



(11) **EP 1 534 883 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
25.02.2009 Bulletin 2009/09

(51) Int Cl.:
D01F 6/90 (2006.01) **D01F 6/94** (2006.01)
D04H 1/42 (2006.01) **D21H 13/26** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **03753670.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/002495

(22) Date de dépôt: **08.08.2003**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/022823 (18.03.2004 Gazette 2004/12)

(54) **ARTICLES COMPRENANT DES FIBRES, ET/OU FIBRIDES, FIBRES ET FIBRIDES ET LEUR
PROCEDE D OBTENTION**

FASERN UND FIBRIDE ENTHALTENDE ARTIKEL, FASERN UND FIBRIDE UND
HERSTELLUNGSVERFAHREN

ARTICLES COMPRISING FIBRES AND/OR FIBRIDS, FIBRES AND FIBRIDS AND PRODUCTION
METHOD OF SAME

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **04.09.2002 FR 0210913**

(43) Date de publication de la demande:
01.06.2005 Bulletin 2005/22

(73) Titulaire: **KERMEL
68000 Colmar (FR)**

(72) Inventeur: **LORENTZ, Vincent
F-68500 Bergholtz (FR)**

(74) Mandataire: **Hennion, Jean-Claude et al
Cabinet Beau de Loménie
27bis, rue du Vieux Faubourg
59800 Lille (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 648 812

- **KAPANTAIDAKIS G C ET AL: "High flux
polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber
membranes for gas separation" JOURNAL OF
MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC
PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 204, no.
1-2, 15 juillet 2002 (2002-07-15), pages 153-171,
XP004360318 ISSN: 0376-7388**

EP 1 534 883 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne notamment de nouveaux articles, notamment des articles non tissés comprenant des fibres et/ou fibrilles. Elle concerne également de nouvelles fibres et fibrilles ainsi qu'un procédé d'obtention de ces fibres et fibrilles.

[0002] Dans le domaine de l'isolation électrique notamment, on cherche à obtenir des produits présentant une bonne résistance à la température et de bonnes propriétés mécaniques et/ou de bonnes propriétés diélectriques. Ces produits peuvent par exemple être des articles non tissés réalisés à partir de fibres thermostables. Dans un tel article, une bonne cohésion des fibres thermostables est nécessaire pour l'obtention d'un bon niveau de propriétés mécaniques, voire également une structure homogène et dense de l'article pour l'obtention des propriétés diélectriques. Dans ce but, on cherche à obtenir une bonne cohésion des fibres thermostables au niveau de l'article. On cherche aussi à obtenir une structure homogène et compacte au niveau de l'article. Ces articles, selon leur structure (notamment leur densité) et/ou leur formulation, peuvent avoir une fonction de renfort mécanique et/ou diélectrique.

[0003] Le document US 2 999 788 propose par exemple de préparer des particules de polymères synthétiques ou "fibrilles" ayant une structure particulière, utilisables avec des fibres à base de polymères synthétiques pour la réalisation de structures fibreuses cohérentes par voie papetière. Une opération de pression à chaud peut être réalisée sur ces structures, entraînant un fluage des fibrilles. Mais la préparation de telles fibrilles, réalisée par précipitation en milieu cisailé est compliquée et onéreuse. Par ailleurs ces fibrilles doivent rester en milieu aqueux pour être utilisées directement. De ce fait elles ne peuvent ni être isolées ni transportées aisément, ce qui en limite l'utilisation.

[0004] Le document FR 2 163 383 propose de préparer des articles non tissés constitués par une nappe de fibres à base d'un matériau infusible ou présentant un point de fusion supérieur à 180°C, les fibres étant liées entre elles au moyen d'un liant polyamide-imide, utilisé en proportion de 5 à 150% du poids de fibres sèches mises en oeuvre. Mais l'imprégnation de la résine se fait en solution dans un solvant, ce qui a pour conséquence des effets néfastes sur les caractéristiques des non tissés.

[0005] Pour améliorer la faisabilité des nappes non-tissées, le document FR 2 156 452 propose de préparer par voie humide des nappes non-tissées de fibres constituées de matériau infusible ou présentant un point de fusion supérieur à 180°C, liées entre elles par du polymère thermoplastique en poudre.

[0006] Si l'obtention de ces nappes peut, en théorie, être réalisée par voie papetière, en pratique, leur réalisation industrielle est difficile : en effet le mélange fibres synthétiques-liant à base de résine présente une trop faible cohésion pour pouvoir être manipulé et en particulier un tel mélange n'a pas la cohésion suffisante pour pouvoir être préparé de manière dynamique, par exemple sur une machine papetière du commerce ; de telles nappes sont réalisables principalement sur des appareils de laboratoire du type "Formette Franck", c'est-à-dire de manière statique et en discontinu comme cela ressort des exemples.

[0007] Le document FR 2 685 363 propose de préparer par voie humide un papier constitué de fibres présentant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C, liées entre elles au moyen d'un liant fibreux et d'un liant chimique.

[0008] On connaît par le document EP.0.648.812 une membrane de séparation gazeuse sous forme de film ou de fibres creuses, qui est formée à partir d'un mélange de polyéthersulfones avec des polyimides, polyamides ou polyamide-imides. S'agissant de fibres creuses, elles sont assemblées à l'aide d'un liant, contenant une résine époxy.

[0009] L'utilisation de liants pour assurer la cohésion des fibres dans les articles par exemple non tissés entraîne notamment des difficultés et des coûts au niveau de la mise en oeuvre de ces liants.

