

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 659 923 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
10.06.1998 Bulletin 1998/24

(51) Int Cl.⁶: **D04H 3/10**

(21) Numéro de dépôt: **94403005.5**

(22) Date de dépôt: **23.12.1994**

(54) **Réseau de fils de verre et matériau composite renforcé par ledit réseau**

Glasfädennetz und verstärkte Verbundwerkstoff mit diesem Netz

Glass yarns network and reinforced composite materials with this network

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT

(30) Priorité: **24.12.1993 FR 9315604**

(43) Date de publication de la demande:
28.06.1995 Bulletin 1995/26

(73) Titulaire: **VETROTEX FRANCE**
F-73000 Chambéry (FR)

(72) Inventeur: **Gulino, Joseph**
F-38240 Meylan (FR)

(74) Mandataire: **Breton, Jean-Claude et al**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc
93300 Aubervilliers Cedex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 198 776 **FR-A- 1 469 065**
FR-A- 2 278 818 **FR-A- 2 416 715**
FR-A- 2 558 180 **FR-A- 2 594 858**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8043,**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A32, AN 80-75991 & JP-A-55 117 649 (TOYOTA)
11 Septembre 1980

EP 0 659 923 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un réseau de fils de verre parallèles destiné à servir de renfort d'un mélange organique.

Les fils de verre peuvent être utilisés de multiples manières pour renforcer des matières organiques thermodurcissables ou thermoplastiques. Lorsqu'une pièce composite, obtenue à partir de telles matières renforcées est sollicitée mécaniquement lors de son emploi, il est connu de réaliser ladite pièce à partir de fils de verre orientés selon une direction privilégiée. Souvent ce type de pièce est réalisé en imprégnant de matière organique plusieurs couches de fils de verre se présentant sous la forme de nappes unidirectionnelles.

La réalisation d'une pièce composite complexe à partir d'un tel renfort se heurte à plusieurs difficultés.

La première réside dans le fait que les fils constituant ces nappes peuvent se déformer, se déplacer les uns par rapport aux autres, au cours des manipulations qui interviennent entre le moment de la fabrication desdites nappes et celui de la réalisation de la pièce composite.

Pour remédier à cet inconvénient, il est connu, d'après la demande de brevet français FR-A-2 594 858 de réaliser une nappe de fils parallèles, par exemple de fils de verre, assemblés à l'aide de fils de liage transversaux thermofusibles. On obtient une nappe dont les fils ne peuvent plus se déplacer les uns par rapport aux autres grâce à un traitement thermique, qui provoque la fusion des fils de liage et, par là même, le collage des fils de verre entre eux. Après ce traitement, la nappe peut être manipulée, découpée sans aucun risque de déformation. La rigidité ainsi conférée à la nappe entrave toute déformation ultérieure qu'il serait souhaitable de lui faire subir lors de la réalisation d'une pièce composite.

La seconde difficulté réside dans la réalisation d'une pièce composite complexe, dans lequel les renforts disposés parallèlement sont orientés dans un plan selon au moins deux directions différentes pour suivre la forme de ladite pièce. En effet, une telle pièce nécessite la juxtaposition d'au moins deux nappes de renforts parallèles selon deux orientations différentes. Cette répartition des renforts se traduit par une discontinuité lorsqu'on passe d'une nappe à l'autre. Si la zone dans laquelle se trouve cette discontinuité, qu'elle soit en surface ou au sein du matériau composite, est soumise à des efforts, des surcontraintes apparaîtront dans cette zone avec comme conséquence le risque d'une dégradation rapide du matériau. D'autre part, les orientations différentes des nappes du renfort induisent également des surcontraintes sur toute la périphérie de la pièce en matériau composite.

La présente invention a pour objet, un réseau de fils de verre parallèles tel que lesdits fils puissent être utilisés comme renforts dans une pièce composite complexe, en évitant toute discontinuité au sein de ladite pièce.

La présente invention a pour objet, un réseau de fils parallèles susceptibles d'être déformé et qui possède une stabilité suffisante pour être manipulé sans risquer de provoquer le déplacement accidentel d'un ou plusieurs fils lors de la réalisation d'une pièce composite complexe.

