함침 단계는 고속에서 용융 경로에 의해 수행되는데, 이는 상기 로빙 또는 상기 로빙들의 공급 속도가 5 m/분 이상, 특히 9 m/분 초과라는 것을 의미한다.

[0121] **<u>유동층</u>**:

[0122] 예비함침 단계는 유동층에서 수행될 수 있다.

[0123] 국제 출원 WO 2015/121583 은 적어도 하나의 지지부에 의해 가열 단계 없이 제조 방법을 구현하기 위한 예시적인 유닛을 기술하고 있다.

[0124] 시스템은 예비함침 단계를 수행하기 위한 유동층을 포함하는 탱크의 사용을 설명하고 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있다.

[0125] 유리하게는, 유동층을 포함하는 탱크에는 압축 롤러 (도 2) 일 수 있는 적어도 하나의 지지부 (E') (도 1) 가

제공된다.

[0126] 지지부 (E') 는 로빙이 탱크를 통과할 가능성을 갖는 임의의 시스템을 의미하는 것으로 이해되어야만 한다. 지지부 (E') 는 로빙이 그 위에서 움직일 수 있는 한 임의의 형상을 가질 수 있다.

[0127] 예시적인 지지부 (E') 가 도 1 에 상세히 도시되어 있으며, 여기에 발명이 제한되지 않는다.

[0128] 지지부 (E) 및 (E') 는 재료 또는 그 형상 및 특성 (형상에 따른 직경, 길이, 폭, 높이 등) 에 관계없이 동일하거나 상이할 수 있음에 유의해야 한다.

[0129] 그러나, 지지부 (E') 는 가열되거나 가열되지 않는다.

[0130] 섬유 재료를 예비함침시키는 단계는 하나 이상의 지지부 (E') 가 제공되고 상기 중합체 매트릭스의 분말의 유동층 (12) 을 포함하는 탱크 (10) 를 포함하는 연속 예비함침 장치에서 하나 이상의 로빙을 통과시킴으로써 수행된다.

[0131] 상기 중합체 매트릭스 또는 중합체의 분말은 탱크 내에 첨가된 기체 G (예를 들어, 공기) 에 현탁되고 호퍼 (11) 을 통해 탱크 (10) 내로 순환된다. 로빙(들) 은 이 유동층 (12) 를 통해 순환된다.

[0132] 탱크는 임의의 형상, 특히 원통형 또는 평행육면체, 특히 직육면체 또는 정육면체, 유리하게는 직육면체일 수 있다.

[0133] 탱크 (10) 는 개방형 또는 폐쇄형 탱크일 수 있다.

[0134] 탱크가 폐쇄형인 경우, 상기 중합체 매트릭스에 대한 분말이 상기 탱크를 떠날 수 없도록 밀봉 시스템이 구비된다.

[0135] 따라서, 이러한 예비함침 단계는 건조 경로에 의해 수행되며, 즉 열가소성 중합체 매트릭스는 분말 형태, 특히 기체, 특히 공기 중의 현탁물이지만, 용매 또는 물 중의 분산물일 수는 없다.

[0136] 예비함침될 각각의 로빙은 실린더 (도시되지 않음) 에 의해 발생된 견인력 하에 피드-릴 (feed-reel) 장치로부터 풀린다.

[0137] 각각의 피드-릴에는 브레이크 (도시되지 않음) 가 제공되어 각각의 섬유 로빙에 장력이 가해진다. 이 경우, 얼라인먼트 모듈이 섬유 로빙이 서로 평행하게 위치할 수 있게 한다. 이러한 방식으로, 섬유 로빙은 서로 접촉할 필요가 없으므로, 서로의 마찰에 의해 섬유의 기계적 파괴가 방지될 수 있다.

[0138] 섬유 로빙 또는 평행한 섬유 로빙은 도 2 의 경우 압축 롤러 (24) 인 지지부 (E') 가 제공된, 특히 유동층 (12) 를 포함하는 탱크 (10) 을 통과한다. 그 다음 섬유 로빙 또는 평행한 섬유 로빙은 분말에서의 체류 시간의 가능한 제어 후 예비함침 후 탱크에서 나온다.

[0139] "분말에서의 체류 시간" 이라는 표현은 로빙이 유동층에서 상기 분말과 접촉하는 시간을 의미한다.

[0140] 유리 또는 탄소 섬유 로빙과 같은 섬유 재료가 사이징 (sizing) 을 갖는 경우, 섬유 재료가 탱크 내로 이송되기 전에 임의적인 크기 감소 (de-sizing) 단계가 수행될 수 있다.

[0141] 유리하게는, 사용된 탱크는 지지체를 갖는 유동층을 포함하고, 상기 예비함침 단계는 상기 유동층을 포함하는 탱크의 출입구 사이에서 상기 로빙 또는 로빙들의 동시 확산으로 수행된다.

[0142] "탱크에 대한 입구" 라는 표현은 유동층을 포함하는 탱크의 엣지의 수직 접선에 해당한다.

[0143] "탱크로부터의 출구" 라는 표현은 유동층을 포함하는 탱크의 또다른 엣지의 수직 접선에 해당한다.