[0010] La présente invention a pour objet un procédé pour la fabrication d'articles constitués notamment des articles non-tissés, ne présentant pas les inconvénients précédents, lequel procédé comporte les caractéristiques de la revendication 1. La partie thermoplastique de la fibre ou fibrille de l'invention joue notamment le rôle du liant chimique décrit ci-dessus. Elle présente notamment la propriété de « fluer » sous contrainte de pression et de température. Ainsi la cohésion des fibres thermostables dans ces articles est assurée, leur niveau de propriétés thermiques et mécaniques est très satisfaisant. Ces articles peuvent présenter une structure homogène et dense, et donc un bon niveau de propriétés diélectriques.

[0011] Dans un autre objet, l'invention propose l'utilisation des articles obtenus par le procédé ci-dessus dans le domaine de l'isolation électrique.

[0012] Le polymère thermostable de l'invention est de préférence infusible ou présente une température de transition vitreuse supérieure à 180°C, de préférence supérieure ou égale à 230°C, ou supérieure. Le polymère thermostable de l'invention présente une tenue thermique (c'est-à-dire une conservation de ses propriétés physiques notamment) à long terme à une température supérieure à 180°C. Ce polymère thermostable est de préférence choisi parmi les polyaramides et les polyimides. On peut citer comme exemple de polyaramides les polyamide aromatiques tels que le polymère connu sous le nom commercial Nomex®, ou les polyamides imide tels que le polymère connu sous le nom commercial Kermel®. Comme exemple de polyimides on peut citer les polyimides obtenus selon le document EP 0119185, connus sous le nom commercial P84®. Les polyamides aromatiques peuvent être tels que décrits dans le brevet EP 0360707. Ils peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans le brevet EP 0360707.

[0013] Le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe des polysulfures et des polysulfones. A titre d'exemple de polysulfure, on peut citer le polyphénylène sulfure noté PPS par la suite. A titre d'exemple de polysulfones notés PSU par la suite, on peut citer le polyéther sulfone noté PESU par la suite ou le polyphénylène sulfone noté PPSU par la suite.

[0014] Ces polymères thermoplastiques présentent une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 250°C, ce qui leur permet de jouer notamment le rôle de liant chimique dans les articles de l'invention, et de "fluer" sous contrainte de pression et de température. Ces polymères présentent également une bonne thermostabilité, car ils appartiennent à une classe thermique (indice thermique) supérieur à 130°C. Ceci présente un avantage pour l'obtention d'articles présentant une bonne thermostabilité.

[0015] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polymère thermoplastique et le polymère thermostable sont solubles dans un même solvant. Avantagusement le solvant est polaire aprotique. Il est plus préférentiellement choisi parmi la DMEU, le DMAC, le NMP, le DMF.

[0016] Avantagusement la fibre ou fibrille selon l'invention comprend au moins 10% en poids de polymère thermoplastique.

[0017] Les fibrilles sont de petites particules non granulaires fibreuses ou en forme de pellicules qui ne sont pas rigides. Deux de leurs trois dimensions sont de l'ordre de quelques microns. Leur petitesse et leur souplesse permettent de les déposer dans des configurations physiquement entrelacées comme celles qu'on trouve couramment dans les papiers formés à partir de pulpe.

[0018] La fibre selon l'invention présente de préférence un titre compris entre 0.5 dtex et 13.2 dtex. La fibre de l'invention présente de préférence une longueur comprise entre 1 et 100 mm.

[0019] La fibre selon l'invention peut présenter des formes de section variées telles qu'une forme ronde, trilobée, « plate ». Par fibre de forme de section plate on entend une fibre dont le rapport longueur/largeur est supérieur ou égal à 2.

[0020] La fibre ou fibrille selon l'invention peut être traitée par ensimage.

[0021] Selon un mode de réalisation particulier de l'article de l'invention, les fibres sont obtenues par mélange du polymère thermostable et du polymère thermoplastique, puis filage du mélange.

[0022] Tout moyen connu de l'homme du métier pour mélanger deux polymères peut être utilisé. De préférence le mélange des polymères est obtenu par dissolution des polymères dans au moins un solvant commun. Le polymère thermoplastique et le polymère thermostable peuvent être dissous ensemble, simultanément ou successivement dans un solvant ou un mélange de solvants miscibles entre eux, dans un seul réacteur par exemple. Les polymères peuvent également être dissous séparément dans un même solvant ou dans des solvants différents miscibles entre eux, par exemple dans deux contenants différents, puis les solutions de polymère mélangées ensemble.

[0023] Les conditions de dissolution, telles que la température, sont déterminées par l'homme du métier suivant la nature des polymères et du (des) solvant(s) utilisés. La dissolution peut par exemple être réalisée à chaud, avec agitation, pour faciliter la dissolution.

[0024] La dissolution peut être réalisée à température ambiante. De préférence la température de dissolution est comprise entre 50 et 150°C.

[0025] Le(s) solvant(s) de dissolution est (sont) avantagusement un solvant polaire aprotique. On peut utiliser une diméthylalkylène urée, par exemple la diméthyléthylène urée (DMEU) ou la diméthylpropylène urée. De préférence il est choisi parmi la DMEU, le diméthylacétamide (DMAC), la N-méthyl pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF). Le solvant de dissolution peut être un mélange de solvants polaires aprotiques, par exemple un mélange de diméthyléthylène urée et d'un solvant polaire aprotique anhydre tel que la NMP, le DMAC, le DMF, la tétraméthylurée ou la γ -butyrolactone.

[0026] La solution de polymères obtenue après dissolution est appelée collodion. La solution obtenue est de préférence limpide.

[0027] La concentration totale en poids des polymères par rapport à la solution est de préférence comprise entre 5 et 40%.

[0028] La solution peut également comprendre des additifs tels que des pigments, des agents de renfort, des stabilisants, des matifiants.