La présente invention a pour objet, un réseau de fils de verre parallèles dans lequel le mode de liaison desdits fils entre eux est tel qu'il n'affecte pratiquement pas la résistance à la fatigue d'une pièce composite dans lequel ledit réseau sert de renfort.

La présente invention a également pour objet un matériau composite renforcé par un tel réseau de fils de verre parallèles.

Ces buts sont atteints grâce à un réseau de fils de verre parallèles destiné à être associé à un mélange organique pour réaliser un matériau composite, ledit réseau étant formé d'une multiplicité de fils de verre continus, disposés parallèlement sous la forme d'une nappe plane, lesdits fils étant reliés les uns aux autres par des fils disposés transversalement à ladite nappe selon un mode de liage appelé chaînette, les fils de verre étant rendus partiellement solidaires au moyen d'un liant organique thermoplastique, et les fils de liage présentant un module d'élasticité inférieur à celui du fil de verre et une température de fusion ou de ramollissement supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du liant.

La manipulation de la nappe de verre, la déformation du réseau de fils de verre parallèles qui lui sont associés et la conservation de cette déformation sont grandement facilitées par le dépôt d'une matière organique, liquide ou sous forme de poudre à la surface de la nappe. La quantité pondérale de matière organique déposée est généralement supérieure à 0,5% par rapport au poids de la nappe et, de préférence, inférieure à 2%.

Par commodité, cette matière organique de dépôt sera appelée dans la suite de la description «liant».

Le liant est déposé à une température inférieure à sa température de ramollissement ou de fusion et réchauffé à la surface de la nappe jusqu'à une température supérieure à son point de ramollissement ou de fusion afin d'assurer l'adhésion du liant à la surface de la nappe. Par ramollissement, on entend le passage de la phase solide à une phase suffisamment visqueuse pour assurer l'adhésion du liant à la nappe. La température de ramollissement ou de fusion du liant choisi est généralement supérieure à environ 40°C et inférieure à environ 130°C.

Après refroidissement et retour au-dessous de cette température de ramollissement ou de fusion du liant et de la nappe, cette dernière présente un état de consolidation tel que sa manipulation en est grandement facilitée. Par consolidation, on entend un état tel que les caractéristiques intrinsèques du réseau de fils de verre parallèles et de la nappe déformée ne soient pas altérées par des manipulations successives.

L'une des caractéristiques avantageuses du réseau de fils de verre selon l'invention est son aptitude à pouvoir se déformer, par exemple dans un plan, de manière à infléchir, dans une zone déterminée l'orientation des fils de verre constituant la nappe. Ce changement d'orientation est effectué, pour l'ensemble des fils de la nappe, par rapport à un des fils transversaux qui lient lesdits fils. Par commodité, ces fils transversaux seront appelés dans la suite de la description fils de liage. Par ce changement d'orientation on peut ainsi obtenir l'équivalent de deux nappes liées l'une à l'autre et faisant entre elles un angle bien défini.

La déformation géométrique du réseau de fils de verre parallèles doit se produire à une température supérieure au point de ramollissement ou de fusion du liant. Le réseau de fils de verre ainsi déformé, après retour à une température inférieure à la température de ramollissement ou de fusion du liant, présente également un état de consolidation tel que sa manipulation en est grandement facilitée et sa géométrie de déformation facilement conservée.

L'une des caractéristiques avantageuses du réseau de fils selon l'invention est que les fils de liage utilisés sont constitués d'une matière dont la température de fusion ou de ramollissement est supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du liant. Ainsi le réseau peut-il être déformé et consolidé par refroidissement à plusieurs reprises sans jamais perdre la potentialité d'orientation des fils passant à travers les boucles de la chaînette.

Lors de la réalisation d'un matériau composite renforcé par un réseau de fils de verre parallèles du type de celui de l'invention, les fils de liage lorsqu'ils sont en verre, abaissent considérablement la résistance à la fatigue de ce matériau, à cause des effets d'orientation transverse par rapport à la direction principale de sollicitation mécanique du matériau.

