



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.04.2002 Bulletin 2002/17

(51) Int Cl.7: B32B 5/28, B32B 7/02,
A43B 13/12

(21) Numéro de dépôt: 01123722.9

(22) Date de dépôt: 04.10.2001

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: Salomon S.A.
74370 Metz-Tessy (FR)

(72) Inventeurs:
• Renard, Philippe
73150 Moucy (FR)
• Roure, Manuel
74960 Meythet (FR)

(30) Priorité: 17.10.2000 FR 0013287

(54) Stratifié composite et son utilisation dans la confection d'articles de sport, notamment de chaussures

(57) L'invention concerne un matériau composite stratifié utilisable notamment dans la confection d'articles de sport, notamment de chaussures.

Le but de l'invention est de proposer un nouveau matériau de base pour la confection d'articles manufacturés en particulier d'articles de sport ayant des exigences mécaniques drastiques, un coût de revient très faible et une légèreté aussi grande que possible.

Ce but est atteint par le stratifié selon l'invention qui comprend une structure sandwich faite d'une âme (2) intercalée entre deux peaux (3,4), caractérisé en ce que :

- l'âme(2) et les deux peaux (3,4) sont composites,
- au moins une partie des fibres de l'âme (2) sont des

fibres dont la résistance mécanique est significativement inférieure à celle d'au moins une partie des fibres de l'une et/ou l'autre peau (3,4).

De préférence, l'épaisseur totale e du stratifié est inférieure ou égale à 3 mm. Les peaux (3,4) sont des feuilles de tissu de carbone noyées dans une résine époxy, et l'âme est par exemple un non-tissé de microfibres de polyamide d'épaisseur égale à 0,32 mm.

L'invention concerne également la fabrication de ce stratifié et son utilisation pour la fabrication d'articles de sport ou pour la réalisation d'une peau de stratifié composite.

Les articles réalisés à partir de ce microsandwich composite constituent un autre objet de l'invention.

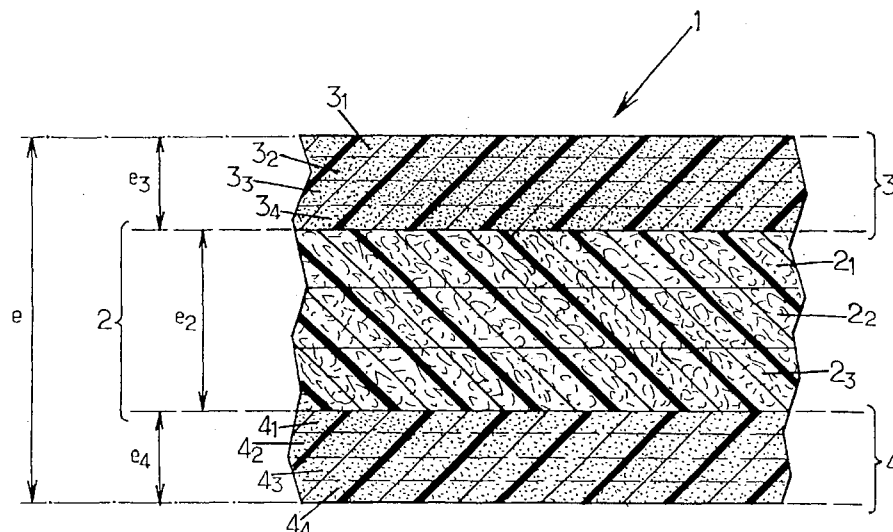


FIG.1.

Description

[0001] Le domaine de l'invention est celui des matériaux composites, et plus précisément des stratifiés composites à base de fibres organisées ou non en tissus ou en nappes et immobilisées dans des matrices en résine polymère.

[0002] Plus précisément, l'invention concerne un stratifié composite se présentant sous forme d'une feuille de faible épaisseur, utilisable dans la fabrication d'articles de sport tels que les chaussures de sport (semelage, empeigne/tige), patins à roulettes, skis, surfs, skate-boards, clubs de golf, trottinettes, cycles (cadres, roues), cannes à pêche, raquettes, casques, bâtons de ski de fond, armature de sacs à dos, de tentes...

[0003] Les matériaux composites sont des matériaux comportant une matrice polymère thermodurcissable ou thermoplastique et un renfort fibreux, et éventuellement des charges granulaires et des adjuvants.

La matrice polymère joue le rôle de liant pour les fibres du renfort. Elle répartit et assure la transmission des efforts aux fibres.

Le renfort fibreux orienté (tissé ou non tissé) ou aléatoire (non tissé) procure les propriétés de résistance et de rigidité mécanique au composite final.

Ces composites sont utilisés comme matière première dans l'industrie automobile, les chantiers navals, l'industrie aéronautique, l'industrie textile, l'industrie des articles de sport (chaussures, skis, clubs de golf...).

65 % des composites fabriqués sont des résines polyester ou vinylester renforcées par des fibres de verre, et obtenues selon la technique de moulage ouvert. Les 35 % restants sont formés par des résines spéciales (phénolique, polyuréthane et silicone) renforcées par des fibres de carbone ou d'aramide.

[0004] Les composites peuvent se présenter sous la forme de constructions sandwich ou stratifiées, formées par une pluralité de couches fibreuses superposées et noyées dans la matrice. Dans ces stratifiés composites (sandwich), on distingue une structure centrale dénommée également âme ou noyau composite, liée par chacune de ses faces à une peau composite extérieure. Ces constructions composites sandwich ou stratifiées, ont pour caractéristique d'être relativement légères et extrêmement rigides. Cette raideur est telle que la *déformabilité* est très réduite.

On comprend alors aisément que de telles caractéristiques mécaniques rendent difficiles le façonnage et la mise en forme de pièces réalisées dans des stratifiés composites.

[0005] Le brevet américain **3 873 168** décrit un article en stratifié composite comportant une âme 14 constituée par une résine réticulable en polyimide et renforcée par un tissu de verre. Cette âme est intercalée entre deux peaux composites dont la matrice est également en résine polyimide réticulable et dont le renfort fibreux est formé par un tissu de graphite. Le stratifié composite selon l'US 3 873 168 souffre d'une trop grande rigidité et d'un coût relativement élevé. En effet, les fibres employées sont des fibres ou des tissus de fibres haute performance donc onéreux.

[0006] Le brevet américain **3 779 851** divulgue un stratifié composite constitué d'une pluralité de feuilles de tissu de graphite imprégnées de résine époxy. Ce stratifié est présenté comme possédant un ratio *résistance mécanique/poids* très haut, ainsi que des caractéristiques d'expansion thermique très faibles. De telles spécifications sont recherchées pour des applications de ces stratifiés composites pour la fabrication d'instruments d'optique (miroir). Il s'agit là encore de stratifiés composites extrêmement rigides. L'épaisseur totale des stratifiés composites selon l'US 3 779 851, est par exemple de 3,6 mm, voire au minimum de 3 mm (12 pouces x 0,254).

Les plis mis en oeuvre pour fabriquer ce stratifié sont des feuilles préimprégnées de fibres de carbone dans une matrice de résine époxy. Ce stratifié composite présente une raideur trop importante pour être utilisé comme matière première dans la manufacture d'articles de sport, par exemple de chaussures, où l'on a besoin d'une certaine déformabilité ou aptitude à la flexion dans le sens longitudinal. En outre, le renfort fibreux est exclusivement constitué de fibres de carbone. Cela entraîne un prix prohibitif pour des domaines d'application tels que celui des articles de sport qui sont produits à grande échelle et à très faible coût de revient, contrairement à ce que l'on peut trouver dans des domaines technologiques de pointe, telles que l'aéronautique ou l'aérospatiale.

[0007] Par ailleurs, il est connu d'utiliser dans des articles de sport, en particulier des organes de glisse, tels que des skis, des patins à glace, des patins à roulettes, des snow-boards, des moyens d'amortissement constitués par des structures stratifiées comprenant des composites.

[0008] Ainsi, la demande de brevet français n° **2 742 063** divulgue un châssis de patins à roulettes comportant un moyen d'amortissement, constitué par un stratifié comportant successivement une couche de contrainte rigide et une couche visco-élastique. Le stratifié peut comprendre une ou plusieurs paires de *couche rigide/couche visco-élastique*. La couche rigide est réalisée à partir de matière plastique à haut module d'élasticité, à partir de fibres composites ou à partir d'aluminium, ces matériaux étant choisis pour leur rigidité et leur légèreté. La couche visco-élastique est en caoutchouc ou en élastomère synthétique. Pour avoir l'effet amortisseur recherché, le stratifié composite-caoutchouc selon le FR 2 742 063 possède nécessairement une épaisseur supérieure ou égale à 3 mm. En outre, ce moyen d'amortissement stratifié composite reste perfectible en termes de déformabilité, de coût et de gain de poids.