[0029] La solution doit de plus présenter une viscosité permettant son filage, généralement comprise entre 100 et 1000 poises. Pour un filage humide, la viscosité est de préférence comprise entre 400 et 800 poises mesurée au moyen d'un viscosimètre connu dans le commerce sous la marque EPPRECHT RHEOMAT 15. Pour un filage à sec, la viscosité est de préférence comprise entre 1500 et 3000 poises.

[0030] Le mélange des polymères peut également être réalisé en ligne lors de l'étape de filage, par exemple par injection en ligne de chaque polymère -dissous ou non dans un solvant- lors du processus de filage.

[0031] Toute méthode de filage d'un mélange de polymères, en particulier d'une solution de polymères, connue de l'homme du métier peut être utilisée ici dans le cadre de l'invention.

[0032] On peut citer par exemple le filage à sec, selon lequel la solution de polymères (substance fibrogène à l'état de solution) est extrudée à travers des capillaires dans un environnement favorable à l'élimination du solvant, par

exemple dans une atmosphère évaporatoire maintenue à une température voisine ou supérieure au point d'ébullition du solvant, permettant la solidification des filaments. Les filaments à la sortie de l'enceinte évaporatoire sont débarrassés de leur solvant résiduel. Pour cela ils peuvent être lavés avec de l'eau, éventuellement bouillante et sous pression; séchés de manière habituelle, de préférence à une température supérieure à 80°C. Ils peuvent aussi être traités thermiquement à une température supérieure ou égale à 160°C sous pression réduite, et/ou sous atmosphère inerte. Après être débarrassés de leur solvant résiduel ils peuvent être étirés par exemple à une température supérieure à 250°C, de préférence supérieure à 300°C, de préférence en absence d'oxygène.

[0033] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la méthode de filage est un filage humide, selon lequel la solution de polymères (solution de substance fibrogène) est extrudée dans un bain coagulant.

[0034] La température de la solution de filage peut varier dans de grandes limites selon la viscosité de la solution à filer. Par exemple une solution présentant une faible viscosité peut facilement être extrudée à température ordinaire, tandis qu'il est préférable d'extruder à chaud, par exemple à 120°C ou même plus, une solution de viscosité élevée pour éviter d'utiliser de trop grandes pressions à la filière. La solution de filage est avantageusement maintenue entre 15 et 40°C, de préférence entre 15 et 25°C.

[0035] Le bain coagulant utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence une solution aqueuse contenant de 30 à 80% en poids, de préférence de 40 à 70% en poids d'un solvant ou mélange solvant, de préférence une diméthylalkylène urée (DMAU) ou le DMF ou leur mélange, quoique l'on ait souvent avantage à utiliser un bain contenant plus de 50% en poids de solvant pour obtenir des filaments de meilleure étirabilité, donc de meilleures propriétés finales.

[0036] De préférence les polymères de la solution à filer ont des vitesses de coagulation proches.

[0037] La vitesse de filage dans le bain coagulant peut varier dans de grandes limites, en fonction de sa concentration en solvant et de la distance de parcours des filaments dans ce bain. Cette vitesse de filage dans le bain coagulant peut être choisie aisément entre 10 et 60 m/min, par exemple, quoique des vitesses plus élevées puissent être atteintes. On n'a généralement pas avantage à filer à des vitesses inférieures pour des raisons de rentabilité du procédé. Par ailleurs, des vitesses trop élevées de filage dans le bain coagulant diminuent l'étirabilité des filaments dans l'air. La vitesse de filage dans le bain coagulant sera donc choisie pour tenir compte à la fois de la rentabilité et des qualités désirées sur le filament terminé.

[0038] Les filaments sortant du bain coagulant à l'état de gel sont ensuite étirés, par exemple dans l'air, à un taux défini par le rapport $(V_2/V_1) \times 100$, V_2 étant la vitesse des rouleaux d'étirage, V_1 celle des rouleaux délivreurs. Le taux d'étirage des fils à l'état de gel est supérieur à 100%, de préférence supérieur ou égal à 110% ou même supérieur, par exemple supérieur ou égal à 200%.

[0039] Après étirage, de préférence dans l'air, généralement réalisé par passage entre deux séries de rouleaux, on élimine le solvant résiduel des filaments par des moyens connus, généralement au moyen d'un lavage à l'eau circulant à contre-courant ou sur des rouleaux laveurs, de préférence à température ambiante.

[0040] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la méthode de filage est un filage à sec.

[0041] Dans les deux procédés de filage décrits ci-dessus (filage à sec et filage humide), les filaments lavés sont alors séchés par des moyens connus, par exemple dans un séchoir ou sur des rouleaux. La température de ce séchage peut varier dans de grandes limites ainsi que la vitesse qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. On a généralement avantage à effectuer un séchage avec élévation progressive de la température, cette température pouvant atteindre et même dépasser 200°C par exemple.

[0042] Les filaments peuvent subir ensuite un surétirage à chaud pour améliorer leurs qualités mécaniques et en particulier leur ténacité, ce qui peut être intéressant pour certains emplois.

[0043] Ce surétirage à chaud peut être effectué par tout moyen connu : four, plaque, rouleau, rouleau et plaque, de préférence dans une enceinte fermée. Il est effectué à température d'au moins 150°C, pouvant atteindre et même dépasser 200 à 300°C. Son taux est généralement d'au moins 150% mais il peut varier dans de grandes limites selon les qualités désirées pour le fil fini. Le taux d'étirage total est alors d'au moins 250%, de préférence au moins 260%.

[0044] L'ensemble étirage et éventuellement surétirage peut être effectué en un ou plusieurs stades, en continu ou en discontinu avec les opérations précédentes. De plus le surétirage peut être combiné avec le séchage. Il suffit pour cela de prévoir, à la fin du séchage, une zone de température plus élevée permettant le surétirage.