Un tel phénomène est nettement réduit lorsque le fil de liage est constitué d'une matière dont le module d'élasticité est inférieur à celui du verre, et cela d'autant mieux que ce module se rapproche de celui de la matrice organique à renforcer.

Le mode de liage des fils de la nappe du réseau selon l'invention est une chaînette et, de préférence, une chaînette à mailles fermées. Ce mode de liage par une chaînette permet aux fils de la nappe de verre d'être maintenus au sein de celle-ci, tendus et sans ondulations ce qui permet d'accroître considérablement la résistance en fatigue d'un matériau composite constitué d'un tel renfort.

D'autre part, ce mode de liage permet de conserver un espacement constant et défini entre les fils de verre de la nappe afin d'assurer un bon écoulement de la résine organique au sein du renfort durant la phase de moulage pour l'obtention du matériau composite.

Enfin, ce mode de liage, de par sa cohésion, permet d'éviter tout risque de déplacement aléatoire des mèches de fils de verre durant la phase de moulage lorsque

la pression d'injection ou de compression devient élevée, ce qui améliore la reproductibilité des pièces moulées.

Le fil choisi comme fil de liage ou chaînette est de préférence un fil organique. Lorsque le réseau de fils selon l'invention est destiné à renforcer une matière organique déterminée, le fil de liage ou chaînette peut être constitué d'une matière identique ou similaire.

L'aptitude à la déformation du réseau de fils de verre selon l'invention est étroitement dépendante de l'intervalle séparant deux fils de liage ou chaînettes consécutifs. Pour obtenir une inflexion de la nappe de fils parallèle dans un plan, sans provoquer de plis ou d'ondulations, il est préférable que l'intervalle le plus faible entre deux fils de liage consécutifs soit au moins égal à 5 millimètres. Les fils de liage dans le réseau de fils selon l'invention sont en général régulièrement espacés.

Dans le réseau de fils, les fils de verre peuvent être répartis dans la nappe sous la forme d'une série de mèches, chaque mèche étant formée par la réunion de plusieurs fils. Dans le cadre de l'invention, les mèches formant la nappe ont un titre d'au moins 300 tex. Les fils de verre, répartis ou non sous forme de mèches, sont eux-mêmes constitués d'une multiplicité de filaments continus dont le diamètre moyen est au moins égal à 10 micromètres.

Le réseau de fils selon l'invention est utilisé pour renforcer des matières organiques thermodurcissables ou thermoplastiques. Le matériau composite réalisé comprend au moins une couche d'un tel réseau. Dans ce matériau la ou les couches de fils qui le renforcent peuvent être constituées chacune d'un réseau selon l'invention dont la nappe est déformée par rapport à au moins un fil de liage, de manière que les fils sont répartis en au moins deux groupes de fils parallèles faisant entre eux un angle déterminé. Ainsi, le matériau composite peut comprendre une ou plusieurs nappes de fils parallèles qui, après une ou plusieurs déformations, sont restées planes. Chaque déformation a alors simplement consisté en une rotation dans le plan initial de chaque fil ou mèche autour des différents points de chaînette d'un fil de liage déterminé.

Le matériau composite peut également comprendre une ou plusieurs nappes qui, après une ou plusieurs déformations, présentent une courbure, un cintrage par rapport au plan initial de la nappe. Chaque déformation a alors consisté en une rotation de chaque fil ou mèche autour d'au moins un fil de liage, choisi comme axe de déformation, de manière à former un angle déterminé par rapport au plan initial de la nappe. Le réseau de fils parallèles selon l'invention permet ainsi de réaliser des pièces composites tridimensionnelles de forme complexe.

Les avantages de la présente invention seront mieux compris à travers l'exemple décrit ci-après qui est illustré par une figure unique.

Cette figure représente schématiquement un fragment d'un réseau de fils de verre selon l'invention.

Ce réseau est constitué d'une série de mèches de stratifil 10 disposées parallèlement les unes aux autres dans un plan. Chaque mèche a un titre de 1200 tex et elle est constituée de filaments dont le diamètre moyen est de l'ordre de 17 micromètres. La nappe de mèches 10 est maintenue par une chaînette fermée 11 constituée d'un fil polyester d'un titre de 50 dtex. Les mèches 10 sont liées entre elles par ladite chaînette en utilisant un métier du type tricot à mailles jetées. L'intervalle « d » entre deux chaînettes consécutives est de 8 millimètres.