[0009] La demande de brevet français n° **2 730 416** décrit un manche de club de golf constitué par un stratifié comprenant une couche externe composite en résine renforcée:

EP 1 199 155 A1

- par des fibres de carbone, une âme (ou noyau) centrale en mousse polymère, en résine synthétique ou naturelle, en liège, en bois ou autres,
- et par une couche interne composite de résine renforcée par des fibres de verre.

5 La masse volumique des couches interne et externe composites est supérieure à 1,2 kg/dm³ et leur module de Young longitudinal E1 est supérieur à 20 GPa. L'âme en mousse polymère a une masse volumique inférieure à 1,2 kg/dm³ et un module de Young longitudinal E3 inférieur à 20 GPa. Ce stratifié composite a une épaisseur comprise entre 0,2 et 9 mm.

10 Là encore, il a pu être constaté que le compromis *raideur/déformabilité/durée de vie/gain de poids* n'est pas totalement satisfaisant pour ce stratifié composite/mousse polymère/composite selon cette demande de brevet français n° 2 730 416.

15 **[0010]** Il ressort de cette revue d'état de la technique que les fabricants d'articles de sport sont toujours dans l'attente d'une matière première ayant les propriétés mécaniques des composites en termes de raideur maximale et de déformabilité minimale, alliées à une capacité d'amortissement des vibrations, à un faible coût, et à un faible poids. Ces fabricants attendent également de cette matière première qu'elle soit facilement faisable et façonnable industriellement et enfin qu'elle conserve ses propriétés mécaniques de manière durable dans le temps.

20 **[0011]** Dans ces circonstances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer un nouveau matériau de base pour la confection d'articles manufacturés, en particulier d'articles de sport, ayant des exigences mécaniques drastiques, un coût de revient très faible et une légèreté aussi grande que possible.

25 **[0012]** Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un stratifié composite comprenant une structure sandwich faite d'une âme intercalée entre deux peaux, caractérisé en ce que :

- l'âme et les deux peaux sont composites,
- au moins une partie des fibres de l'âme sont des fibres dont la résistance mécanique est significativement inférieure à celle d'au moins une partie des fibres de l'une et/ou l'autre peau.

30 **[0013]** Il est du mérite des inventeurs d'avoir pu mettre en évidence, après de longs et laborieux travaux et de manière tout à fait surprenante et inattendue, que le fait de réaliser une structure microsandwich entièrement composite dans laquelle l'âme comprend une résine renforcée par des fibres dont les propriétés mécaniques sont moindres que celles de fibres de renfort des peaux composites disposées de part et d'autre de l'âme.

En effet, contre toute attente, cette introduction de fibres n'ayant pas de résistance mécanique et ayant une faible valeur économique, n'a pas nuit aux qualités mécaniques du matériau composite stratifié.

35 **[0014]** Grâce à l'invention, on dispose ainsi d'un matériau composite stratifié, léger, économique et doté de hautes qualités mécaniques.

[0015] L'invention concerne également l'un des procédés de fabrication du stratifié sus-visé, l'utilisation dudit stratifié pour la fabrication d'articles de sport - notamment de chaussures -, et l'article ainsi constitué.

[0016] L'invention sera mieux comprise à la lumière de la description détaillée qui suit d'exemples préférés de réalisation du stratifié selon l'invention, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- 40
- la figure 1 est une représentation schématique partielle en coupe du stratifié selon l'invention,
 - les figures 2A et 2B sont des schémas explicatifs d'un test Tf d'évaluation de la résistance mécanique de stratifié composite,
 - les figures 3A et 3B sont des vues respectivement de dessus et en coupe longitudinale d'un élément de partie inférieure de chaussure (semelage) - en l'occurrence première de montage - constitué par le microsandwich composite selon l'invention,
 - les figures 4 à 6 sont des graphes donnant l'évolution de la résistance mécanique par rapport à un étalon (100 %) composite en fibres de carbone en fonction du rapport de l'épaisseur de l'âme sur la moyenne des épaisseurs des peaux (ou valeur moyenne d'épaisseur de peau),
 - la figure 7 représente une courbe d'amortissement d'un stratifié selon l'invention par rapport à un stratifié étalon en composite fibres de carbone, en fonction du temps en secondes,
 - la figure 8 est un histogramme donnant la densité surfacique de deux stratifiés composites selon l'invention par rapport à un composite monobloc en fibres de carbone.
- 45
- 50

55 **[0017]** La figure 1 représente le stratifié composite 1 selon l'invention. Celui-ci est constitué d'une structure sandwich comprenant une âme ou noyau 2 intercalée ou prise en sandwich entre deux peaux 3 et 4. Cette âme 2 et ces peaux 3 et 4 sont de nature composite, c'est-à-dire formées par une matrice en résine polymère - de préférence la même pour les trois - renforcées par des fibres (matériau fibreux). Le matériau fibreux des peaux 3 et 4 est constitué par des fibres à hautes performances, tandis que le matériau fibreux de l'âme 2 comporte des fibres à faibles caractéristiques

EP 1 199 155 A1

mécaniques et de préférence peu coûteuses.

[0018] Avantageusement, le matériau fibreux de l'âme et/ou des peaux se présente :

- sous forme d'ensembles linéaires continus de (micro)fibres réunies en fils ou en mèches de différentes formes (fils de base, fils simples, fils câblés, mèches, rowing);
- sous forme de fils non linéaires (discontinus), fils de base coupés ou fibres broyées;
- sous forme de mats : mat à fils coupés ou à fils continus, mat de surface, mat aiguilleté;
- ou sous forme de tissus à armature toile ou taffetas, à armature satin, à armature sergé, à armature haut module, à armature unidirectionnelle, ou à armature ruban.

[0019] Suivant une disposition préférée de l'invention, l'âme 2 et les peaux 3 et 4 sont constituées chacune par une pluralité de plis - en l'occurrence 3 pour l'âme 2 ($2_1, 2_2, 2_3$) et 4 pour les peaux 3 et 4 (respectivement $3_1, 3_2, 3_3, 3_4$; $4_1, 4_2, 4_3, 4_4$) -.

En pratique, l'âme 2 et/ou la ou les peaux 3 et 4 sont obtenues par superposition de plusieurs plis de matériaux fibreux et/ou composite.

Ainsi, le stratifié 1 composite selon l'invention est caractérisé en ce qu'il possède un ou plusieurs plis constitutifs de l'âme et un ou plusieurs plis constitutifs des peaux, ces plis étant formés par des nappes de microfibrilles tissées ou non, orientées ou non, préimprégnées ou non de résine.

[0020] Sur une caractéristique préférée de l'invention, le stratifié a une épaisseur "e" totale inférieure ou égale à 3 mm, de préférence inférieure à 2,5 mm.

[0021] L'épaisseur e_2 de l'âme 2 est quant à elle avantageusement inférieure ou égale à 2 mm, de préférence à 1,5 mm.

[0022] Par ailleurs, il est préférable que le rapport de l'épaisseur de l'âme e_2 , sur l'épaisseur totale des deux peaux $e_3 + e_4$ soit défini comme suit :

	$e_2 / \frac{e_3 + e_4}{2} \leq 5$
de préférence	$e_2 / \frac{e_3 + e_4}{2} \leq 4$
et plus préférentiellement encore	$0,1 \leq e_2 / \frac{e_3 + e_4}{2} \leq 3,5.$

[0023] Concernant la nature et la structure du matériau fibreux de l'âme 2, il est à noter que les fibres de renfort de cette âme 2 sont tissées ou non, sont orientées ou non dans une ou plusieurs directions, et sont préférentiellement choisies dans le groupe comprenant :

- les (micro)fibres textiles en :
 - polymères synthétiques : polyamides (NYLON®), polyoléfine, polyesters, polyesterimides...
 - polymères naturels : soie, coton, lin, jute, chanvre,
- les fibres cellulosiques.

On peut éventuellement envisager de mettre en oeuvre des mélanges de ces fibres.

[0024] A titre d'exemples de renfort fibreux pour l'âme 2, on peut citer tous les tissus naturels ou synthétiques, en particulier la soie, les polyamides (NYLON®) comme par exemple un textile utilisé comme doublure dans les vêtements et constitué d'un matériau non tissé fait de microfibrilles de nylon (Cambrelle®), ou d'autres textiles comme le lin, le coton, la jute, la toile à patron, le BEMBERG®, tout type de papier : papier aquarelle, papier buvard, papier kraft, papier absorbant, papier hygiénique, papier journal..., tout type de carton....

[0025] En fait, peuvent convenir tous les matériaux fibreux susceptibles de se présenter sous forme de nappes fines et *imprégnables* par de la résine polymère, et propre à former le renfort fibreux de l'âme 2 du stratifié selon l'invention, pour autant que sa valeur marchande soit faible.