[0045] Les filaments obtenus sont ensuite coupés sous forme de fibres selon une méthode connue de l'homme du métier

[0046] Selon un autre mode de réalisation de l'article de l'invention, les fibrilles sont obtenues par mélange du polymère thermostable et du polymère thermoplastique, puis précipitation du mélange sous contrainte de cisaillement.

[0047] Le mélange du polymère thermostable et du polymère thermoplastique peut être réalisé d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus pour les fibres. Les fibrilles de l'invention peuvent notamment être obtenus en précipitant une solution de polymères dans un appareil de fibrillation du type décrit dans le brevet US 3 018 091, dans lequel les polymères sont cisailés tandis qu'ils précipitent.

[0048] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les articles sont des articles non tissés. Les articles non tissés se présentent sous forme de feuilles, films, feutres et de manière générale ils désignent toute structure fibreuse

cohérente ne faisant intervenir aucune opération textile telle que filature, tricotage, tissage.

[0049] L'article peut être obtenu à partir d'un seul type de fibres ou au contraire de mélanges de fibres. L'article non tissé de l'invention comprend au moins en partie des fibres et/ou fibrilles selon l'invention. L'article de l'invention peut comprendre des fibres de natures différentes et/ou des fibrilles de natures différentes. Outre les fibres et/ou fibrilles selon l'invention, l'article non tissé peut comprendre par exemple des fibres et/ou des fibrilles thermostables ou de renfort du type para-aramide, méta-aramide, polyamide imide etc.

[0050] L'article non tissé peut comprendre par exemple des fibres selon l'invention et des fibres thermostables. Dans le cas où l'article comprend des fibrilles, l'article peut par exemple comprendre des fibres selon l'invention et des fibrilles de polymère thermostable selon un premier mode de réalisation ; ou l'article peut par exemple comprendre des fibres thermostables et des fibrilles selon l'invention selon un autre mode de réalisation.

[0051] L'article non tissé de l'invention peut être obtenu par une méthode et un appareil pour préparer un article non tissé connus de l'homme du métier. L'article de l'invention est généralement obtenu par mise en oeuvre d'une étape de « nappage », c'est-à-dire une étape de répartition des fibres et/ou fibrilles sur une surface, puis d'une étape de « consolidation » de la structure obtenue.

[0052] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'étape de « nappage » est réalisée par « voie sèche » (« drylaid »), par exemple à partir notamment de fibres de l'invention dont la longueur est comprise entre 40 et 80 mm. Les fibres peuvent par exemple être traitées à l'aide d'une machine ordinaire de cardage.

[0053] Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, l'étape de « nappage » est réalisée par « voie humide » ou « voie papetière » (« wetlaid »). Les fibres utilisées dans ce mode de réalisation ont généralement une longueur comprise entre 2 et 12 mm, de préférence entre 3 et 7 mm, et leur titre, exprimé en décitex est généralement compris entre 0,5 et 20. Il est théoriquement possible d'utiliser des fibres de longueur supérieure à 12 mm, mais en pratique des fibres plus longues s'enchevêtrent, nécessitant une plus grande quantité d'eau, ce qui rend le procédé plus lourd et plus compliqué.

[0054] Selon ce mode de réalisation, l'article non tissé est obtenu par introduction dans l'eau, des différents constituants de l'article : les fibres et un liant fibreux composé d'une pulpe à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C (telle qu'une pulpe para-aramide) et/ou de fibrilles à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C et/ou de fibrilles selon l'invention, et éventuellement d'autres adjuvants, additifs ou charges souhaités.

[0055] La pulpe à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C a été généralement obtenue à partir de fibres de longueur habituelle, notamment des fibrilles, de manière connue, pour lui donner un grand nombre de points d'accrochage et augmenter ainsi sa surface spécifique. Parmi les fibres synthétiques, seules les fibres très cristallisées peuvent être fibrillées. C'est le cas de polyamides et polyesters totalement aromatiques, mais d'autres polymères très cristallisés, sont scindables suivant l'axe des fibres ou fibrillables.

[0056] Pour améliorer certaines propriétés, des adjuvants, additifs ou charges peuvent également être utilisés dans des proportions diverses selon les propriétés désirées; par exemple du mica peut être introduit pour augmenter encore les propriétés diélectriques de l'article.

[0057] La « voie papetière » de préparation d'articles non tissés est connue de l'homme du métier.

[0058] L'étape de « consolidation » de la structure obtenue par nappage tel que décrit ci-dessus est réalisée par pressage thermique de l'article: La température de pressage thermique est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère thermoplastique des fibres et/ou fibrilles selon l'invention contenus dans l'article. De préférence la température de pressage thermique est comprise entre la température de transition vitreuse et la température de ramollissement du polymère thermoplastique.

[0059] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la température de pressage thermique est comprise entre 200 et 350°C. De préférence la pression est supérieure ou égale à 5 bars.

[0060] Ce pressage assure la densification et la consolidation de l'article de l'invention. Il s'accompagne généralement d'un fluage du polymère thermoplastique des fibres et/ou fibrilles selon l'invention contenus dans l'article à travers la structure de l'article,

[0061] Le pressage thermique n'est pas limité au niveau de sa mise en oeuvre. Tout moyen de pressage thermique d'un article non tissé peut être utilisé.

[0062] Le pressage peut par exemple être mis en oeuvre à l'aide d'une presse ou d'une calandre à rouleaux chauffés. Il est possible de réaliser plusieurs passages sur l'appareil de pressage de manière à obtenir la densité souhaitée.

