

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 22129

⑤④ Matériaux composites constitués de fibres (verre, carbone ou polyamide aromatique) sous forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, et d'une matrice hybride (macropolymère thermoplastique soluble et résine thermodurcissable) non combustible, et procédé pour les fabriquer.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). D 06 N 7/06; B 29 D 3/02, 9/06; B 29 G 5/00;
C 08 L 59/00, 69/00, 73/10, 75/20.

②② Date de dépôt..... 16 octobre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 16 octobre 1979, n° P 29 41 785.4.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

⑦① Déposant : Société dite : TECHNOCHÉMIE GMBH VERFAHRENSTECHNIK, société à responsabilité limitée, résidant en RFA.

⑦② Invention de : Horst Stenzenberger.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne des matériaux composites qui sont constitués de fibres, par exemple de fibres de verre, de fibres de carbone ou de fibres de polyamides aromatiques (dites fibres d'"Aramide:") sous la forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, et d'une matrice résistant aux températures élevées, c'est-à-dire non combustible. Elle concerne également un procédé permettant de fabriquer ces matériaux composites.

Les principaux domaines d'application des matériaux composites conformes à l'invention sont ceux des éléments de construction, des isolants thermiques et électriques et des matériaux de protection contre l'incendie.

On sait qu'il est possible de fabriquer des matériaux composites très solides et supportant bien les contraintes thermiques à l'aide de résines ou de polymères ayant une bonne résistance aux températures élevées, en dissolvant la résine d'imprégnation dans un solvant de manière à obtenir un vernis pour imprégnation, en imprégnant avec ce vernis des matériaux fibreux, tels que des fibres de carbone, des fibres de verre, des fibres de bore ou des fibres organiques à haut module en polyamides aromatiques ("Aramides") sous la forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, puis en chassant le solvant par évaporation, opérations qui donnent un matériau fibreux pré-imprégné (dit "prepreg") qui peut être transformé par moulage sous pression, à haute température, en stratifiés fibreux résistant bien aux températures élevées.

Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3 179 614 décrit des poly-imides linéaires totalement aromatiques avec lesquels on peut, en passant par des précurseurs solubles, en l'espèce les acides poly-amido-

carboxyliques, fabriquer des stratifiés, cela en effectuant l'imidation à température élevée et sous pression. Le passage de l'acide poly-amido-carboxylique au poly-imide totalement aromatique, réaction qui a lieu dans un intervalle de température allant de 220 à 300°C, s'accompagne d'une libération d'eau, laquelle conduit à la formation de pores dans le stratifié. Toutefois, la présence de pores dans la matrice n'est pas bonne pour les propriétés mécaniques des matériaux composites fibreux et ne permet pas que les propriétés mécaniques propres aux fibres soient pleinement exploitées. Cette difficulté a conduit à la mise au point de résines poly-imides thermodurcissables ("duromères") qui sont décrites par exemple dans les brevets français n^{os} 1 455 514 et 1 555 564, dans les demandes de brevets (premiers fascicules publiés) de la R.F.A. n^{os} 2 530 571, 2 754 632 et 2 754 631 ainsi que dans les brevets des Etats Unis d'Amérique n^{os} 3 839 287, 3 689 464 et 3 562 223.

Les résines des brevets et demandes de brevets qui viennent d'être cités ont ceci de commun que le durcissement, c'est-à-dire le passage de l'état monomère à l'état polymère, ne se fait pas avec libération de produits de condensation conduisant à la formation de pores lorsque les résines servent à fabriquer des stratifiés fibreux. Elles ont cependant l'inconvénient de nécessiter, en raison de leurs propriétés de solubilité, des solvants fortement polaires, à haut point d'ébullition, pour la préparation de la solution d'imprégnation. Ces solvants, à cause de leur bonne affinité pour les résines, ne peuvent être éliminés complètement des stratifiés qu'avec difficulté. Le solvant qui subsiste dans le stratifié après le durcissement a un effet plastifiant gênant, en particulier à température élevée, et finalement il nuit beaucoup aux propriétés

mécaniques à haute température.