[0026] S'agissant du renfort fibreux des peaux, il est préférable conformément à l'invention que les fibres qui le constituent, qu'elles soient tissées ou non, orientées ou non dans une ou plusieurs directions, soient sélectionnées dans le groupe de (micro)fibres haute performance comprenant :

- les (micro)fibres de carbone ;
- les (micro)fibres de verre ;

EP 1 199 155 A1

- les (micro)fibres de polymères synthétiques, en particulier les polyoléfines, plus spécialement les fibres de polyéthylène haute densité orientées DYNEEMA® et étirées, les fibres de polyamides KEVLAR® TEVARON® ou autres fibres telles que VECTRAN® ou SPECTRA®;
- les (micro)fibres métalliques, en particulier, les (micro)fibres d'aluminium, de titane ou de bore ;
- les (micro)fibres naturelles telles que la soie.

On peut éventuellement envisager de mettre en oeuvre des mélanges de ces fibres.

[0027] De préférence, les fibres des peaux sont des fibres de verre, (par exemple de verre E, de verre R ou S, de verre D, de silice), les fibres de carbone, les fibres de polyéthylène haute densité, orientées et étirées (DYNEEMA®), fibres d'aluminium ou polyamide (KEVLAR®).

[0028] Comme indiqué ci-dessus, une des caractéristiques essentielles de l'invention repose sur le choix d'un renfort fibreux pour l'âme 2 du microsandwich, de moindre qualité ou résistance mécanique par rapport au renfort fibreux des peaux externes 3 et 4.

Au sens de l'invention, cette notion de moindre qualité ou résistance mécanique peut être appréhendée au travers d'au moins une des caractéristiques mécaniques suivantes propres aux fibres constitutives du renfort fibreux de l'âme 2 et des peaux :

- les microfibrilles de l'âme 2 tissées ou non, orientées ou non dans une ou plusieurs directions ont une caractéristique de contrainte à la rupture en traction longitudinale CR (en MPa) telle que :

	CR ≤ 1 500
de préférence	CR ≤ 1 000
et plus préférentiellement encore	CR ≤ 750

ou

- les microfibrilles de la ou des peaux tissées ou non, orientées ou non dans plusieurs directions, ont un module M (en MPa) en traction longitudinale, tel que :

	M ≤ 50 000
de préférence	M ≤ 30 000
et plus préférentiellement encore	M ≤ 20 000

ou

- les microfibrilles de la ou des peaux tissées ou non, orientées ou non dans plusieurs directions, ont un allongement à la rupture en traction longitudinale (AR) en %, tel que :

	AR ≥ 1,0
de préférence	AR ≥ 1,5
et plus préférentiellement encore	AR ≥ 2,0.

[0029] Un autre critère de sélection des fibres de l'âme 2 est lié à leur prix. Ainsi les fibres de l'âme 2 sont de préférence choisies parmi les fibres ayant une valeur marchande moyenne au moins 2 fois, de préférence au moins 5 fois et plus préférentiellement encore au moins 10 fois inférieure à celle des fibres de la ou des peaux.

[0030] Les renforts fibreux de l'âme 2 et/ou des peaux 3 et 4 peuvent se présenter sous forme de fils continus ou de semi-produits plus ou moins sophistiqués, tels que les fibres sèches, les tissus secs, les tissus préimprégnés, les produits pultrudés.

[0031] Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, l'âme 2 du stratifié composite présente des propriétés de dissipation des vibrations (amortissement).

[0032] Pour des raisons évidentes de facilité de fabrication, on privilégiera les formes de réalisation dans lesquelles la matrice de l'âme 2 et des peaux 3 et 4, est constituée par un seul et même produit.

[0033] Ainsi, ces matrices/liants sont par exemples choisies parmi les résines thermodurcissables ou thermoplastiques organiques :

- phénoliques
- polyester,
- vinylester
- polyesterimide
- 5 ○ polyaramide
- époxyde,
- polyimide
- polycarbonate
- polytéréphtalate
- 10 ○ polyoxyde de phénylène
- polyacétal
- polyamide
- polysulfuré
- polyoléfine

15 **[0034]** A titre d'exemples pratiques, on peut citer les résines époxy, les résines phénoliques, les résines vinylester et les résines polyester.

[0035] Selon les applications et donc les propriétés mécaniques recherchées, il est possible d'introduire des charges ou des additifs dans les composites de l'âme 2 ou des peaux 3 et 4 du stratifié 1 selon l'invention. Ces charges/additifs sont par exemple sélectionnées dans le groupe comprenant : les catalyseurs, les accélérateurs, les agents de démou-
20 lage, les ignifugeants, les anti UV, les fongicides, la craie, la silice, le kaolin, l'oxyde de titane, le verre, les fibres courtes, les poudres métalliques, le quartz, le mica.

[0036] Suivant une autre variante intéressante de réalisation de l'invention, au moins l'une des peaux du stratifié 1 est transparente de manière à rendre visible l'âme 2, cette dernière comportant avantageusement des éléments de
25 décoration.

Cette variante pourrait être mise en oeuvre pour des applications de type skis, snow-boards, planches à roulettes, patins à roulettes, surfs, entre autres.

[0037] Le stratifié ou microsandwich 1 selon l'invention peut également être défini au travers d'une caractéristique de rigidité R mesurée dans un test de flexion T_f .
30 La procédure de test T_f est la suivante:

On met en oeuvre des éprouvettes rectangulaires de dimensions 90 x 50 mm. Les dimensions de l'essai sont fixes quelle que soit l'éprouvette testée.

Sur la figure on a représenté la largeur l égale à 50 mm de l'éprouvette 5.

Ces éprouvettes sont testées en flexion trois points sur une machine de traction conventionnelle. Le dispositif utilisé est représenté en vue de côté sur la figure 2A et en vue de dessus sur la figure 2B.
35

L'éprouvette rectangulaire de 90 x 50 mm est désignée par la référence 5. Cette éprouvette 5 repose sur deux barreaux cylindriques 6-7, parallèles, transversaux, de diamètre égal à 10 mm et de longueur sensiblement égale à la largeur de l'éprouvette soit 50 mm. Ces barreaux métalliques cylindriques 6,7 définissent des lignes d'appui 8, 9 respectivement, montrées sur la figure 2B.

40 On applique une force F par l'intermédiaire d'un troisième barreau métallique cylindrique 10 identique et parallèle aux barreaux 6,7 et reposant sur la face supérieure de l'éprouvette 5, de manière à définir une ligne d'appui 11. Cette dernière est disposée sensiblement au milieu de la distance d séparant les lignes d'appui 8, 9 des cylindres 6, 7 d'appui. La distance d entre les lignes d'appui 8 et 9 est de 80 mm.

Ce test T_f permet de terminer le module de Young de l'éprouvette, qui peut être en stratifié microsandwich composite
45 1 selon l'invention. On peut également évaluer ainsi sa résistance à la rupture, ainsi que sa flèche en rupture.

A partir de ces résultats, la rigidité R de l'éprouvette est donnée dans une unité non conventionnelle, à savoir : N/mm. Cela correspond à l'effort nécessaire pour obtenir un millimètre de flèche mesuré au début de la flexion.

Les résultats sont exprimés par rapport à une éprouvette témoin/étalon, qui est réalisée en fibres de carbone de nature T 700 et de provenance TORAY. Les fibres de carbone utilisées se présentent sous la forme d'un tissu préimprégné
50 ayant les caractéristiques suivantes : 193 g/m² et commercialisées sous la dénomination VICOTEX® de chez HEXCEL Composites. La résine de la matrice est une résine époxy M10 DE HEXCEL Composites.

[0038] Ainsi, suivant une caractéristique préférée de l'invention, le stratifié selon l'invention possède une caractéristique de résistance à la rupture R dans un test de flexion T_f par rapport à une éprouvette témoin en composite fibres de carbone de même forme et rigidité que celles des éprouvettes testées, telle que :
55

de préférence	R ≥ 50, R ≥ 60,
---------------	--------------------

(suite)

et plus préférentiellement encore	R ≥ 70.
-----------------------------------	---------

5 **[0039]** S'agissant de la fabrication des stratifiés composites 1 selon l'invention, il est possible d'avoir recours à tous les procédés connus de l'homme de l'art spécialiste des composites. A titre d'exemples, on peut citer :

- les procédés manuels par contact ou par projection,
- les procédés moyenne série par moulage sous vide ou par injection (RTM),
- 10 - les procédés par moulage à la presse, par basse pression et à froid, par moyenne pression et à chaud, ou par haute pression et à chaud (SMC-TER),
- les procédés par stratification en continu par pultrusion, par auto-moulage ou par injection des thermoplastiques,
- les procédés de moulage par injection réaction (RIM) appliqués en particulier au polyuréthane (RIM pur, R-RIM, S-RIM).

15 **[0040]** Dans les cas où l'assemblage des différentes couches du stratifié composite n'est pas obtenu par des procédés mentionnés ci-dessus, on peut en lieu et place ou en complément mettre en oeuvre des assemblages par collage à l'aide d'adhésifs appropriés.