[0144] 스프레딩은 상기 로빙을 구성하는 각각의 섬유를 그에 가장 가까운 공간에서 그것을 둘러싸는 다른 섬유로부터 가능한 한 많이 격리시키는 것으로 이루어진다. 이는 로빙의 가로 스프레딩에 해당한다.

[0145] 다시 말해서, 유동층을 포함하는 탱크로의 입구와 유동층을 포함하는 탱크로부터의 출구 사이에서 횡방향 분리 또는 로빙의 폭이 증가하여 섬유 재료의 개선된 예비함침을 가능하게 한다.

[0146] 예비함침 단계에서 적어도 하나의 지지체 (E'), 특히 원통형 압축 롤러의 사용은 종래 기술의 방법에 비해 개선된 예비함침을 가능하게 한다.

[0147] "압축 롤러" 라는 표현은 이동 중인 로빙이 상기 압축 롤러의 표면을 부분적으로 또는 전체적으로 가압하여 상

기 롤러의 스프레딩을 유도한다는 것을 의미한다.

[0148] 유리하게는, 상기 적어도 하나의 압축 롤러는 원통 형상이고, 상기 유동층에 대한 탱크로의 입구와 그로부터의 출구 사이의 상기 로빙 또는 상기 로빙들의 스프레딩의 백분율은 1% 내지 1000%, 바람직하게는 100% 내 800%, 바람직하게는 200% 내 800%, 바람직하게는 400% 내 800% 이다.

[0149] 스프레딩 백분율은 로빙의 최종 폭 대 로빙의 초기 폭에 100 을 곱한 비율과 같다.

[0150] 상기 적어도 하나의 압축 롤러의 직경은 3 mm 내지 500 mm, 바람직하게는 10 mm 내지 100 mm, 특히 20 mm 내지 60 mm 이다.

[0151] 3 mm 아래로는, 압축 롤러에 의해 유도되는 섬유의 변형이 너무 크다.

[0152] 유리하게는, 압축 롤러는 원통형이고, 홈이 없고, 특히 금속이다.

[0153] 지지부 (E') 가 적어도 하나의 압축 롤러인 경우, 제 1 변형에 따르면, 단일의 압축 롤러가 유동층에 존재하고, 상기 예비함침은 상기 압축 롤러의 시작과 상기 압축 롤러에 대한 수직 접선 사이에 상기 로빙 또는 상기 로빙들에 의해 형성되는 각도 $\alpha_1$ 에서 수행된다.

[0154] 상기 압축 롤러의 입구와 상기 압축 롤러에 대한 수직 접선 사이의 로빙 또는 로빙들에 의해 형성되는 각도 $\alpha_1$ 은 분말이 집중되어 상기 압축 롤러에 의한 로빙의 동시 스프레딩으로 더 큰 로빙 폭 상의 예비함침을 가능하게 하므로 개선된 선행 기술에 비하여 함침을 개선시키는 "코너 효과 (corner effect)" 를 초래하는 구역의 형성을 가능하게 한다.

[0155] 명세서 전반에 걸쳐, 주어진 모든 각도 값은 절대 값으로 표현된다.

[0156] 유리하게는, 각도 $\alpha_1$ 은 0 내지 89° , 바람직하게는 5° 내지 85° , 바람직하게는 5° 내지 45° , 바람직하게는 5° 내지 30° 이다.

[0157] 그러나, 0 내지 5 ° 의 각도 $\alpha_1$ 은 기계적 응력의 위험을 발생시킬 수 있으며, 이는 섬유를 파손시키고 85° 내지 89° 의 각도 $\alpha_1$ 은 "코너 효과" 를 일으키기에 충분한 기계적 응력을 발생시키지 않는다.

[0158] 따라서, 0° 인 각도 $\alpha_1$ 의 값은 수직 섬유에 해당한다. 이는 원통형 압축 롤러의 높이가 조절 가능하여 섬유를 수직으로 위치시킬 수 있다는 것이 아주 명백하다.

[0159] 유리하게는, 탱크의 엣지 (23a) 에 상기 로빙 또는 상기 로빙들이 이동하는 롤러, 특히 원통형 및 회전식 롤러가 구비되어 예비함침 전에 스프레딩을 수득한다.

[0160] 각도 $\alpha_1$ 에 의해 야기되는 "코너 효과" 는 한 면에서의 예비함침을 향상시키지만, 압축 롤러에 의해 수득된 상기 로빙의 스프레딩은 또한 상기 로빙의 다른 면에서의 예비함침을 가능하게 한다는 것이 아주 명백하다. 즉, 상기 예비함침은 상기 로빙 또는 로빙들의 한 면에서 상기 적어도 하나의 압축 롤러 $R_1$ 의 입구와 압축 롤러 $R_1$ 에 대한 수직 접선 사이에 상기 로빙 또는 로빙들에 의해 형성되는 각도 $\alpha_1$ 근처에서 향상되지만, 스프레딩은 또한 다른 면에서의 예비함침을 가능하게 한다.

[0161] 각도 $\alpha_1$ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0162] 유리하게는, 열가소성 중합체 분말 입자의 부피 직경 D90 은 30 내지 500 ㎛, 유리하게는 80 내지 300 ㎛ 이다.