On sait en outre (état de la technique) qu'il est possible d'utiliser des polymères thermoplastiques, par exemple des polysulfones, comme matrice pour des stratifiés fibreux. Pour fabriquer ces stratifiés fibreux on place en couches alternées, dans une presse à plateaux chauffants, des matériaux fibreux pré-imprégnés ("prepregs") à très faible teneur en polymère thermoplastique, c'est-à-dire environ 10 à 15 %, et des feuilles en le polymère thermoplastique et on comprime le tout à des températures supérieures au point de fusion du prepreg thermoplastique de manière à obtenir un stratifié homogène dépourvu de pores. Mais, pour que cette technique soit applicable, il faut que la résine thermoplastique soit soluble dans des solvants appropriés pour la coulée de feuilles, et que le polymère linéaire subisse une véritable fusion. Naturellement ces stratifiés, du fait qu'ils contiennent un liant soluble, sont sensibles aux solvants; pour qu'ils puissent être utilisés à des températures élevées, par exemple à 250°C, il est nécessaire que les points de fusion soient de l'ordre de 350°C ou supérieurs à cette valeur (littérature : Phillips & Murphy, RAE Technical Report No. 76140 d'Octobre 1976).

Cela étant, les présents inventeurs ont trouvé que des mélanges de polymères morphologiquement thermoplastiques solubles et de résines thermodurcissables ("duromères") peuvent très bien être transformés en feuilles dépourvues de solvant, et que ces feuilles peuvent servir à fabriquer des stratifiés fibreux, par la technique citée de la compression de feuilles de polymères et de prepregs pauvres en résines, dans la presse, à des températures élevées.

L'avantage de ce mode opératoire réside

dans le fait que, d'une part, on obtient des stratifiés totalement dépourvus de solvants et sans pores et que, d'autre part, les stratifiés obtenus, du fait qu'ils contiennent un poly-imide thermodurcissable très réticulé, résistent bien aux solvants après durcissement.

Une autre particularité, qui constitue également un progrès, est qu'on peut régler facilement les propriétés rhéologiques à la compression en agissant sur la teneur en résine thermodurcissable, fusible à basse température. Cela revient à dire que les feuilles fondent selon la teneur en la résine thermodurcissable et selon son point de fusion. Lors de la compression il suffit donc d'appliquer des pressions de travail relativement faibles.

La présente invention a pour objet des matériaux composites constitués de fibres, par exemple de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de bore ou de fibres de polyamides aromatiques, sous la forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, et d'un liant peu inflammable et résistant aux températures élevées, matériaux composites caractérisés en ce qu'ils comportent, comme liant, une matrice hybride constituée d'un macropolymère thermoplastique soluble et d'une résine thermodurcissable.

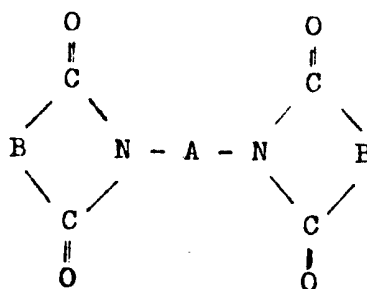
Une bonne variante est caractérisée en ce que le rapport du polymère thermoplastique à la résine thermodurcissable de la matrice hybride est compris entre 95 : 5 et 5 : 95.

Comme composante thermoplastique de la matrice hybride on utilise de préférence un macropolymère soluble, résistant aux températures élevées, pris dans l'ensemble constitué par les polysulfones, les poly-hydantoïnes, les polycarbonates, les polyamides, les poly-imides, les poly-amide-imides, les poly-phé-

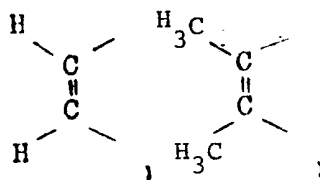
nyl-quinoxaline, les poly-benzimidazoles, les poly-oxa diazoles et les poly-benzoxazoles.

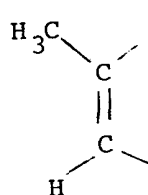
Une autre bonne variante est caractérisée en ce que la composante thermoplastique de la matrice hybride est une résine soluble, résistant aux températures élevées, prise dans l'ensemble constitué par les polyesters, les époxydes, les bis-maléimides et les prépolymères porteurs de groupes acétyléniques terminaux.