20 **[0041]** Sans que cela ne soit limitatif, on évoquera dans le présent exposé, deux modes de mise en oeuvre d'un procédé de fabrication du stratifié composite selon l'invention.

[0042] Dans le premier mode de mise en oeuvre, on utilise des renforts fibreux (mats, nappes de fils orientés dans une ou plusieurs directions, tissus) secs.

Le renfort fibreux de l'âme 2 est ainsi constitué par une ou plusieurs feuilles superposées (par exemple de papier) ou de tissus (e.g. soie) ou de non-tissés par exemple CAMBRELLE® = microfibres nylon.

25 Chaque peau 3 et 4 un renfort fibreux est constituée de un ou plusieurs plis de matériau fibreux (fibres de carbone orientées ou non, tissées ou non).

On imprègne de résine réticulable tout ou partie des plis de peaux 3-4 et éventuellement de l'âme 2, à l'aide d'une résine réticulable (par exemple époxy).

On soumet l'empilage de plis imprégnés de résine à une forte pression (par exemple 8 bars).

30 Avantagusement, on chauffe pour accélérer la réticulation (par exemple à 150°C).

De manière préférée, l'âme sèche est disposée entre les peaux et l'on imprègne ensuite les deux peaux avec la résine.

[0043] Selon le deuxième mode de mise en oeuvre du procédé, le ou les plis constitutifs de la ou des peaux 3-4 et/ou de l'âme 2, sont constitués par un matériau fibreux préimprégné de résine.

On procède ensuite à l'empilage permettant d'obtenir le microsandwich, on met sous pression et éventuellement on chauffe comme prévu dans le premier mode de mise en oeuvre.

35 Pour les peaux, le tissu préimprégné utilisé peut être un tissu multidirectionnel ou unidirectionnel de fils de carbone sur lesquels est déposée la résine. L'excès de résine est éliminé par passage entre des rouleaux chauffés ou non (calendrage). Avant utilisation, le produit doit être conservé à froid, généralement à moins 18°C pour éviter la polymérisation de la résine. Les tissus doivent être ramenés à la température ambiante pour être utilisables.

40 Quand le renfort fibreux des peaux 3-4 n'est pas en fibres de carbone mais en fibres de polyéthylène haute densité, la pression utilisée de 2 bars et la température de 100°C. De toutes façons, l'homme du métier est à même de régler ces paramètres selon la nature des matériaux utilisés.

[0044] Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne l'utilisation du stratifié tel que défini ci-dessus pour la fabrication des articles de sport et notamment :

- chaussures en particulier semelage ou tige, et plus spécialement de chaussures de sport,
- articles de sport, notamment patins à roulettes, skis, surfs, skateboards, manche ou "shaft" et tête de clubs de golf, trottinettes, cycles, cannes à pêche, raquettes, casques, bâtons de ski (fond), armatures de sac à dos, de tentes ...

50 **[0045]** En outre, l'invention a également pour objet les articles, et notamment les articles de sport tels qu'obtenus par l'utilisation du stratifié composite microsandwich évoqué ci-dessus.

[0046] Enfin, le stratifié selon l'invention peut être employé pour réaliser une peau de stratifié composite en particulier du type de ceux ayant une épaisseur supérieure à 3 mm.

55 Exemple 1 :

[0047] A titre d'illustration, on décrit ci-après la préparation d'un élément constitutif de la partie inférieure (semelage)

EP 1 199 155 A1

d'une chaussure par exemple de sport : semelle interne, première de propreté, première de montage... Les figures 3A et 3B font apparaître cet élément de semelage 12 constitué par un stratifié composite selon l'invention. Ce dernier comprend les deux peaux extérieures 3, 4 et une âme interne 2.

Les renforts fibreux utilisés sont :

- pour les peaux 3-4 : des feuilles de tissu de carbone préimprégnées et ayant une densité surfacique de 193 g/m², d'épaisseur égale à 0,19 mm et commercialisées sous la dénomination VICOTEX® / HEXCEL. L'orientation des fibres dans le tissu de carbone est la suivante 0°/90°
- pour l'âme 2 : un non-tissé de microfibres de polyamide (NYLON®), d'épaisseur égale à 0,32 mm et commercialisé sous la dénomination CAMBRELLE® PBS 3.

A l'aide d'un outil emporte-pièce ayant la forme de l'élément 12 de la figure 3A, on découpe six plis de tissu de carbone préimprégnés et quatre plis de Cambrelle. On empile trois plis de tissu de carbone préimprégnés pour former la peau externe 4, puis quatre plis de Cambrelle pour former l'âme 2, et enfin trois plis de tissu de carbone préimprégnés pour former l'autre peau externe 3.

On place ensuite cet empilage ou cette superposition de plis dans la partie femelle d'un moule de forme appropriée, on applique ensuite la partie mâle de ce moule sur l'empilage ou la superposition de plis, à l'aide d'une presse à plateau de type de celles commercialisées par la Société SATIM, en chauffant à 150°C pendant 10 minutes et sous une pression de 4 bars.

On extrait l'élément de semelle 12 en stratifié composite du moule, on le laisse refroidir 10 minutes, et on procède ensuite aux opérations de finition comme l'ébavurage.

L'élément de semelle 12 ainsi fabriqué est léger, économique et présente les qualités mécaniques attendues en termes de flexion longitudinale et de raideur transversales.

Exemple 2 : fabrication d'éprouvettes rectangulaires de stratifié composite et d'une éprouvette témoin / évaluation de ces éprouvettes dans le test de rigidité Tf et dans un test d'amortissement puis mesure de la légèreté du stratifié

2.1) Fabrication des éprouvettes

[0048] Les éprouvettes fabriquées sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions 80 x 50 mm. Elles sont obtenues de la même façon que les éléments de semelle 12 dont la fabrication est décrite ci-dessus. Ces éprouvettes ont la même constitution et la même épaisseur que cet élément de semelle 12 fabriqué comme décrit ci-dessus. La seule différence entre les éprouvettes tient à la nature du renfort fibreux de l'âme 2 que l'on fait varier.

[0049] L'éprouvette étalon/témoin en fibres de carbone a les mêmes dimensions et la même forme que les éprouvettes de stratifié composite testé. Sa fabrication est décrite ci-dessus, en liaison avec la procédure du test Tf.

2.2) Rigidité R

[0050] On a mesuré la rigidité R de neuf stratifiés composites selon l'invention par rapport à un témoin ou étalon de référence constitué par une éprouvette monobloc en fibres de carbone telle que définie ci-dessus, en fonction de l'épaisseur de l'âme par rapport à l'épaisseur des peaux. On obtient ainsi 9 courbes, a à i, montrées sur la figure 4. Le tableau 1 ci-dessous donne la nature des éprouvettes de stratifié composite testé.

TABLEAU 1

Courbe	Nature du renfort fibreux de l'âme 2	Origine / Nom commercial
a	Soie	Tissu de confection
b	Non tissé de microfibres de polyamide	CAMBRELLE PBS3
c	Lin	Tissu de confection
d	Tissé de microfibres de polyamide	BONTEX BONSTITCH NXT 0,9
e	Non-tissé de microfibres de polyamide	CAMBRELLE PBS4
f	Jute	Tissu de confection
g	Toile à patron	Tissu de confection

EP 1 199 155 A1

TABLEAU 1 (suite)

Courbe	Nature du renfort fibreux de l'âme 2	Origine / Nom commercial
h	Coton	Tissu de confection
i	Soie synthétique	BEMBERG

[0051] La figure 4 montre que pour des ratios $e_2 \frac{e^{3+e^4}}{2}$ de l'ordre de 0,5, les propriétés des stratifiés composites 1 de l'invention sont comparables à celles de l'étalon en fibres de carbone.

[0052] La figure 5 annexée montre les résultats obtenus pour des renforts fibreux de l'âme du stratifié composite selon l'invention, en soie de différentes natures. Le tableau 2 ci-dessous précise la nature et l'origine des soies mises en oeuvre.

TABLEAU 2

Courbe	Nature du renfort fibreux de l'âme 2	Origine / Nom commercial
◆	Soie	CONFECTION
■	Soie sauvage	TUSSAH 6342
▲	Soie	SHAPPE 11122
●	Soie	TWILL ADC 79095
▽	Velours soie 200 g	CONFECTION

[0053] La figure 6 donne également des résultats de rigidité relative de composés stratifiés dont l'âme A présente un renfort fibreux en papier par rapport à un étalon témoin en fibres de carbone.

Le tableau 3 des papiers mis en oeuvre pour l'âme du stratifié composite selon l'invention.