Comme l'indique la figure, ce réseau peut être déformé par rapport à la chaînette 12. En restant dans un plan les mèches 10 ont pivoté d'un angle α en utilisant les boucles de la chaînette 12 comme charnières. Ce changement d'orientation est effectué sans formation de pli ou d'ondulation de la nappe. Le même réseau peut être déformé par rapport à plusieurs chaînettes pour suivre des formes complexes. Grâce à cette grande souplesse, le réseau selon l'invention peut jouer le même rôle que plusieurs nappes juxtaposées et orientées différemment, mais sans présenter de discontinuité d'une extrémité de la nappe de fils de verre à l'autre.

Ainsi, une plaque plane, incurvée à ses deux extrémités, de 70 cm de longueur de 10 cm de largeur a été réalisée en empilant 10 couches d'un réseau de mèches de fils de verre tel que défini précédemment.

Chaque couche est formée d'un réseau de mèches de fils sur lequel a été déposé préalablement un liant thermoplastique en poudre. Ce liant déposé à raison de 1% en poids de verre est un polyester commercialisé sous la référence NEOXIL 940 HF-2B par la Société DSM. La déformation du réseau est consolidée par le refroidissement, après un traitement thermique à 80°C.

L'empilement réalisé a été imprégné d'une résine constituée par un système commercialisé par la Société THE DOW CHEMICAL Co sous les marques de fabrication D.E.H. 39 et D.E.R. 332.

Revendications

1. Réseau de fils parallèles destiné à être associé à un mélange organique pour réaliser un matériau composite, ledit réseau étant formé d'une multiplicité de fils de verre continus, disposés parallèlement sous la forme d'une nappe plane, lesdits fils étant reliés les uns aux autres par des fils disposés transversalement à ladite nappe selon un mode de liage appelé chaînette, les fils de verre étant rendus partiellement solidaires au moyen d'un liant organique thermoplastique, et les fils de liage présentant un module d'élasticité inférieur à celui du fils de verre et une température de fusion ou de ramollissement supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du liant.

2. Réseau selon la revendication 1, **caractérisé en ce**

que la température de fusion du liant est comprise entre environ 40 et 130°C.

3. Réseau selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les fils de liage sont régulièrement espacés selon un intervalle d'au moins 5 millimètres environ.

4. Réseau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fils de verre sont répartis dans la nappe sous la forme d'une série de mèches, chaque mèche ayant un titre au moins égal à 300 Tex.

5. Réseau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les filaments de verre sont constitués de filaments dont le diamètre moyen est au moins égal à 10 micromètres.

6. Matériau composite formé d'un mélange organique thermodurcissable ou thermoplastique renforcé par des fils de verre, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une couche d'un réseau de fils de verre tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 5.

7. Matériau composite selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la ou les couches de fils qui renforcent ledit matériau sont constituées chacune d'un réseau dont la nappe de fils de verre est déformée par rapport à au moins un fil de liage, de manière que les fils sont répartis en au moins deux groupes de fils parallèles faisant entre eux un angle déterminé.

8. Matériau composite selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la nappe est déformée en demeurant dans un plan, chaque fil ou mèche formant ladite nappe ayant subi une rotation autour de chaque axe perpendiculaire à ladite nappe et passant dans la zone de contact entre ledit fil ou ladite mèche et le fil de liage choisi comme axe de déformation.

9. Matériau composite selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins deux couches d'un réseau formé d'une nappe de fils de verre rendus solidaires par une chaînette polyester, lesdites couches renforçant un mélange à base de résine époxyde.

Patentansprüche

1. Netz aus parallelen Fäden, das zur Herstellung eines Verbundmaterials mit einem organischen Gemisch verbunden werden soll und aus einer Vielzahl endloser Glasfäden gebildet ist, welche in Form ei-

ner flachen Bahn parallel angeordnet und durch Fäden miteinander verbunden sind, die quer zu dieser Bahn in einer als Kettenstich bezeichneten Bindungsart angeordnet sind, wobei die Glasfäden teilweise durch ein thermoplastisches organisches Bindemittel fest verbunden werden und die Bindungsfäden einen Elastizitätsmodul, der kleiner als der der Glasfäden ist, und eine Schmelz- oder Erweichungstemperatur, die höher als die Schmelz- oder Erweichungstemperatur des Bindemittels ist, besitzen.