Une autre variante, très appréciée aussi, est caractérisée en ce que la matrice hybride contient, comme composante thermoplastique, un polyamide-imide qui peut être obtenu à partir du dianhydride de l'acide benzophénone-tétracarboxylique, de l'acide m-amino-benzoïque et du diamino-diphénylméthane et, comme composante thermodurcissable, un bis-maléimide répondant à la formule générale

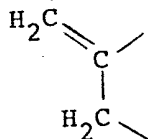


dans laquelle A représente un radical organique bivalent à au moins deux atomes de carbone et B l'un des radicaux organiques bivalents suivants :

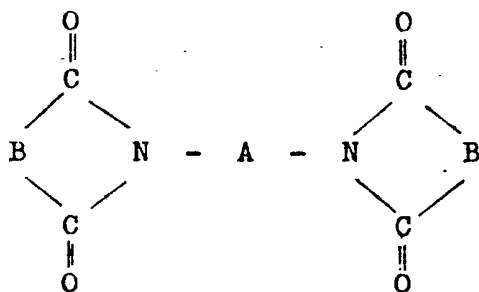




et

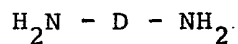


5 Une autre variante, également très intéressante, des matériaux composites conformes à l'invention est caractérisée en ce que la composante thermoplastique est une polyéther-sulfone et la composante thermodurcissable un prépolymère de poly-imide qui peut être obtenu par réaction d'un bis-maléimide de formule générale



avec une diamine de formule générale

10



dans laquelle D représente un radical organique bivalent contenant au moins deux atomes de carbone, le rapport molaire entre le bis-imide et la diamine étant de

préférence compris entre 1,2 et 5.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de matériaux composites constitués de fibres, par exemple de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de bore ou de fibres de polyamides aromatiques, sous la forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, et d'une matrice hybride, ininflammable et résistant aux températures élevées, constituée d'un macropolymère thermoplastique et d'une résine thermodur-

5 cissable, procédé caractérisé en ce qu'on comprime à des températures élevées des couches superposées qui sont alternativement des feuilles de la matrice hybride et des preregs, pauvres en résine, de la matrice hybride.

Pour fabriquer les matériaux composites on procède de préférence de la façon suivante : on place en couches alternées superposées, dans une presse, des feuilles de la matrice hybride dépourvues de solvant, feuilles dans lesquelles la résine thermodurcissable se

15 trouve à l'état non durci, en grande partie monomère, ainsi que des "preregs" qui renferment d'environ 5 à 20 % de la matrice hybride, et on comprime sous pression à des températures auxquelles la résine thermodurcissable passe à l'état liquide, après quoi on effectue la

20 réticulation sous pression à haute température.

Les différentes étapes de la fabrication de matériaux composites à partir d'une matrice hybride thermoplastique-thermodurcissable sont de préférence les suivantes :

- 30 a) fabrication de feuilles hybrides constituées d'un polymère thermoplastique résistant à haute température et d'une résine poly-imide thermodurcissable à l'état non-durci,
- b) fabrication d'un matériau pré-imprégné, ou prepreg,

constitué de fibres pré-orientées sous la forme de stratifils ("rovings"), de tissus, de tricotés ou de non-tissés, et de la matrice hybride, la teneur en résine étant d'environ 15 %,

- 5 c) compression des feuilles et prepregs de manière à en faire un stratifié ayant de bonnes propriétés mécaniques et une grande stabilité thermique.

10 Les différents stades opératoires et produits qui sont de préférence mis en jeu pour la nouvelle technique sont décrits en détail dans ce qui suit.

Pour que l'on puisse appliquer le nouveau procédé de fabrication de stratifiés perfectionnés résistant à haute température il faut que l'on puisse fabriquer des feuilles hybrides constituées du polymère thermoplastique résistant à haute température et de la résine thermodurcissable, elle-même stable à haute température.

20 Le rôle du polymère thermoplastique est de conférer à la feuille la résistance mécanique requise.

En principe on peut utiliser tous les polymères thermoplastiques filmogènes qui permettent de fabriquer, à l'aide de solvants, des prepregs à faible teneur en résine.

25 Pour fabriquer des stratifiés résistant à haute température on utilise des polymères thermoplastiques qui sont eux mêmes résistants à haute température, par exemple des polysulfones, des polyhydantoïnes, des polycarbonates, des polyamides aromatiques, des polyamide-imides, des polyimides, des polyphényl-quinoxalines, des poly-quinoxalines, des polyoxadiazoles et des poly-thiadiazoles.