[0163] 유리하게는, 열가소성 중합체 분말 입자의 부피 직경 D10 은 5 내지 200 ㎛, 유리하게는 15 내지 100 ㎛ 이다.

[0164] 유리하게는, 열가소성 중합체 분말 입자의 부피 직경은 D90/D10 비거나, 1.5 내지 50, 유리하게는 2 내지 10 이다.

[0165] 유리하게는, 열가소성 중합체 분말 입자의 부피 평균 직경 D50 은 10 내지 300 ㎛, 특히 30 내지 200 ㎛, 더 특히 45 내지 200 ㎛ 이다.

[0166] 입자의 부피 직경 (D10, D50 및 D90) 은 ISO 9276:2014 표준에 따라 정의된다.

[0167] "D50" 은 부피 평균 직경, 즉 정확하게 조사된 입자의 집단을 2 로 나누는 입자 크기의 값에 해당한다.

[0168] "D90" 은 부피 입자 크기 분포의 결합 곡선의 90% 에서의 값에 해당한다.

[0169] "D10" 은 입자의 부피의 10% 의 크기에 해당한다.

[0170] 다른 변형에 따르면, 2 개, 3 개 이상의 롤러가 유동층에 존재할 수 있다.

[0171] **스프레이 건에 의한 분사:**

[0172] 섬유 재료의 예비함침 단계는 또한 입구 롤러에서 섬유 재료에 중합체 분말을 분사하는 하나 이상의 노즐(들) 또는 하나 이상의 건(들) 을 포함하는 탱크를 포함하는 분사에 의한 연속적인 예비함침을 위한 장치 내로 하나 이상의 로빙을 보내어 수행될 수 있다.

[0173] 중합체 또는 중합체 분말(들) 은 특히 압축 롤러의 지지부 (입구 상) 근처의 노즐(들) 또는 스프레이 건(들) 에 의해 탱크 내의 상기 섬유 재료 상에 분사된다. 로빙(들) 은 이 탱크를 통해 순환된다.

[0174] 스프레이 건이 있는 예는 도 3 에 도시되어 있는데, 이에 제한되지는 않는다.

[0175] 지지체의 모든 특성, 특히 압축 롤러, 스프레딩 및 코너 효과를 유발하는 각도 $\alpha_1$ 및 유동층에 대해 상세한 설명은 스프레이 건에 의한 분무에도 유효하다.

[0176] 다른 변형에 따르면, 2 개, 3 개 이상의 롤러가 스프레이 건을 갖고 각각 존재할 수 있다.

[0177] **제 2 단계: 가열**

[0178] 따라서, 예비함침 단계는 적어도 하나의 지지체 (E') 와 함께 제공되거나 제공되지 않는 임의의 수단에 의해 수행될 수 있다.

[0179] 지지체의 존재는 로빙의 스프레딩을 허용하고 예비함침을 개선시킨다. 그러나, 예비함침 단계 후에 적어도 하나의 지지부 (E) 가 제공된 가열 시스템이 존재하는 한, 이 지지부의 존재는 필수 불가결하다.

[0180] "지지부 (E)" 라는 표현은 로빙이 이동할 가능성을 갖는 임의의 시스템을 의미한다. 지지부 (E) 는 로빙이 그 위에서 움직일 수 있는 한 임의의 형상을 가질 수 있다. 이것은 고정되거나 또는 회전이 가능하다.

[0181] 가열 시스템은 지지부 (E) 를 가열할 수 있는 열을 방출하거나 방사선을 방출하는 임의의 시스템이다.

[0182] 이것은 적외선 히터, UV 램프 또는 대류 히터일 수 있다.

[0183] 지지부 (E) 는 결과적으로 열에 의해 방출된 방사선을 전도하거나 흡수한다.

[0184] "비-열-전도성 지지부 (C)" 라는 표현은 지지부 (E) 가 열을 흡수하고 전도할 수 없는 재료로 구성됨을 의미한다.

[0185] 이것은 마이크로파 또는 레이저 가열 시스템일 수 있다.

[0186] 이 경우, 지지부는 열을 전도하지 않거나 열에 의해 방출된 방사선을 흡수하지 않는다.

[0187] "열-전도성 지지부 (C)" 라는 표현은 지지부 (E) 가 열을 흡수하고 전도할 수 있는 재료로 구성됨을 의미한다.

[0188] 상기 적어도 하나의 지지부 (E) 는 가열 시스템의 환경에 위치하거나 포함되며, 이는 가열 시스템의 외부에 있지 않음을 의미한다.

[0189] 유리하게는, 상기 가열 시스템은 상기 적어도 하나의 지지부 (E) 위에 장착된다. 가열 시스템은 로빙 상에 존재하는 중합체가 용융될 수 있지만 상기 중합체를 분해하지 않으면서 충분한 수준을 갖는다.

[0190] 그러나, 상기 가열 시스템은 상기 적어도 하나의 지지부 (E) 만을 포함하지만 상기 지지 시스템 (E) 의 외부의 로빙 부분을 포함할 수도 있으며, 상기 로빙 부분은 상기 지지 시스템 (E) 의 전 및/또는 후에 위치된다.