[0063] La méthode de pressage thermique préférée de l'invention est le calandrage. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le pressage thermique est réalisé à l'aide d'une presse en continu.

[0064] Les articles obtenus par ce pressage sont divers et variés selon les conditions du pressage thermique mises en oeuvre -notamment la température, la pression et le temps de pressage- et selon la formulation de l'article -notamment la quantité de fibres et/ou fibrilles selon l'invention contenus dans l'article et la quantité de polymère thermoplastique présente dans ces fibres et/ou fibrilles-.

[0065] Le choix de ces paramètres est réalisé en fonction du type d'articles et des propriétés recherchées sur cet article.

[0066] Les articles de l'invention peuvent être mis en oeuvre notamment dans le domaine de l'isolation électrique.

[0067] Le rôle des articles varie selon leur densité et donc selon leurs propriétés de rigidité diélectriques. Ils peuvent par exemple être utilisés dans un système d'isolation dans lequel l'isolant principal est une huile ou une résine, comme « espaceur » ou « renfort » mécanique à intercaler entre deux pièces à isoler électriquement. Les articles peuvent également être utilisés directement comme isolant dans des systèmes d'isolation de type « secs ».

[0068] L'invention concerne également l'utilisation des articles obtenus par le procédé de l'invention tels que décrits ci-dessus dans le domaine de l'isolation électrique.

[0069] D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples décrits ci-dessous.

EXEMPLES

Exemples 1 à 3 : Préparation du mélange polymère thermoplastique / polymère thermostable

Exemple 1

[0070] On introduit dans un réacteur chauffé et agité 180kg de solvant DMEU. Ce solvant est d'abord chauffé à une température comprise entre 60°C et 120°C. Le polymère PESU (MW 80000 à 90000 g/mol) sous forme de granulés lenticulaires est introduit dans le solvant chaud, en 10 fractions égales. Le temps nécessaire entre chaque fraction est fonction de l'intensité de l'agitation, et de la température. Le polymère est introduit jusqu'à représenter 20 à 40% en poids du mélange.

[0071] La teneur en polymère dans le milieu influe sur sa viscosité. A titre d'exemple, à 21% la viscosité à 25°C est de 350 poises ; à 28% la viscosité est de 460 poises.

[0072] Le mélange du polymère thermoplastique PESU avec le polyamide imide Kermel® est réalisé par mélange à chaud, entre 60 et 120°C, du milieu décrit ci-dessus contenant le PESU et d'une solution à 21% en poids de polyamide imide Kermel® dans le solvant DMEU (MW 150000 g/mol en équivalents polystyrène, viscosité : 600 poises à 25°C). La proportion des deux solutions dans le mélange est exprimée en proportion de polymère PESU dans la matière sèche et est comprise entre 40 et 60%.

Exemple 2:

[0073] Un mélange polyamide-imide Kermel® / PESU est obtenu directement par dissolution du polymère PESU dans une solution à 13% en poids de polyamide imide Kermel® dans le solvant DMEU, à l'aide d'un appareil de mélange à haut gradient de cisaillement, et fort taux de recyclage.

Exemple 3 :

[0074] Un milieu contenant le PESU est préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1. Le mélange avec le polyamide imide Kermel® (sous la forme d'une solution à 21% en poids de polyamide imide Kermel® dans le solvant DMEU) est réalisé lors du filage, par injection conjointe des deux solutions dans une conduite commune, en amont de mélangeurs statiques implantés dans cette conduite qui alimente le métier de filature. Le respect des proportions des deux solutions dans le mélange est assuré par l'ajustement des vitesses de rotation de pompes volumétriques.

Exemples 4 et 5: Filage de mélanges polymère thermoplastique/ polymère thermostable

Exemple 4 :

[0075] Les mélanges PESU/polyamide imide Kermel® des exemples 1 à 3 sont filés selon un procédé de filage humide. La part de polymère PESU est de 40% en poids. Les conditions ci-dessous présentent à titre d'exemple les paramètres de filage utilisés :

Filières 10.000 trous de 50µm
Bain de coagulation à 55% de solvant, 19°C
Vitesse de filage 14 m/min
Taux d'étirage: 2 x
Titre final obtenu : 4.4 dtex

[0076] La fibre est séchée, frisée et coupée dans des conditions conventionnelles (longueur des fibres=60 mm).

Exemple 5 :

[0077] Les mélanges PESU/polyamide imide Kermel® des exemples 1 à 3 sont filés selon un procédé de filage humide. La part de polymère PESU est de 50%. Les conditions ci-dessous présentent à titre d'exemple les paramètres de filage utilisés :

Filières 10.000 trous de 40µm
 Bain de coagulation à 60% de solvant, 19°C
 Vitesse de filage 14 m/min
 Taux d'étirage : 2 x
 Titre final obtenu : 2.2 dtex

[0078] La fibre est séchée dans des conditions conventionnelles. Le frilage et la coupe se font dans des conditions conventionnelles

Exemples 6 à 8 : Articles

[0079] Des articles non tissés de différents grammages sont préparés à partir des fibres de l'exemple 4 par « voie sèche » et « consolidation » (cardage, nappage, calandrage) selon une méthode connue de l'homme du métier.

[0080] Le matériel mis en oeuvre est le suivant :

- carte de type Garnett® à sortie parallèle
- nappeur Asselin®
- calandre KTM®

[0081] Le tableau 1 décrit les conditions opératoires mises en oeuvre et les caractéristiques des articles obtenus.

[0082] Les propriétés mécaniques de force et allongement à la rupture sont mesurées selon la norme NF-EN 29073-3 de décembre 1992. L'épaisseur des articles est mesurée à l'aide d'un micromètre de type Palmer®.