30 Par le brevet des E.U.A. n° 3 708 458 on connaît des co-poly-imides qui se dissolvent bien

dans des solvants organiques, tels que le diméthylformamide, le diméthyl-acétamide et la N-méthylpyrrolidone, et qui peuvent servir à fabriquer des pellicules par coulée de leurs solutions dans ces solvants.

5 Pour fabriquer des feuilles hybrides on dissout la résine thermodurcissable ainsi que la résine thermoplastique dans un solvant approprié pour les deux résines, puis on fabrique une feuille sur un support par coulée et séchage.

10 Une autre condition pour que le nouveau procédé puisse être exécuté est qu'il soit possible de fabriquer des prepregs ayant une teneur en résine comprise entre 5 et 20 % en se servant d'une solution de la matrice hybride, ce que l'on parvient à réaliser,
15 avec des polymères solubles, en faisant passer les fibres, sous la forme de tissus, de tricots, de stratifils ou de non-tissés, à travers la solution, en imprégnant ainsi les fibres, en laissant s'écouler l'excès de résine et en éliminant les solvants de la
20 matière fibreuse imprégnée, par séchage, par exemple dans une étuve à circulation d'air.

 La fabrication des nouveaux matériaux composites s'effectue ensuite de façon simple. On superpose en couches alternées les prepregs et les
25 feuilles hybrides et on durcit cet empilement, dans une presse à plateaux chauffés, sous pression, à une température comprise par exemple entre 170 et 280°C.

 On obtient ainsi un stratifié dans lequel la matrice hybride joue le rôle de liant. Les
30 stratifiés sont dépourvus de pores et ils ont de bonnes propriétés mécaniques, même à des températures de l'ordre de 250°C.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1 :

5 Pour la fabrication d'un stratifié à base d'un tissu de verre on utilise les matières premières suivantes :

- 10 a) un polyamide-imide (PAPI) linéaire, morphologiquement thermoplastique, qui a été préparé à partir du dianhydride de l'acide benzophénone-tétracarboxylique, de l'acide m-amino-benzoïque et du diamino-4,4' diphénylméthane. Ce polyamide-imide est soluble dans le diméthylformamide, le diméthylacétamide et la N-méthylpyrrolidone et il a une viscosité inhérente de 15 0,5 dl/g.
- b) le bis-maléimido-4,4' diphénylméthane comme résine imide thermodurcissable.
- 20 c) un tissu de verre à armure satin d'un grammage de 290 à 310 g/m², qui a été apprêté avec un adjuvant d'adhérence à base d'aminosilanes du commerce.

On dissout 6,15 g du polyamide-imide thermoplastique dans 55,35 g de diméthylformamide. On prépare par ailleurs une solution de 6,15 g de bis-maléimido-4,4' diphénylméthane dans 55,35 g de diméthylformamide.

30 On mélange les deux solutions et l'on obtient ainsi une solution à 10 % de la matrice hybride dans du diméthylformamide. On fabrique une feuille avec cette solution en la coulant sur une plaque de verre cristal de 400 x 400 mm. On chasse le solvant par séchage à 60°C pendant 3 heures et à 75°C pendant 18 heures, à tel point que la feuille puisse

être retirée de la plaque de verre. Après avoir été séchée dans l'étuve à circulation d'air pendant 19 heures à 70°C la feuille a une teneur résiduelle en solvant de 8,50 %.

5 On prépare en outre une solution à 15 % de la matrice hybride dans du diméthylformamide, avec un rapport du thermoplastique au thermodurcissable de 1 : 1.

10 On imprègne des morceaux de tissu de verre de 150 x 150 mm en les trempant dans la solution de la matrice hybride, on laisse s'écouler l'excès de solution et on sèche les prepregs dans une étuve à circulation d'air à 70°C pendant 18 heures. Avec un seul trempage on obtient des prepregs dont la teneur en la matrice hybride est de 9 à 10 %; après deux trempages, la teneur
15 en résine est de 16 à 17 %. Le prepreg a une teneur résiduelle en solvant de 0,75 %.