[0191] $R'_1$, $R'_2$ 및 $R'_3$ 에 해당하는 가열 시스템과 3 개의 지지체 (E) 의 대표도를 도 4 에 제시하나, 어떤 식으로든 이에 제한되지 않는다.

[0192] 지지체 아래에 제 2 가열 시스템이 존재할 수 있으며, 따라서 로빙의 양쪽 표면에서 상기 중합체의 균일한 용융을 허용한다.

[0193] 도 4 에 도시된 가열 시스템은 수평 시스템이다. 그러나, 가열 시스템(들) 은 수직으로 지지체를 통한 로빙

의 이동과 함께 수직으로 배열될 수 있다.

[0194] 결과적으로, 이 가열 단계는 예비함침 단계 동안 이전에 수행된 로빙의 함침을 완료하고 특히 균질하고 코어에 대한 함침을 얻는 역할을 한다.

[0195] 효과적으로, 예비함침 단계에 사용된 시스템이 무엇이든, 특히 예비함침 단계가 전술한 바와 같은 적어도 하나의 지지체를 갖는 유동층에서와 같이 지지부 (E') 를 사용하여 수행되는 경우, 그 단계 동안 제 1 스프레딩이 발생한다.

[0196] 로빙의 제 1 스프레딩은 상기 지지부(들) (E) 위로의 상기 로빙의 부분적 또는 전체적 이동으로 인해 "코너 효과"를 갖는 지지부 (E') 에 대응하는 상기 압축 롤러 근처에서 발생하고, 제 2 스프레딩은 가열 단계 동안 상기 지지부(들) (E) 위로의 상기 로빙의 부분적 또는 전체적 이동으로 인해 지지부 (E') 에 대응하는 상기 압축 롤러 근처에서 발생한다.

[0197] 제 2 스프레딩은 상기 로빙 상의 중합체의 용융으로 인한 로빙의 수축에 의해, 상기 지지체(들) (E) 를 통한 부분적 또는 전체적 이동 전에, 가열 시스템에서 로빙의 통과 동안 진행된다.

[0198] 가열 시스템에 의한 상기 중합체 매트릭스의 용융 및 로빙의 수축과 결합된 이러한 제 2 스프레딩은 예비함침을 균질화하여 함침을 마무리하는 역할을 하며, 따라서 코어에 대한 함침을 갖고 부피에 의해 높은 섬유 수준, 특히 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 70%, 특히 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 80%, 특히 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 90%, 특히 구체적으로 스트립 또는 리본의 부피의 적어도 95% 를 갖고, 또한 다공성을 감소시킨다.

[0199] 유리하게는, 가열 단계 동안 제 1 압축 롤러 $R'_1$ 로의 입구와 마지막 압축 롤러 $R'_i$ 로부터의 출구 사이의 스프레딩 백분율은 약 0 내지 300%, 특히 0 내지 50% 이다.

[0200] 열가소성 중합체의 용융 및 상기 가열 단계 동안 로빙의 수축과 조합된 가열 단계 동안의 다양한 스프레딩은 가열 단계 후 45 부피% 내지 64 부피%, 바람직하게는 50 부피% 내지 60 부피%, 특히 54 부피% 내지 60 부피% (용융 경로에 의해 종래의 기술로는 도달할 수 없는 섬유 수준) 이고, 부피에 의한 섬유 수준 및 섬유의 분포는 섬유 재료의 전체 길이에 걸쳐 섬유 재료의 중간 평면의 측면에 대해 평균적으로 실질적으로 동일하여, 현저한 단일 층 섬유 재료를 얻는 것을 초래한다.

[0201] 45% 미만의 섬유에서는, 보강재는 기계적 특성과 관련하여 중요하지 않다.

[0202] 65% 초과에서는, 방법의 한계에 도달하고 기계적 특성이 다시 상실된다.

[0203] 유리하게는, 상기 함침된 섬유 재료의 다공성 수준은 10% 미만, 특히 5% 미만, 특히 2% 미만이다.

[0204] 따라서 빠른 이동 속도로 작업할 수 있어 생산 비용이 절감된다.

[0205] **성형 단계**

[0206] 임의로, 상기 함침된 섬유 재료의 로빙 또는 상기 평행 로빙을 성형하는 단계가 수행된다.

[0207] WO 2015/121583 에 기술된 바와 같은 캘린더링 시스템이 사용될 수 있다.

[0208] 다른 양상에 따르면, 본 발명은 로봇에 의한 상기 리본의 자동 적용에 의해 3 차원 복합 부품의 제조에 적합한 보정된 리본의 제조를 위한, 상기 정의된 바와 같은 함침된 섬유 재료의 용도에 관한 것이다.

[0209] 또다른 양상에 따르면, 본 발명은 상기에서 정의한 바와 같은 적어도 하나의 섬유 재료를 포함하는 리본에 관한 것이다.

[0210] 바람직하게는, 상기 리본은 단방향 단일 리본 또는 복수의 단방향 평행한 리본이다.