2. Netz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schmelztemperatur des Bindemittels zwischen etwa 40 und 130 °C beträgt.
3. Netz nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abstand der Bindungsfäden regelmäßig ist und mindestens etwa 5 Millimeter beträgt.
4. Netz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Glasfäden in der Bahn in Form einer Reihe von Strängen verteilt sind, die jeweils einen Titer von mindestens 300 tex besitzen.
5. Netz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Glasfilamente aus Filamenten bestehen, deren mittlerer Durchmesser mindestens 10 Mikrometer beträgt.
6. Verbundmaterial, das aus einem durch Glasfäden verstärkten duroplastischen oder thermoplastischen organischen Gemisch gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** es wenigstens eine Schicht aus einem wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Glasfadennetz enthält.
7. Verbundmaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fadenschicht/en, die dieses Material verstärkt/verstärken, jeweils aus einem Netz bestehen, dessen Glasfadenbahn in bezug auf wenigstens einen Bindungsfaden derart verformt ist, daß die Fäden in mindestens zwei Gruppen paralleler Fäden unterteilt sind, die zueinander einen festgelegten Winkel bilden.
8. Verbundmaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bahn verformt ist, wobei sie in einer Ebene bleibt und jeder Faden oder Strang, der die Bahn bildet, eine Drehung um die jeweilige Achse erfahren hat, die zu dieser Bahn senkrecht steht und durch den Kontaktbereich zwischen dem Faden oder Strang und dem Bindungsfaden, der als Verformungsachse gewählt worden ist, geht.
9. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 6 bis

8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens zwei Schichten aus einem Netz enthält, das von einer Bahn aus Glasfäden gebildet wird, die durch einen Polyesterkettenstich fest verbunden worden sind, wobei diese Schichten ein Gemisch auf Epoxidharzgrundlage verstärken.

Claims

1. Network of parallel threads to be associated with an organic compound to produce a composite material, the network being formed by a multiplicity of continuous glass threads, arranged in parallel in the form of a flat sheet, the threads being connected to one another by threads arranged transversely to the sheet in accordance with a method of binding known as chain stitching, the glass threads being partially bonded by means of a thermoplastic, organic binder, and the binding threads having a modulus of elasticity lower than that of the glass threads and a melting or softening temperature greater than the melting or softening temperature of the binder.
2. Network according to Claim 1, characterised in that the melting temperature of the binder is approximately between 40 and 130°C.
3. Network according to Claim 1 or Claim 2, characterised in that the binding threads are regularly spaced at intervals of, approximately, at least 5 millimetres.
4. Network according to any one of the preceding Claims, characterised in that the glass threads are distributed in the sheet in the form of a series of roves, each rove having a yarn count of at least 300 tex.
5. Network according to any one of the preceding Claims, characterised in that the glass filaments are constituted by filaments whose average diameter is at least 10 micrometres.
6. Composite material formed by a thermosetting or thermoplastic, organic compound reinforced by glass threads, characterised in that it comprises at least one layer of a network of glass threads as defined by any one of Claims 1 to 5.
7. Composite material according to Claim 6, characterised in that the layer(s) of threads which reinforce the material are each constituted by a network in which the sheet of glass threads is deformed relative to at least one binding thread, such that the threads are distributed in at least two groups of parallel threads forming a specific angle relative to one another.

8. Composite material according to Claim 7, characterised in that the sheet is deformed whilst remaining in a plane, each thread or rove forming the sheet having been rotated about each axis perpendicular to the sheet and passing through the region of contact between the thread or the rove and the binding thread selected as the axis of deformation. 5
9. Composite material according to any one of Claims 6 to 8, characterised in that it comprises at least two layers of a network formed by a sheet of glass threads joined to one another by polyester chain stitching, the layers reinforcing a compound based on an epoxy resin. 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