20 Pour fabriquer un stratifié à base d'un tissu de verre on superpose en couches alternées, entre deux feuilles d'aluminium, 8 prepregs à base de tissu de verre et 9 feuilles hybrides, on durcit l'ensemble dans une presse à plateaux chauffés pendant 3 heures à 220°C sous une pression de 3,9 MPa, ensuite on refroidit, on démoule et on recuit à 250°C pendant 15 heures.

25 Le stratifié obtenu a, à la température ambiante, les propriétés suivantes :

	Teneur en fibres	45 % en volume
	Teneur en résine	55 % en volume
30	Masse volumique	1,82 g/cm ³
	Résistance à la flexion	4,7 MPa (DIN 53452)
	Module de flexion	189 MPa (DIN 53452)

Résistance au cisaillement 0,44 MPa.
interlaminaire

A 250°C la résistance mécanique résiduelle est encore de 70 % par rapport à la valeur de départ.

5 EXEMPLE 2 :

On applique le mode opératoire décrit à l'exemple 1 pour fabriquer un stratifié à base d'un tissu de verre, compact, dépourvu de pores et résistant à température élevée. Au lieu du polyamide-imide on utilise une copolyéther-sulfone comme constituant thermoplastique de la matrice hybride. En raison des bonnes propriétés filmogènes de la polysulfone, dues au poids moléculaire élevé, le rapport du thermoplastique au thermodurcissable est de 1 : 2.

15 Comme résine thermodurcissable on utilise, de même qu'à l'exemple 1, le bis-maléimido-4,4' diphénylméthane. Le stratifié qui a été durci à 210°C sous 3,9 MPa a les propriétés suivantes :

	Teneur en fibres	50 % en volume
20	Masse volumique	1,90 g/cm ³
	Résistance à la flexion	5,1 MPa
	Module de flexion	211 MPa
25	Résistance au cisaillement interlaminaire	0,57 MPa.

A 200°C les résistances mécaniques représentent encore 50 % des valeurs correspondant à la température ambiante.

EXEMPLE 3 :

Pour fabriquer un stratifié à base d'un tissu de fibres de carbone on utilise un poly-imide thermoplastique préparé selon l'exemple 1 du brevet des E.U.A. n° 3 708 458 et une résine poly-imide thermodurcissable selon l'exemple 1 du premier fascicule publié de la demande de brevet de la R.F.A. n° 2 530 571, les résines imides en question formant la matrice hybride.

On fabrique une feuille coulée en utilisant une solution de la matrice hybride dans de la N-méthyl-pyrrolidone. Le rapport pondéral du poly-imide thermoplastique au poly-imide thermodurcissable est de 2 : 1.

On fabrique des preregs ayant une teneur en résine de 10 % par trempage dans une solution à 15 % de la matrice hybride dans de la N-méthyl-pyrrolidone. On laisse s'écouler l'excès de résine et on sèche les preregs à 140°C pendant 15 minutes dans une étuve à circulation d'air. La teneur résiduelle en solvant est de 2,1 %.

On superpose en couches alternées des feuilles de la matrice hybride et des preregs, qui ont été préparés comme décrit ci-dessus, et on durcit l'ensemble pendant 4 heures dans une presse à plateau sous une pression de 4,9 MPa, à une température qui, au début, est de 190°C et qui croît jusqu'à 240°C.

Le stratifié a les propriétés suivantes :

	Masse volumique	1,50 g/cm ³
30	Résistance à la flexion	6,1 MPa
	Module de flexion	666 MPa.

A 250°C la résistance mécanique est encore de 68 % par rapport à la valeur de départ.

Le terme "prepregs" dont il est fait usage dans le présent mémoire désigne des matériaux fibreux pré-imprégnés.