Tableau 1

Exemples	Exemple 6	Exemple 7(*)	Exemple 8
Vitesse de calandrage (m/min)	5	5	5
Température de calandrage (°C)	250	250	270
Pression de calandrage (bars)	6	6	6
Grammage (g/m ²)	42	60	65
Epaisseur (µm)	50	65	70
Densité (g/cm ³)	0.84	0.92	0.93
Force rupture sens machine (N/5cm)	20.2	41	60.9
Allongement rupture sens machine (%)	1.4	2.1	2.9
(*) l'article selon l'exemple 7 a subi deux passages de calandrage. On observe le fluage et la densité obtenue après calandrage.			

[0083] La figure 1 est une photographie de la surface de l'article selon l'exemple 8 après calandrage.

[0084] La figure 2 est une photographie de la section de l'article selon l'exemple 8 après calandrage.

Exemples 9 à 12 : Préparation de fibrilles à partir d'un mélange polymère thermoplastique/polymère thermostable

[0085] Le mélange PESU/polyamide imide Kermel® de l'exemple 1, dilué par de la DMEU pour obtenir la concentration de polymères PESU/polyamide imide Kermel® souhaitée, est précipité sous fort cisaillement, selon une méthode telle que décrite dans les documents FR 1214 126 ou US 4 187 143, dans un bain de coagulation aqueux comprenant une concentration donnée de solvant DMEU. Le tableau 2 décrit les conditions de préparation des fibrilles.

Tableau 2

Exemples	Proportion de PESU/polyamide imide Kermel® en poids (%) avant précipitation	Proportion du solvant dans le bain de coagulation en poids (%)
9	9,5	25
10	15	50
11	9,5	0
12	9,5	50

[0086] Les caractéristiques des fibrilles ont été mesurées sur appareil MORFI (appareil conventionnel de mesure des fibres cellulosiques papetières). Le tableau 3 décrit ces caractéristiques.

Tableau 3

Exemples	9	10	11	12
Longueur (mm)	0,315	0,431	0,351	0,289
Largeur (μm)	40,2	44,6	49,7	30,3
Éléments fins (% en longueur)	19,5	11,0	14,7	24,9
Taux d'éléments fins (% en surface)	1,6	0,4	0,6	3,6

Exemples 13 à 16 : Articles obtenus à partir de fibrilles

[0087] Les fibrilles des exemples 9 à 12 ont été mélangées à un poids égal de fibres polyamide imide Kermel® de 6 mm de longueur. Ces quatre préparations ont été utilisées pour réaliser des papiers sur appareil à formette de type FRANK par voie humide et suivant un procédé classique papetier. La densité visée des échantillons est de 80g/m². Les caractéristiques des papiers sont consignés dans le tableau 4.

[0088] Le taux de rétention est défini comme suit :

$$\text{Taux de rétention (\%)} = (1 - [(masse introduite (g) - masse après passage (g)) / masse introduite (g)]) \times 100$$

Tableau 4

Exemples	Fibrilles	Épaisseur en μm	Masse introduite dans l'appareil (g)	Masse après passage dans l'appareil (g)	Taux de rétention (%)	Grammage (g/m ²)	Main (cm ³ /g)
13	Ex.9	199,6	2,506	2,448	98	77	2.6
14	Ex.10	238,8	2,516	2,478	98	81	2.9
15	Ex.11	199,5	2,517	2,342	93	74	2.7
16	Ex.12	191,3	2,525	2,500	99	77	2.5

[0089] Les papiers obtenus, après séchage ont été caractérisés par leurs propriétés mécaniques (tableau 5) et par leur perméabilité à l'air sur l'appareil BENDTSEN sous une pression de 1,47 kPa (tableau 6) selon les méthodes traditionnelles de l'industrie papetière.

EP 1 534 883 B1

Tableau 5 : Résistance mécanique des papiers

Exemples	13	14	15	16
Force rupture (N)	1,78	2,37	1,05	3,23
Résistance à la traction (N/m)	119	158	70	216
Indice résistance à la traction (Nm/g)	1,55	1,95	0,94	2,84
Allongement rupture (%)	1,89	2,61	1,16	2,09
Module d'élasticité (MPa)	558	370	638	632
Déchirure (mN)	820	1600	560	1400
Indice de déchirure (Nm/g)	3.27	6.07	2.32	5.6

Tableau 6 : Perméabilité à l'air

Exemple s	13	14	15	16
Moyenne (ml/min)	50,5	58,7	876.8	1.4
Ecart type		4,9	124,9	0,2

Exemples 17 à 24 : Articles obtenus à partir de fibrilles, pressés à chaud

[0090] Les papiers des exemples 13 à 16 ont été pressés à chaud sur une presse de laboratoire à plateaux à 280°C :

- soit 10min sous 100 bars
- soit 5min sous 200 bars.

Tableau 7 : Epaisseur des papiers pressés

Pression 100 bars	Exemples	17	18	19	20
	Article	Ex.13	Ex.14	Ex.15	Ex. 16
	Epaisseur moyenne (μm)	125,8	137,3	125,7	121,5
	Main (cm ³ /g)	1,63	1,69	1,69	1,57
Pression 200 bars	Exemples	21	22	23	24
	Article	Ex.13	Ex.14	Ex.15	Ex.16
	Epaisseur moyenne (μm)	123,1	122	116,4	121,4
	Main en cm ³ /g	1,59	1,50	1,57	1,58

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un article consolidé à base de fibres **caractérisé en ce que** l'article comprend au moins des fibres et/ou fibrilles formées à partir d'un mélange de polymères comprenant au moins un polymère thermostable et un polymère thermoplastique choisi dans le groupe des polysulfures et des polysulfones et **en ce que** la consolidation dudit article est obtenue par pressage thermique à une température supérieure à la température de transition vitreuse dudit polymère thermoplastique.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le polymère thermostable est choisi parmi les polyamides aromatiques, les polyamides imide aromatiques ou les polyimides.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le polymère thermoplastique est choisi parmi le

polyéther sulfone ou le polyphénylène sulfone.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère thermoplastique et le polymère thermostable sont solubles dans un même solvant.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange de polymères comprend au moins 10% en poids de polymère thermoplastique.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fibres sont obtenues par mélange du polymère thermostable et du polymère thermoplastique, puis filage du mélange.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le mélange est réalisé par dissolution des polymères dans un solvant.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le solvant est un solvant polaire aprotique.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le solvant est choisi parmi la DMEU, le DMAC, le NMP, le DMF.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** le filage est un filage humide.

11. procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** le filage est un filage à sec.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fibrilles sont obtenues par mélange du polymère thermostable et du polymère thermoplastique, puis précipitation du mélange sous contrainte de cisaillement.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le pressage thermique est réalisé dans des conditions de pression et de température provoquant un fluage thermique d'au moins le polymère thermoplastique.

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que**, lors du pressage thermique, la température est comprise entre la température de transition vitreuse et la température de ramollissement du polymère thermoplastique.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que**, lors du pressage thermique, la température est comprise entre 200 et 350°C et la pression est supérieure ou égale à 5 bars.

16. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'article comprend, en outre, des fibres et /ou fibrilles thermostables notamment des fibres para-aramides, méta-aramides ou polyamide-imides.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** les fibres présentent un titre inférieur ou égal à 13.2 dtex.

18. Utilisation de l'article obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans le domaine de l'isolation électrique.

19. Utilisation selon la revendication 18, **caractérisée en ce que** l'article comporte également du mica.

Claims

1. A method of manufacturing a consolidated fiber-based article, the method being **characterized in that** the article comprises at least fibers and/or fibrils formed from a mixture of polymers comprising at least a thermostable polymer, and a thermoplastic polymer selected from the group formed by polysulfides and polysulfones, and **in that** said article is consolidated by heat pressing at a temperature above the glass transition temperature of said thermoplastic polymer.

2. A method according to claim 1, **characterized in that** the thermostable polymer is selected from aromatic polyamides, aromatic polyamide imides and polyimides.

3. A method according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the thermoplastic polymer is selected from polyether sulfone and polyphenylene sulfone.
- 5 4. A method according to any preceding claim, **characterized in that** the thermoplastic polymer and the thermostable polymer are soluble in the same solvent.
5. A method according to any preceding claim, **characterized in that** the mixture of polymers comprises at least 10% by weight of thermoplastic polymer.
- 10 6. A method according to any preceding claim, **characterized in that** the fibers are obtained by mixing the thermostable polymer and the thermoplastic polymer, followed by spinning the mixture.
7. A method according to claim 6, **characterized in that** the mixture is produced by dissolving the polymers in a solvent.
- 15 8. A method according to claim 7, **characterized in that** the solvent is a polar aprotic solvent.
9. A method according to claim 8, **characterized in that** the solvent is selected from DMEU, DMAC, NMP and DMF.
- 20 10. A method according to any one of claims 6 to 8, **characterized in that** spinning is wet spinning.
11. A method according to any one of claims 6 to 8, **characterized in that** spinning is dry spinning.
- 25 12. A method according to any preceding claim, **characterized in that** the fibrils are obtained by mixing the thermostable polymer and the thermoplastic polymer then shear precipitating the mixture.
13. A method according to any one of claims 1 to 12, **characterized in that** heat pressing is performed in pressure and temperature conditions that impart hot flow to at least the thermoplastic polymer.
- 30 14. A method according to claim 13, **characterized in that**, during heat pressing, the temperature is in the range between the glass transition temperature and the softening temperature of the thermoplastic polymer.
15. A method according to claim 14, **characterized in that**, during heat pressing, the temperature is in the range 200°C to 350°C, and the pressure is 5 bars or more.
- 35 16. A method according to claim 1, **characterized in that** the article further comprises fibers and/or fibrils which are thermostable, in particular para-aramid, meta-aramid, polyamide imide fibers.
17. A method according to any one of claims 1 to 16, **characterized in that** the fibers have a size of 13.2 dtex or less.
- 40 18. The use of an article obtained by the method according to any one of claims 1 to 17, in the field of electrical insulation.
19. A use according to claim 18, **characterized in that** the article also includes mica.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines verfestigten Artikels auf Faserbasis, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Artikel wenigstens Fasern und/oder Fibrillen aufweist, die aus einem Polymergemisch gebildet sind, das wenigstens ein thermostabiles Polymer und ein thermoplastisches Polymer umfaßt, das aus der Gruppe der Polysulfide und der Polysulfone ausgewählt ist, und daß die Verfestigung des Artikels durch thermisches Pressen bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur des thermoplastischen Polymers erreicht wird.
- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das thermostabile Polymer aus den aromatischen Polyamiden, den aromatischen Polyamidimiden oder den Polyimiden ausgewählt ist.
- 55 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das thermoplastische Polymer aus Polyethersulfon oder Polyphenylsulfon ausgewählt ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das thermoplastische Polymer und das thermostabile Polymer in einem gleichen Lösungsmittel löslich sind.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polymergemisch wenigstens 10 Gew.-% thermoplastisches Polymer enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fasern durch Mischen des thermostabilen Polymers und des thermoplastischen Polymers, anschließend durch Spinnen des Gemischs erhalten werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gemisch durch Auflösen der Polymere in einem Lösungsmittel hergestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Lösungsmittel ein aprotisch polares Lösungsmittel ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Lösungsmittel aus DMEU, DMAC, NMP, DMF ausgewählt ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Spinnen ein Naßspinnen ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Spinnen ein Trockenspinnen ist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fibrile durch Mischen des thermostabilen Polymers und des thermoplastischen Polymers, anschließend durch Ausfällen des Gemischs unter Scherspannung erhalten werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das thermische Pressen unter Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt wird, die ein thermisches Kriechen wenigstens des thermoplastischen Polymers bewirken.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** während des thermischen Pressens die Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur und der Erweichungstemperatur des thermoplastischen Polymers liegt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** während des thermischen Pressens die Temperatur zwischen 200 und 350°C liegt und der Druck größer oder gleich 5 bar ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Artikel ferner thermostabile Fasern und/oder Fibrile, vor allem Para-Aramid-, Meta-Aramid- oder Polyamidimidfasern umfaßt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fasern einen Titer kleiner oder gleich 13.2 dtex aufweisen.
18. Verwendung des mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 erhaltenen Artikels auf dem Gebiet der elektrischen Isolierung.
19. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Artikel auch Mika aufweist.