TABLEAU 3

Courbe	Nature du renfort fibreux de l'âme 2
◆	Papier absorbant essuie-mains
■	Papier journal
▲	Papier dessins
×	Papier buvard
□	Papier aquarelle
●	Kraft

2.3) Propriétés amortissantes

[0054] On évalue les propriétés amortissantes des éprouvettes de stratifiés composites selon l'invention, dans lesquelles le renfort fibreux de l'âme est en soie. Ces éprouvettes sont parallélépipédiques, de dimensions 70 x 8 cm pour une épaisseur inférieure à 3 mm. L'éprouvette est fixée à un support par l'une de ses extrémités. On fait fléchir l'extrémité libre d'une valeur égale à 65 mm par rapport à la position de repos de l'éprouvette puis on laisse l'éprouvette osciller en mesurant le parcours de l'extrémité libre.

La figure 7 annexée montre la courbe k de l'amortissement A en fonction du temps t.

Cette courbe k est à comparer avec l'amortissement A en fonction du temps (courbe i) obtenue pour une éprouvette étalon de même dimensions et de même forme que l'éprouvette du composite stratifié à tester, à la différence que l'étalon est constitué par un composite de fibres de carbone du même type que celles utilisées pour le témoin des tests de rigidité R pour le test Tf décrit ci-dessus. La résine du composite est identique pour le stratifié composite testé et pour l'éprouvette témoin en fibres de carbone. La comparaison des courbes k, j montre que le stratifié composite avec renfort fibreux en soie pour l'âme, présente de bien meilleures propriétés d'amortissement A que l'étalon témoin dont le renfort fibreux est en fibres de carbone hautes performances.

2.4) Légèreté

[0055] La figure 8 donne sous la forme d'un histogramme la densité surfacique ds de :

- 5 - l'éprouvette étalon en fibres de carbone des exemples 2.1 et 2.2. : bloc C-ds = 1733 g/m²,
- l'éprouvette du stratifié composite selon l'invention avec un renfort fibreux en soie pour l'âme, telle que mise en oeuvre dans l'exemple 2.2 : bloc S-ds = 1698 g/m²,
- 10 - l'éprouvette en stratifié composite dont l'âme présente un renfort fibreux en CAMBRELLE PBS3 courbe b figure 4 exemple 2.1 : bloc PA-ds = 1341 g/m².

Cette figure 8 met en évidence les qualités de légèreté du composé stratifié selon l'invention.

Revendications

- 15 1. Stratifié composite (1) comprenant une structure sandwich faite d'une âme (2) intercalée entre deux peaux (3,4), **caractérisé en ce que** :
 - 20 - l'âme(2) et les deux peaux (3,4) sont composites,
 - au moins une partie des fibres de l'âme (2) sont des fibres dont la résistance mécanique est significativement inférieure à celle d'au moins une partie des fibres de l'une et/ou l'autre peau (3,4).
- 25 2. Stratifié selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une épaisseur totale e inférieure ou égale à 3 mm.
- 30 3. Stratifié selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'âme (2) a une épaisseur e₂ inférieure ou égale à 2 mm.
- 4. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la matrice polymère, de préférence en résine, des composites formant les peaux et l'âme, est constituée par un seul et même produit.
- 5. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le rapport de l'épaisseur e₂ de l'âme (2), sur l'épaisseur totale e₃ + e₄ des deux peaux (3,4) est défini comme suit :

de préférence	$e_2 / \frac{e_3 + e_4}{2} \leq 5$
et plus préférentiellement encore	$e_2 / \frac{e_3 + e_4}{2} \leq 4$
	$0,1 \leq e_2 / \frac{e_3 + e_4}{2} \leq 3,5.$

- 40 6. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les fibres de l'âme (2) sont tissées ou non, sont orientées ou non dans une ou plusieurs directions, et sont choisies dans le groupe comprenant :
 - 45 • les (micro)fibres textiles en :
 - polymères synthétiques : polyamides (NYLON®), polyoléfine, polyesters, polyesterimides...
 - polymères naturels : soie, coton, lin, jute, chanvre,
 - les fibres cellulosiques.
- 50 7. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les fibres de la peau ou des peaux (3,4) sont tissées ou non, orientées ou non dans une plusieurs directions et sont sélectionnées dans le groupe de (micro)fibres haute performance comprenant :
 - 55 - les (micro)fibres de carbone,
 - les (micro)fibres de verre,
 - les (micro)fibres de polymères synthétiques, en particulier les polyoléfines, plus spécialement les fibres de polyéthylène haute densité orientées DYNEMA® et étirées, les fibres de polyamides KEVLAR® TEVARON®

EP 1 199 155 A1

ou autres fibres telles que VECTRAN® ou SPECTRA®,

- les (micro)fibres métalliques, en particulier, les (micro)fibres d'aluminium, de titane ou de bore,
- les (micro)fibres naturelles telles que la soie.

5 **8.** Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** :

- les microfibrilles de l'âme 2 tissées ou non, orientées ou non dans une ou plusieurs directions ont une caractéristique de contrainte à la rupture en traction longitudinale CR (en MPa) telle que :

10

	CR ≤ 1 500
de préférence	CR ≤ 1 000
et plus préférentiellement encore	CR ≤ 750

15

ou

- les microfibrilles de la ou des peaux tissées ou non, orientées ou non dans plusieurs directions, ont un module M (en MPa) en traction longitudinale, tel que :

20

	M ≤ 50 000
de préférence	M ≤ 30 000
et plus préférentiellement encore	M ≤ 20 000

25

ou

- les microfibrilles de la ou des peaux tissées ou non, orientées ou non dans plusieurs directions, ont un allongement à la rupture en traction longitudinale (AR) en %, tel que :

30

	AR ≥ 1,0
de préférence	AR ≥ 1,5
et plus préférentiellement encore	AR ≥ 2,0.

35

9. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'âme (2) et/ou la ou les peaux (3,4) sont obtenues par superposition de plusieurs plis de matériau fibreux et/ou composite.

40

10. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'**au moins l'une des peaux (3,4) est transparente de manière à rendre visible l'âme(2), cette dernière comportant avantageusement des éléments de décoration.

45

11. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'**il possède une caractéristique de résistance à la rupture R dans un test de flexion Tf par rapport à une éprouvette témoin en composite fibres de carbone de même forme et rigidité que celles des éprouvettes testées, telle que :

	R ≥ 50,
de préférence	R ≥ 60,
et plus préférentiellement encore	R ≥ 70.

50

12. Procédé de fabrication du stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 **caractérisé en ce que** l'on superpose un ou plusieurs plis constitutifs de l'âme et un ou plusieurs plis constitutifs des peaux, ces plis étant formés par des nappes de microfibrilles tissées ou non, orientées ou non, préimprégnées ou non de résine.

55

13. Utilisation de stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication des articles de sport et notamment :

- chaussures en particulier semelage ou tige, et plus spécialement de chaussures de sport

EP 1 199 155 A1

- articles de sport, notamment patins à roulettes, skis, surfs, skateboards, manche ou "shaft" et tête de clubs de golf, trottinettes, cycles, cannes à pêche, raquettes, casques, bâtons de ski (fond), armatures de sac à dos, de tentes.

5 **14.** Articles tels qu'obtenus selon l'utilisation de la revendication 13.

15. Utilisation de stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour la réalisation d'une peau de stratifié composite.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