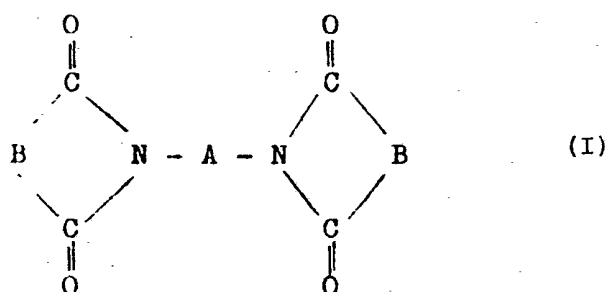
REVENDICATIONS

=====

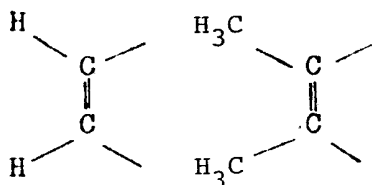
- 1.- Matériaux composites constitués de fibres, par exemple de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de bore ou de fibres de polyamides aromatiques, sous la forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, et
5 d'un liant ininflammable et résistant aux températures élevées, matériaux caractérisés en ce qu'ils comportent, comme liant, une matrice hybride constituée d'un macropolymère thermoplastique soluble et d'une résine thermodurcissable.
- 10 2.- Matériaux composites selon la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport du polymère thermoplastique à la résine thermodurcissable de la matrice hybride est compris entre 95 : 5 et 5 : 95.
- 15 3.- Matériaux composites selon la revendication 1, caractérisés en ce que la composante thermoplastique de la matrice hybride est un macropolymère soluble, résistant aux températures élevées, pris dans l'ensemble constitué par les polysulfones, les polyhydantoïnes, les polycarbonates, les polyamides, les poly-imides, les
20 polyamide-imides, les polyphényl-quinoxalines, les polybenzimidazoles, les poly-oxadiazoles et les poly-benzoxazoles.
- 25 4.- Matériaux composites selon la revendication 1, caractérisés en ce que la composante thermodurcissable de la matrice hybride est une résine soluble, résistant aux températures élevées, prise dans l'ensemble constitué par les polyesters, les époxydes, les bis-maléimides et les prépolymères à groupes terminaux acétyléniques.

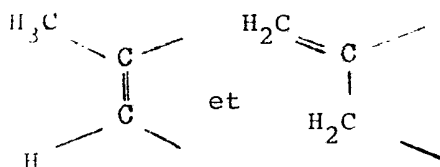
30

- 5.- Matériaux composites selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils comportent, comme composante thermoplastique de la matrice hybride, un polyamide-imide qui peut être obtenu à partir du dianhydride de l'acide benzophénone-tétracarboxylique, de l'acide m-aminobenzoïque et du diamino-diphénylméthane et, comme composante thermodurcissable, un bis-maléimide répondant à la formule

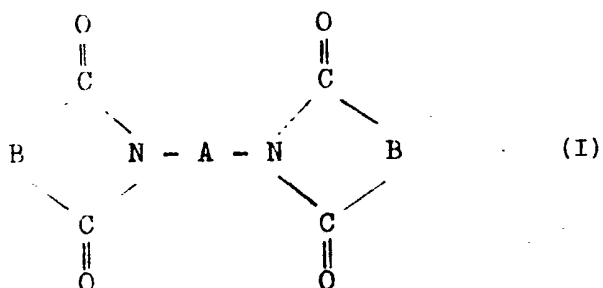


- 10 dans laquelle A représente un radical organique bivalent contenant au moins deux atomes de carbone et B l'un des radicaux organiques bivalents suivants :

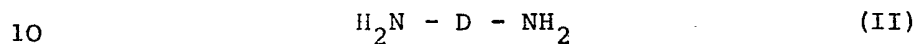




6.- Matériaux composites selon la revendication
 1, caractérisés en ce qu'ils comportent, comme composante
 thermoplastique, une polyéther-sulfone et, comme composan-
 5 te thermodurcissable, un prépolymère poly-imidique qui
 peut être obtenu par réaction d'un bis-maléimide répon-
 dant à la formule générale



avec une diamine répondant à la formule générale



dans laquelle D représente un radical organique bi-
 valent contenant au moins deux atomes de carbone, le

rapport molaire entre le bis-imide (I) et la diamine (II) étant de préférence compris entre 1,2 et 5.

7.- Procédé de fabrication de matériaux composites constitués de fibres, par exemple de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de bore ou de fibres de polyamides aromatiques, sous la forme de non-tissés, de tissus ou de tricots, et d'une matrice hybride ininflammable, résistant aux températures élevées, constituée d'un macropolymère thermoplastique et d'une résine thermodurcissable, procédé caractérisé en ce qu'on superpose en couches alternées des feuilles de la matrice hybride et des matériaux fibreux pré-imprégnés ("prepregs") de la matrice hybride, pauvres en résine, et on moule l'ensemble sous pression à des températures élevées.