[0211] 유리하게는 상기 리본은 슬릿팅이 필요 없는 3-차원 부품의 제조에서 로봇 적용에 적합한 폭 (l) 및 두께 (ep), 및 바람직하게는 적어도 5 mm 내지 400 mm 이하, 바람직하게는 5 내지 50 mm, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15 mm 의 폭 (l) 을 갖는다.

[0212] 유리하게는, 상기 리본의 열가소성 중합체는 상기 정의된 바와 같은 폴리아미드이다.

[0213] 유리하게는 이것은 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1012, PA 11/1010 또는 PA 12/1010 또는 반-방향족 폴리아미드, 예컨대 PA MXD6 및 PA MXD10, 또는

PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T 및 PA BACT/10T/6T, PVDF, PEEK, PEKK 및 PEI 또는 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0214] 유리하게는, 이것은 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 6, PA 11, PA 12, PA 11/1010 또는 PA 12/1010 또는 반-방향족 폴리아미드, 예컨대 PA MXD6 및 PA MXD10, 또는 PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T 및 PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T 로부터 선택된다.

[0215] 또 다른 양상에 따르면, 본 발명은 3-차원 복합 부품의 제조에서의 상기 정의된 바와 같은 리본의 용도에 관한 것이다.

[0216] 유리하게는, 상기 복합 부품의 상기 제조는 수송, 특히 자동차, 석유 및 가스, 특히 연안 석유 및 가스, 가스 저장, 항공, 선박 및 철도; 재생가능 에너지, 특히 풍력, 조류, 에너지 저장 장치, 솔라 패널; 열 보호 패널; 스포츠 및 레저, 건강 및 의료, 및 전자 제품 분야에 관한 것이다.

[0217] 또 다른 양상에 따르면, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 함침된 섬유 재료의 적어도 하나의 단방향성 리본의 사용으로부터 수득되는 것을 특징으로 하는 3-차원 복합 부품에 관한 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0218] 유리하게는, 섬유 재료는 30K 이상, 특히 50K 이상의 탄소 섬유 로빙 및 평량 (grammage) 이 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 또는 4800 Tex 이상인 섬유유리 로빙으로부터 선택된다.

[0219] 유리하게는, 탄소 섬유를 함침시키는데 사용되는 열가소성 예비중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 또는 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0220] 유리하게는, 섬유유리를 함침시키는데 사용되는 열가소성 예비중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0221] 유리하게는, 섬유 재료는 30K 이상, 특히 50K 이상의 탄소 섬유 로빙을 포함하고, 탄소 섬유를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0222] 유리하게는, 섬유 재료는 30K 이상, 특히 50K 이상의 탄소 섬유 로빙으로 구성되고, 탄소 섬유를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0223] 유리하게는, 섬유 재료는 평량 (grammage) 이 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상인 섬유유리 로빙을 포함하고, 섬유유리를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0224] 유리하게는, 섬유 재료는 평량이 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상인 섬유유리 로빙으로 구성되고, 섬유유리를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0225] 유리하게는, 섬유 재료는 30K 이상, 특히 50K 이상의 탄소 섬유 로빙을 포함하고, 탄소 섬유를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 열가소

성 중합체의 Tg 는 ≥ 80℃, 특히 ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 이거나 또는 Tm 은 ≥ 150℃ 이다.

[0226] 유리하게는, 섬유 재료는 30K 이상, 특히 50K 이상의 탄소 섬유 로빙으로 구성되고, 탄소 섬유를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 열가소성 중합체의 Tg 는 ≥ 80℃, 특히 ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 이거나 또는 Tm 은 ≥ 150℃ 이다.

[0227] 유리하게는, 섬유 재료는 평량이 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상인 섬유유리 로빙을 포함하고, 섬유유리를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 열가소성 중합체의 Tg 는 ≥ 80℃, 특히 ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 이거나 또는 Tm 은 ≥ 150℃ 이다.

[0228] 유리하게는, 섬유 재료는 평량이 1200 Tex 이상, 특히 2400 Tex 이상, 4800 Tex 이상인 섬유유리 로빙으로 구성되고, 섬유유리를 예비함침시키는데 사용되는 열가소성 중합체는 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 예컨대 PA 11, PA 12, PA 11/1010 및 PA 12/1010, 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 및 PA MXD10, PEKK 및 PEI 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 열가소성 중합체의 Tg 는 ≥ 80℃, 특히 ≥ 100℃, 특히 ≥ 120℃, 특히 ≥ 140℃ 이거나 또는 Tm 은 ≥ 150℃ 이다.

[0229] **도면의 간단한 설명**

[0230] 도 1 은 높이를 조절할 수 있는 지지부 (22) 가 있는 유동층 (12) 를 포함하는 탱크 (10) 의 세부 사항을 제공한다. 탱크 입구의 엣지에는 로빙 (21a) 가 지나는 회전식 롤러 (23a) 가 장착되고, 탱크 출구의 엣지에는 로빙 (21b) 가 지나는 회전식 롤러 (23b) 가 장착된다.