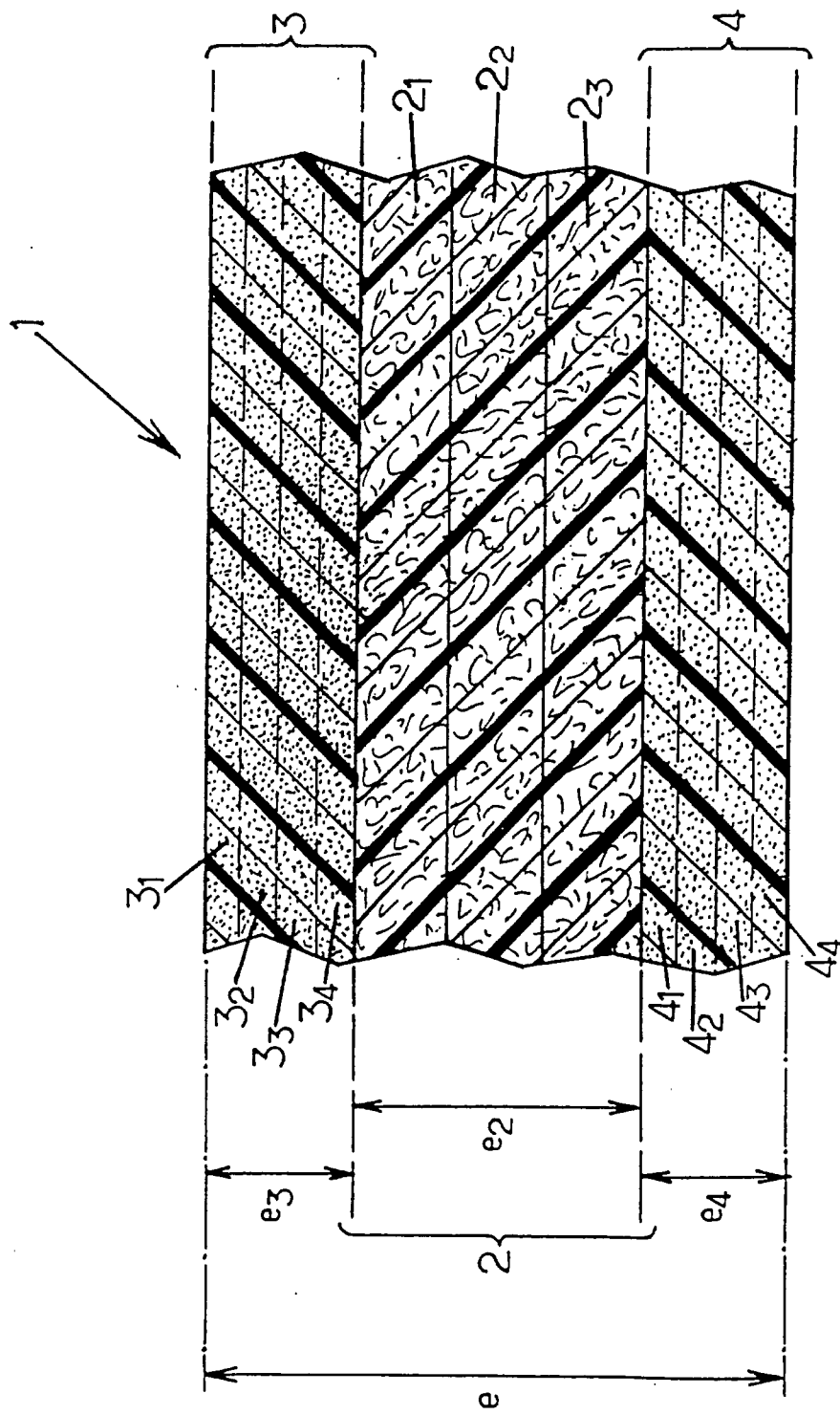


FIG.1.

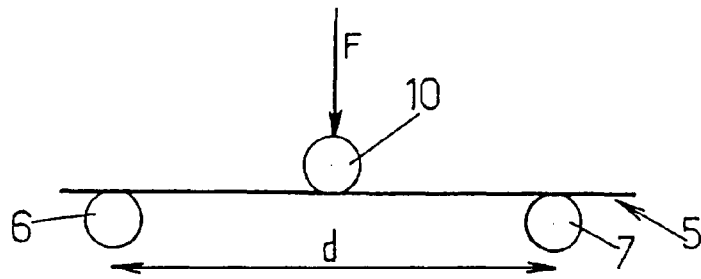


FIG. 2A.

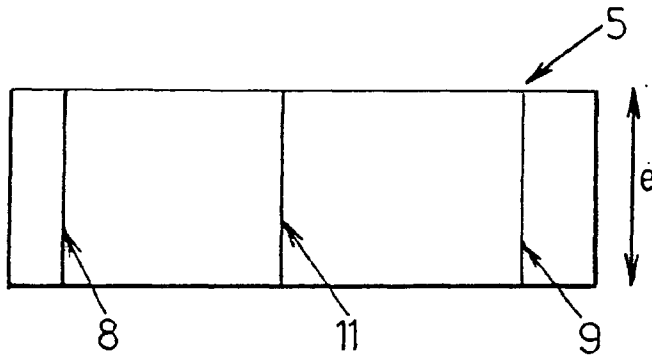


FIG. 2B.

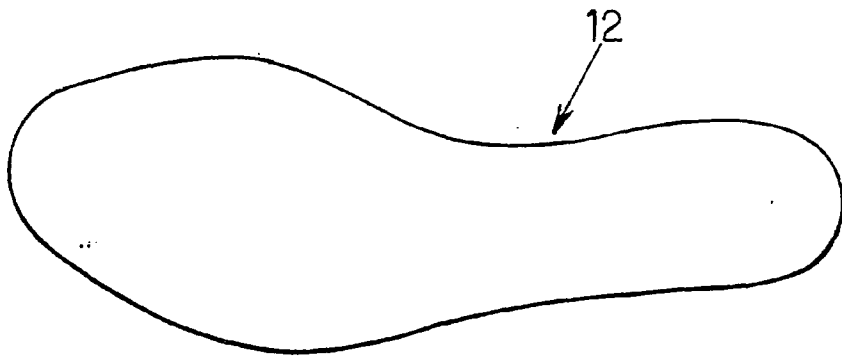


FIG. 3A.

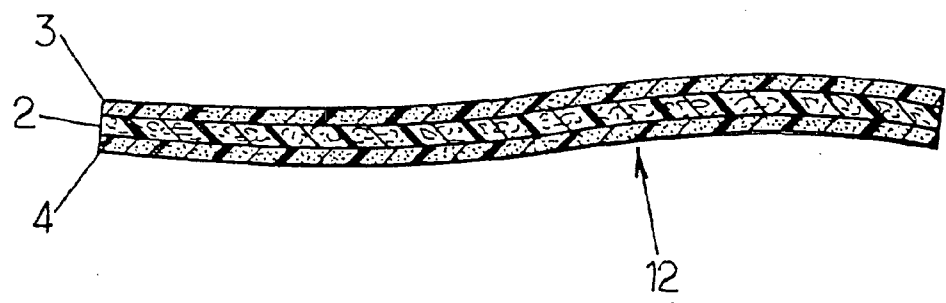


FIG. 3B.

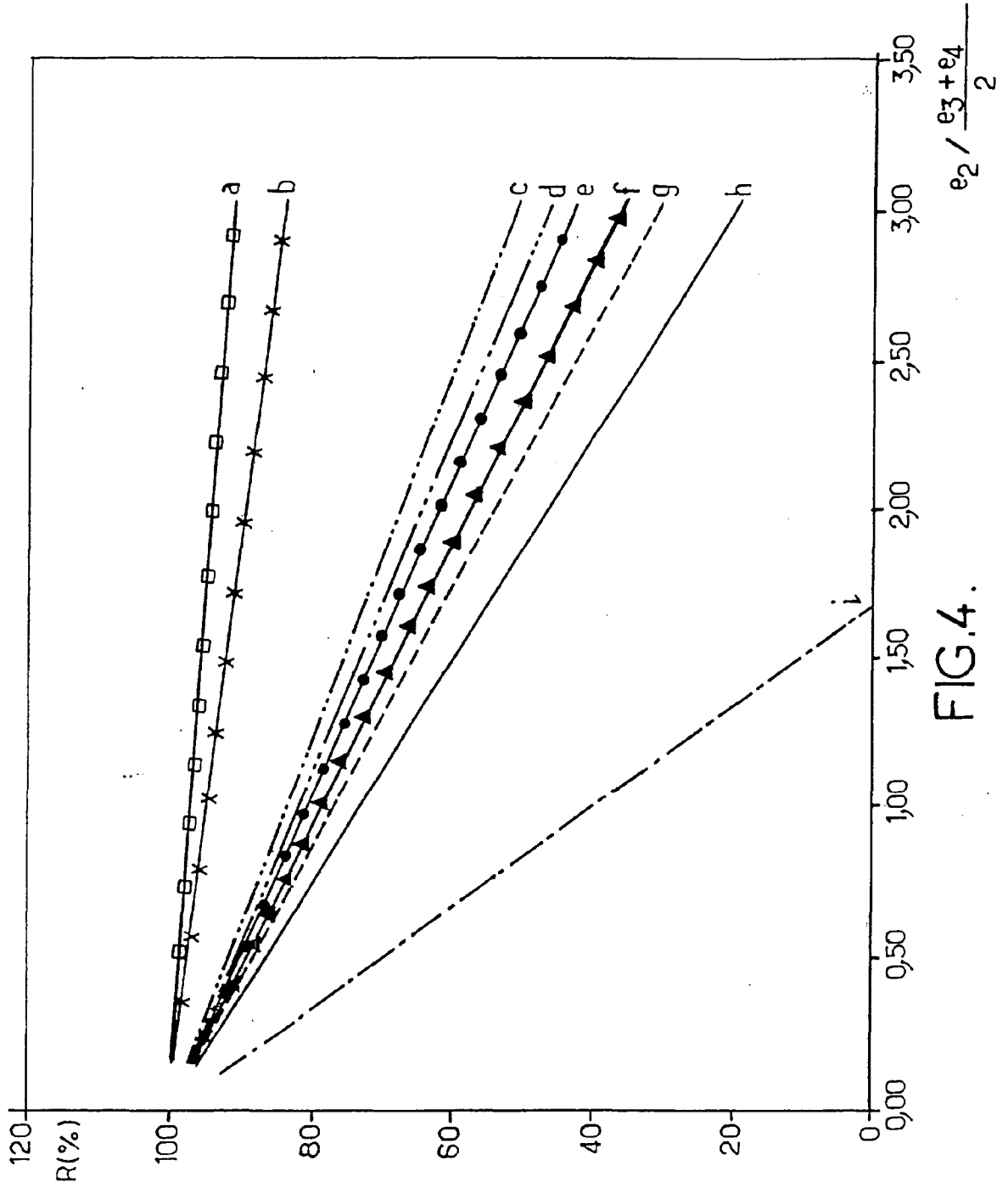


FIG.4.