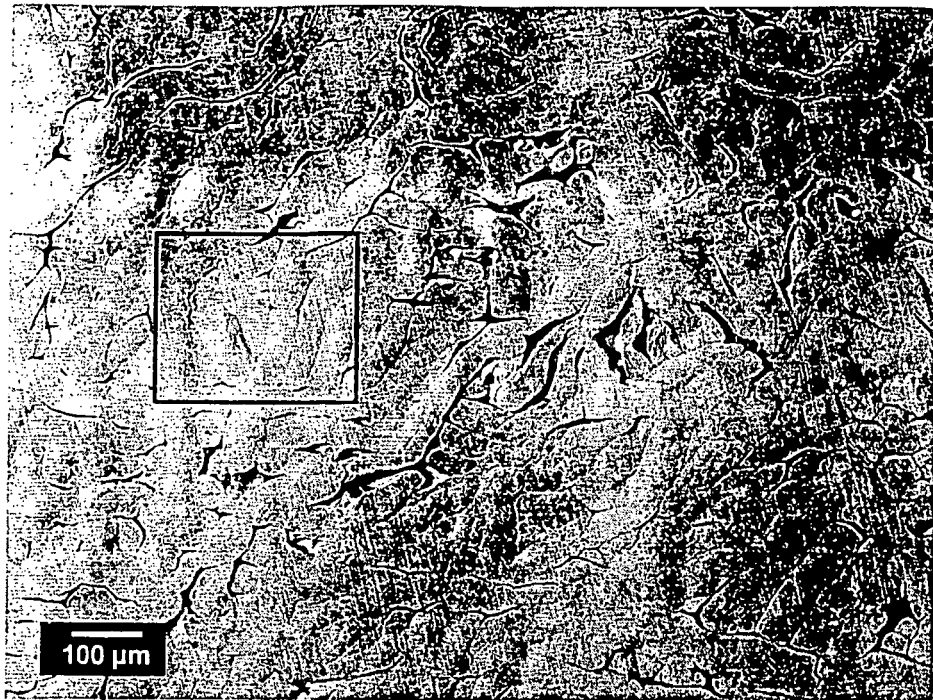


Figure 1

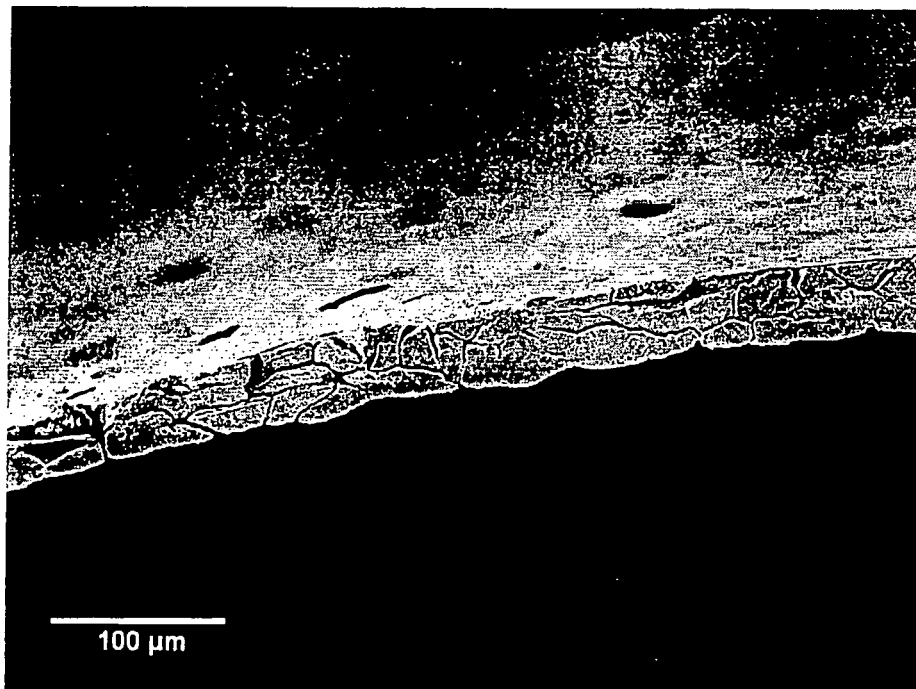


Figure 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 2999788 A [0003]
- FR 2163383 [0004]
- FR 2156452 [0005]
- FR 2685363 [0007]
- EP 0648812 A [0008]
- EP 0119185 A [0012]
- EP 0360707 A [0012] [0012]
- US 3018091 A [0047]
- FR 1214126 [0085]
- US 4187143 A [0085]