[0231] 도 2 는 단일의 원통형 압축 롤러 (24) 가 존재하고, 각도 $\alpha_1$ 을 나타내는, 유동층 (12) 를 포함하는 탱크 (10) 와 함께, 단일의 압축 롤러를 갖는 예시적인 구현예를 나타낸다.

[0232] 섬유 근처의 화살표는 섬유의 진행 방향을 나타낸다.

[0233] 도 3 은 단일의 원통형 압축 롤러 (33) 가 존재하고, 각도 $\alpha"_1$ 을 나타내는, 분말 (32) 에 대한 스프레이 건 (31) 를 포함하는 탱크 (30) 와 함께, 단일의 압축 롤러를 갖는 예시적인 구현예를 나타낸다.

[0234] 섬유 근처의 화살표는 섬유의 진행 방향을 나타낸다.

[0235] 도 4 는 3 개의 롤러-가열 시스템의 도면을 보여준다.

[0236] 도 5 는 WO 2015/121583 에 기재되어 있는 방법 (캘린더링 이후) 에 설명되고 실시예 1 에 따라서 D50 = 115 ㎛ 인 PA MPMDT/10T 폴리아미드 분말로 함침된 Zoltek, 50K 탄소 섬유 로빙의 단면도를 주사 전자 현미경으로 찍은 사진을 나타낸다.

[0237] WO 2015/121583 에 따른 방법은 함침된 로빙의 몇몇 영역에서 균일성이 결여된 섬유 재료 및 또한 주요 다공성 및 섬유의 나쁜 분포를 초래한다.

[0238] 하나의 섬유의 직경은 7 ㎛ 을 나타낸다.

[0239] 도 6 은 본 발명의 실시예 2 에 따라서 (캘린더링 이전) D50 = 115 ㎛ 인 PA MPMDT/10T 폴리아미드 분말로 함침된 Zoltek, 50K 탄소 섬유 로빙의 단면도를 주사 전자 현미경으로 찍은 사진을 나타낸다.

[0240] 하나의 섬유의 직경은 7 ㎛ 을 나타낸다.

[0241] 다음의 실시예는 본 발명의 범위를 제한 없이 예시한다.

[0242] **실시예 1 (비교예):**

[0243] Zoltek, 50K 탄소 섬유의 로빙을 WO 2015/121583 에 기재되어 있는 바와 같이 PA MPMDT/10T 로 함침시켰다.

[0244] D50 = 115 ㎛

[0245] **결과:**

[0246] 결과는 도 5 에 제시하며 함침된 로빙의 여러 영역에서 균질성이 결여되어 있고 또한 주요 다공성 및 섬유의 나쁜 분포를 보여준다.

[0247] **실시예 2: 섬유 재료 (Zoltek, 50K 탄소 섬유) 단일 층, MPMDT/10T 로 함침됨**

[0248] 하기 작동 모드를 실행하였다:

[0249] 8 cm 직경의 4 개의 원통형 및 고정 롤러가 유동층을 포함하는 탱크의 상류에 존재하며 로빙은 그 위로 이동한다.

[0250] 롤러는 54 cm 떨어져 있다 (첫 번째 롤러와 마지막 롤러 사이의 거리).

[0251] **유동층에 의한 예비함침 단계**

[0252] - 탱크 (L= 500 mm, W = 500 mm, H = 600 mm) 내, 원통형 압축 롤러 $R_1$, 직경 25 cm.

[0253] - 분말 내 0.3 초 체류 시간

[0254] - 각도 $\alpha_1$ 은 25°

[0255] - MPMDT/10T 분말에 대하여 D50 = 115 ㎛, (D10 = 49 ㎛, D90 = 207 ㎛).

[0256] - 고정식 롤러가 구비되어 있는 탱크의 엣지.

[0257] **가열 단계**

[0258] 사용된 가열 시스템은 도 4 에 기술된 가열 시스템이지만, 직경 8 mm 의, 8 개의 고정 원통형 롤러 $R'_1$ 내지 $R'_8$ 이다.

[0259] 로빙의 공급 속도는 10 m/분이다.

[0260] 사용된 적외선의 전력은 25 kW 이고; 적외선과 상부 롤러 사이의 높이는 4 cm 이고 적외선과 하부 롤러 사이의 높이는 9 cm 이다.

[0261] 각도 $\alpha'_1$ 내지 $\alpha'_8$ 은 동일하고 25° 이다.

[0262] 높이 h 는 20 mm 이다

[0263] 길이 l 은 1000 mm 이다

[0264] 8 개의 롤러는 각각 43 mm 떨어져 있다.

[0265] 가열 단계 후 각각 1 kW IR 이 일련으로 장착된 2 개의 캘린더에 의한 캘린더링.

[0266] 도 6 은 산출되는 함침된 섬유 재료를 보여준다.

[0267] 생성된 섬유 재료는 섬유의 매우 우수한 분포로 함침 균질성과 낮은 다공성을 갖는 단일 층 재료이다.

[0268] **실시예 3: 이미지 분석에 의한 다공성 수준의 결정**

[0269] 다공성은 유동층 내에 MPMDT/10T 에 의해 함침된 50K 탄소 섬유의 로빙에 대한 이미지 분석에 이어서 상기 정의된 바와 같은 가열 단계에 의해 결정되었다.