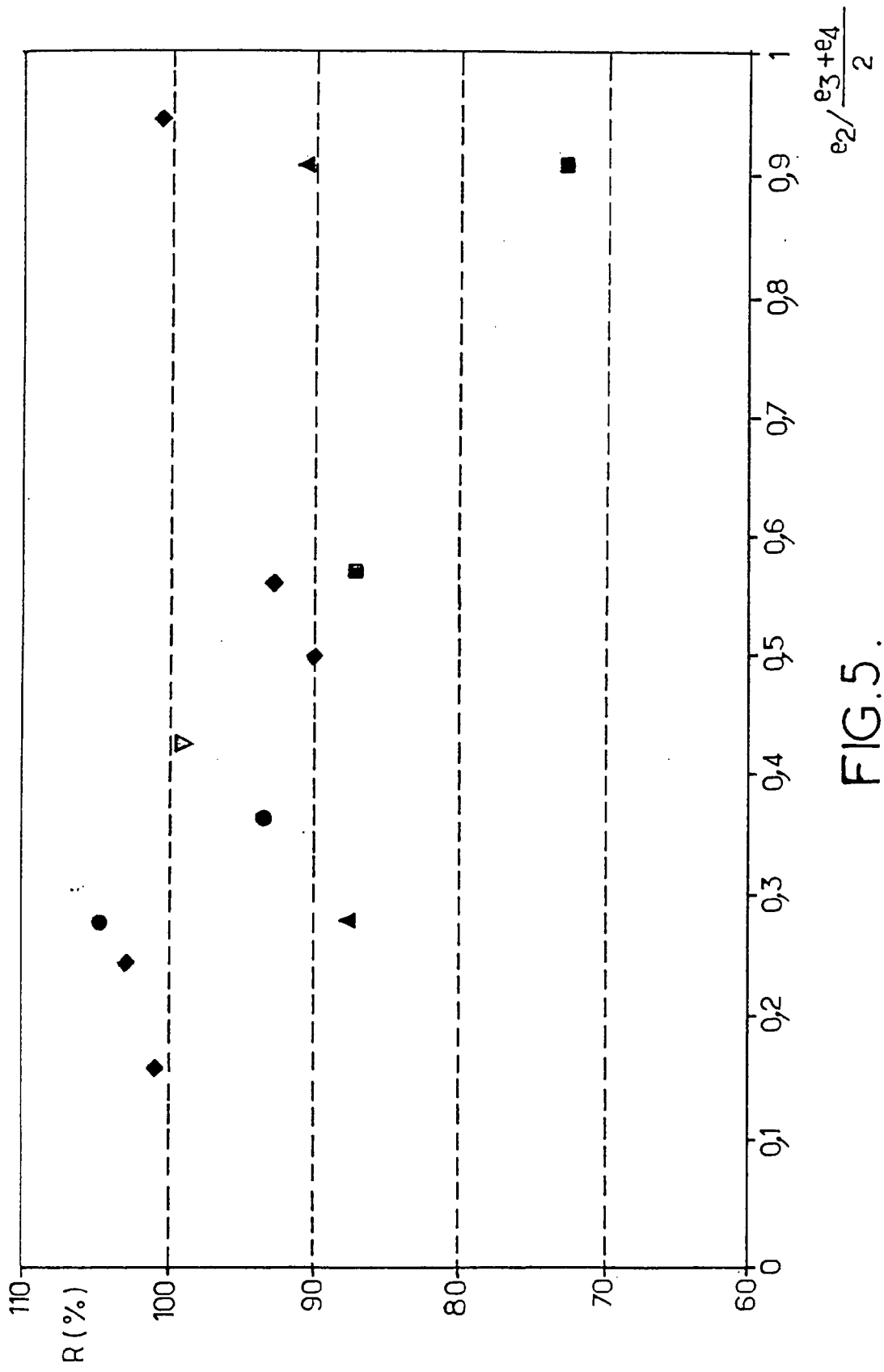


FIG.5.

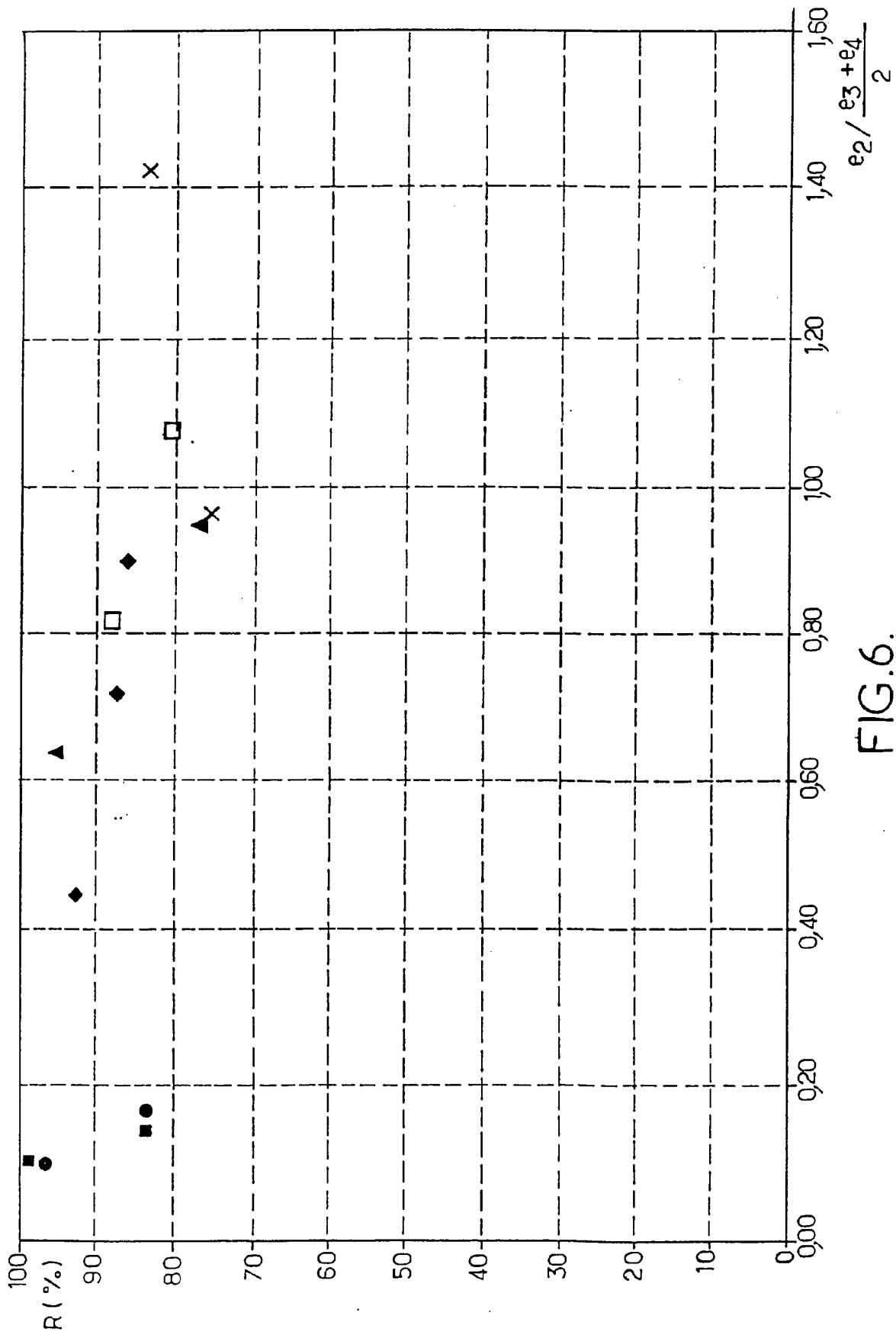


FIG.6.