[0270] 이것은 5% 미만이다.

[0271] **실시예 4: 이론적 및 실험적 밀도 사이의 상대적인 차이 다공성 수준 결정 (일반 방법)**

[0272] a) 필요한 데이터는 다음과 같다:

[0273] - 열가소성 매트릭스의 밀도

[0274] - 섬유의 밀도

[0275] - 보강재의 평량 (grammage):

[0276] **· 예를 들어 ¼ 인치 테이프 (단일 로빙 유래) 의 선형 밀도 (g/m)**

[0277] **· 예를 들어 보다 넓은 테이프 또는 패브릭의 표면 밀도 (g/㎡)**

[0278] b) 수행할 측정:

[0279] 결과가 연구되는 재료를 대표할 수 있도록 샘플 수는 적어도 30 개여야 한다.

[0280] 수행하고자 하는 측정은 다음과 같다:

[0281] - 수집된 샘플의 치수:

[0282] **o 길이 (선형 밀도를 아는 경우).**

[0283] **o 길이 및 폭 (표면 밀도를 아는 경우).**

[0284] - 수집된 샘플의 실험 밀도:

[0285] o 공기 및 물에서의 질량 측정.

[0286] - 섬유 수준의 측정은 ISO 1172:1999 에 따라 또는 예를 들어 문헌 [B. Benzler, Applications Laboratory, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001] 에서 측정되는 바와 같이 열중량 분석 (TGA) 에 의해 측정된다.

[0287] 탄소 섬유 수준의 측정은 ISO 14127:2008 에 따라 측정될 수 있다.

[0288] 섬유 수준에서 이론적 밀도 결정:

[0289] a) 섬유 수준에서 이론적 밀도 결정:

[0290] $$\%Mf_{th} = \frac{m_l.L}{Me_{air}}$$

[0291] [식 중,

[0292] $m_l$ :테이프의 선형 밀도,

[0293] $L$ :샘플의 길이, 및

[0294] $Me_{air}$ :공기 중에서 측정한 샘플의 질량임].

[0295] 섬유 밀도 수준의 편차는 보강재 중 섬유의 양의 편차를 고려하지 않고 매트릭스 수준의 편차와 직접적으로 관련되어 있다고 가정한다.

[0296] b) 이론 밀도의 결정:

[0297] $$d_{th} = \frac{1}{\frac{1-\%Mf_{th}}{d_m} + \frac{\%Mf_{th}}{d_f}}$$

[0298] [식 중, $d_m$ 및 $d_f$ 는 매트릭스 및 섬유의 각각의 밀도임].

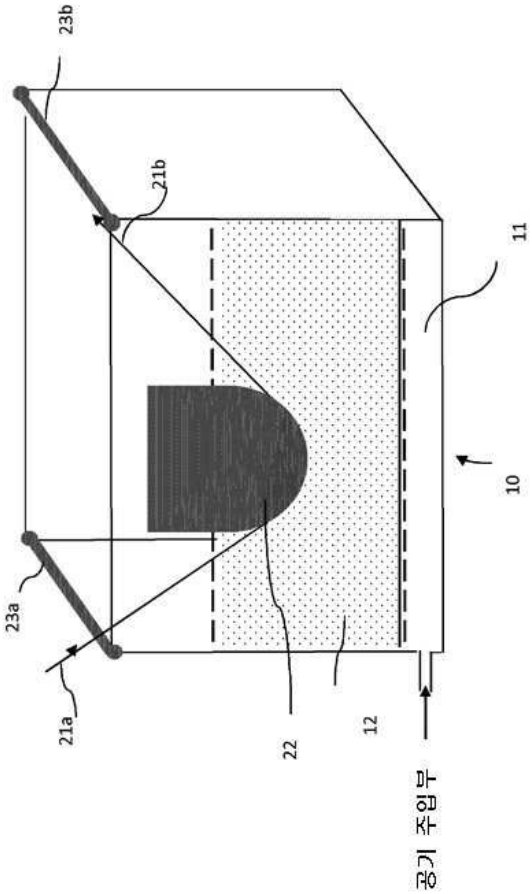
[0299] 이렇게 계산된 이론적 밀도는 샘플에 공극이 없는 경우 구할 수 있는 밀도이다.

[0300] c) 다공성의 평가:

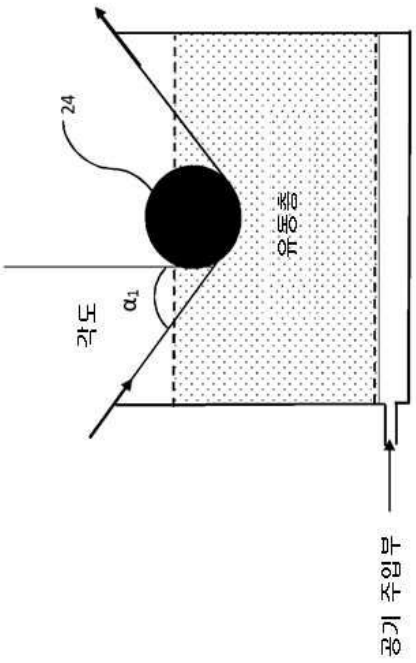
[0301] 다공성은 이론 밀도와 실험 밀도 사이의 상대 편차이다.