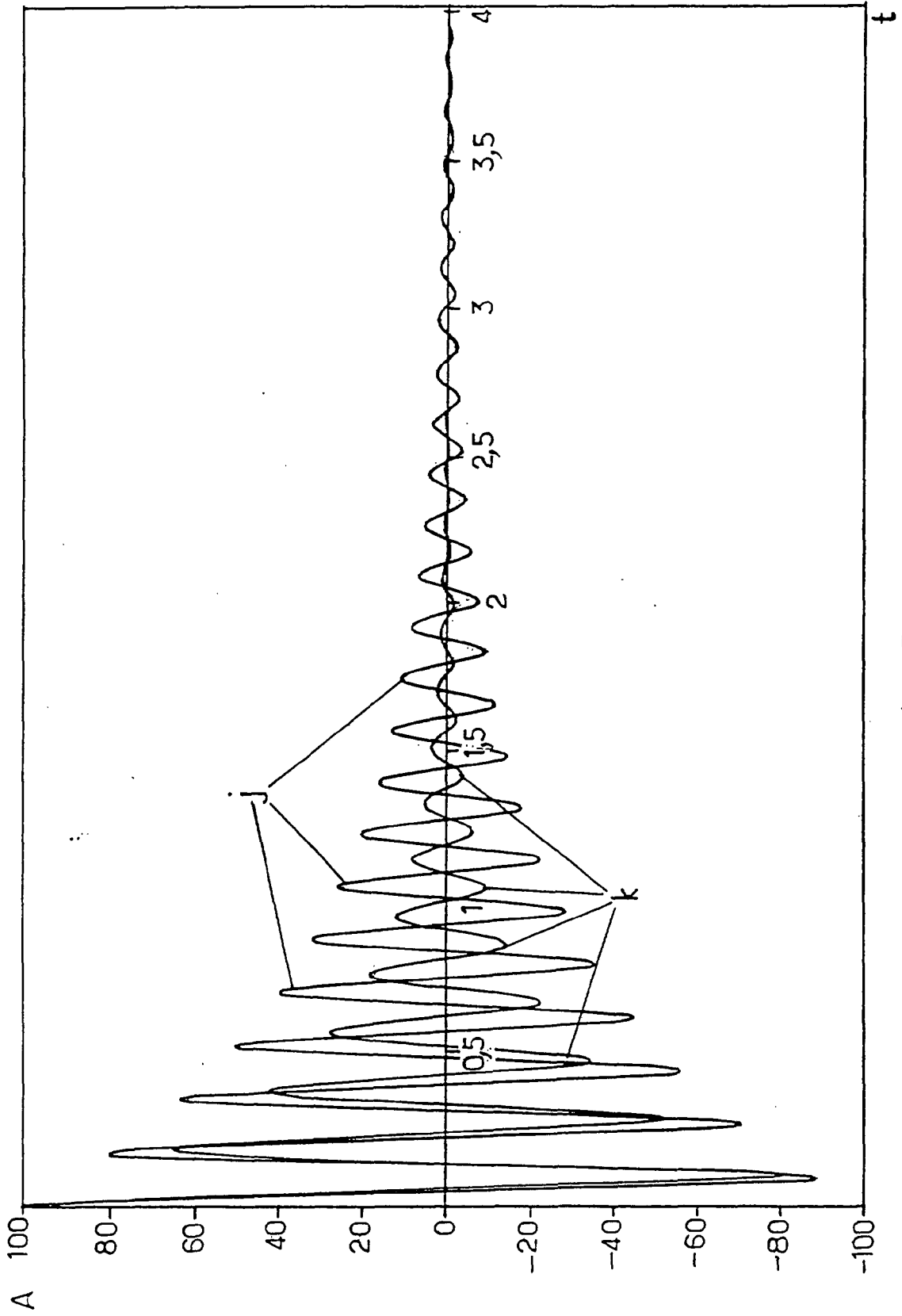


FIG.7.

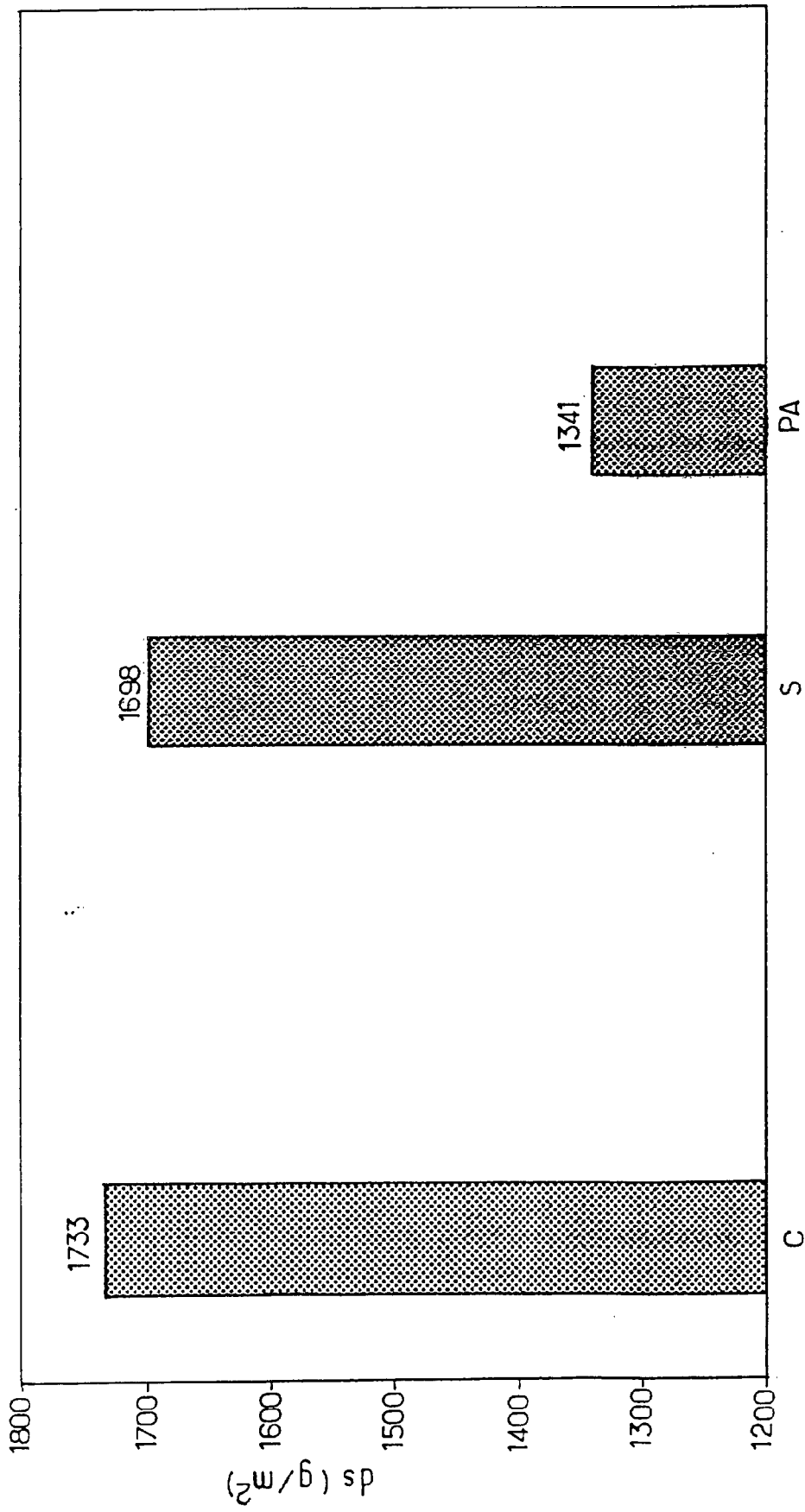


FIG.8.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	GB 2 256 784 A (UHL SPORTARTIKEL KARL) 23 décembre 1992 (1992-12-23) * revendications 1-3,7,15,16,18-21,29 * * page 7, ligne 5 - ligne 22 * * page 18, ligne 25 - page 19, ligne 27 * * page 20, ligne 10 - ligne 19 * * page 22, ligne 14 - ligne 18 * -----	1,4,5,7, 9,13,14	B32B5/28 B32B7/02 A43B13/12
X	WO 96 26655 A (VAZ GUY ANDREW) 6 septembre 1996 (1996-09-06) * revendications 1-5,7-11 * * page 4, ligne 23 - page 7, ligne 26 * -----	1,3,4, 6-9, 13-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			B32B A43B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 janvier 2002	Examineur Girard, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 12 3722

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-01-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2256784	A	23-12-1992	DE 4120136 A1	24-12-1992
			DE 4210292 A1	30-09-1993
			IT 1260534 B	09-04-1996
			JP 5168503 A	02-07-1993
WO 9626655	A	06-09-1996	SG 34208 A1	06-12-1996
			AT 192631 T	15-05-2000
			AU 694636 B2	23-07-1998
			AU 5131396 A	18-09-1996
			CA 2213988 A1	06-09-1996
			CN 1175888 A	11-03-1998
			DE 69608258 D1	15-06-2000
			DE 69608258 T2	21-12-2000
			EP 0812140 A1	17-12-1997
			KR 229887 B1	15-11-1999
			NO 973905 A	01-09-1997
			NZ 304186 A	29-04-1999
			WO 9626655 A1	06-09-1996
			TR 9700745 T1	21-03-1998