## 도면

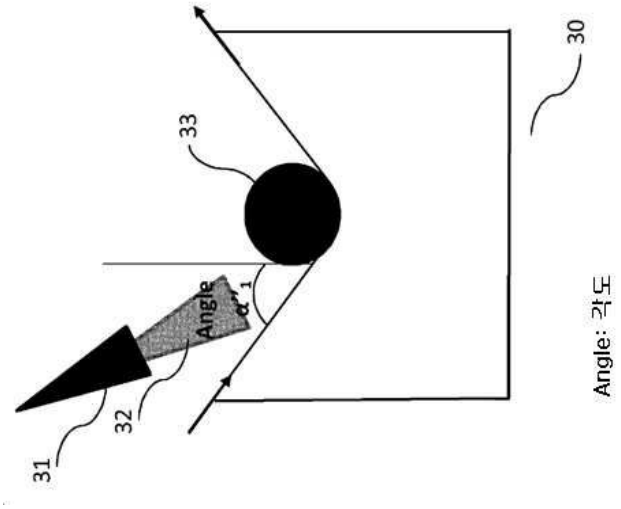
### 도면1



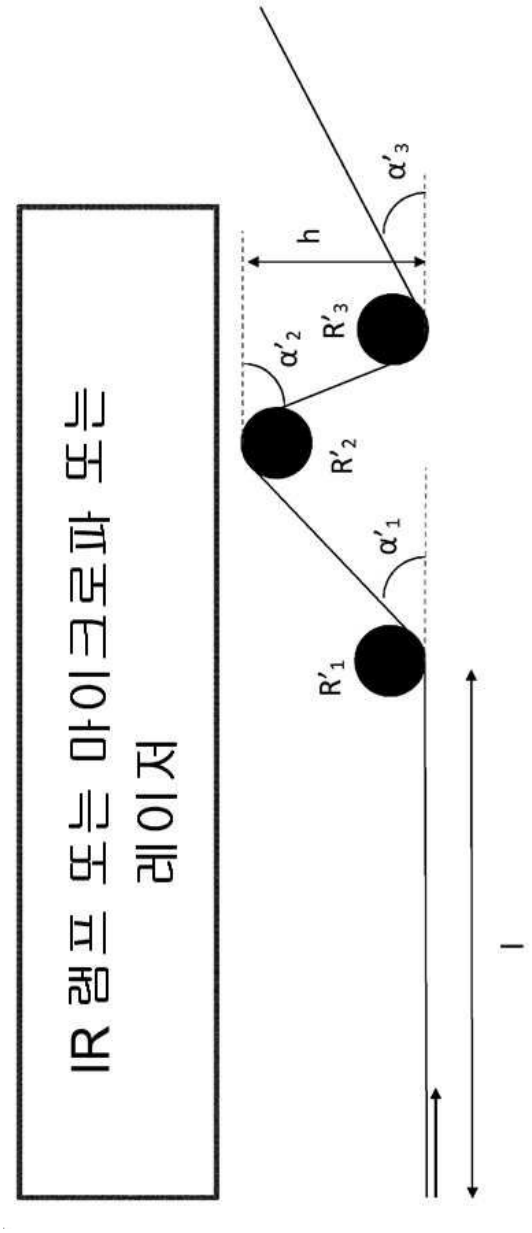

### 도면2



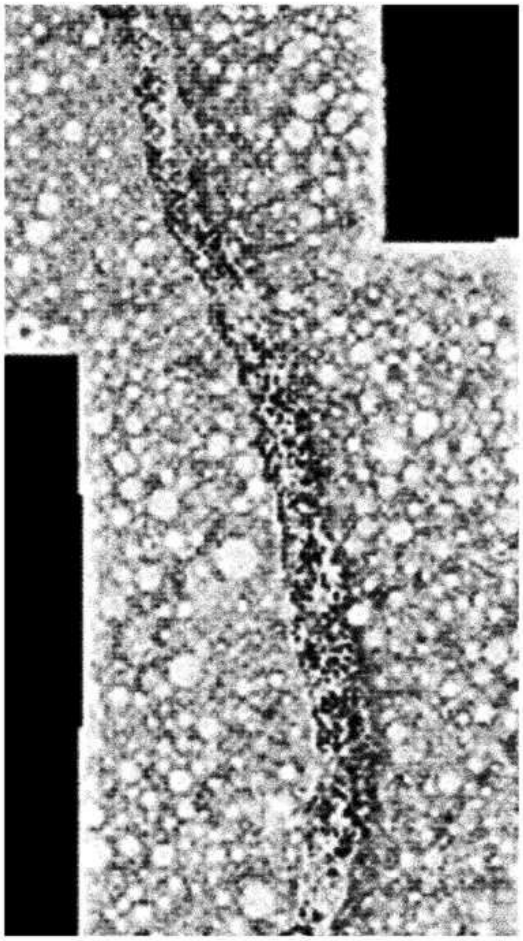
도면3



도면4



도면5



도면6

