

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.04.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 18.10.91 Bulletin 91/42.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE (S.A.) Société Anonyme — CH.

⑦2 Inventeur(s) : Meraldi Jean-Paul et Ribière Joël.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Doussaint Jean-Marie Michelin & Cie.

⑤4 Monofilament aramide et procédé pour l'obtenir.

⑤7 Monofilament aramide caractérisé par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} 1,7 \leq T_i \leq 260; \\ 40 \leq D \leq 480; \\ T \geq 170-D/3; \\ M_i \geq 2000; \end{aligned}$$

T_i étant le titre en tex, D étant le diamètre en μm (micromètre), T étant la ténacité en cN/tex, M_i étant le module initial en cN/tex.

Procédé permettant d'obtenir ce monofilament par extrusion d'une solution de polyamide(s) aromatique(s), étirage du jet dans une couche de fluide non coagulante, et introduction de la veine liquide étirée dans un milieu coagulant.

Utilisation de ce monofilament, seul ou sous forme d'assemblages, pour renforcer des articles, notamment des enveloppes de pneumatiques.



- 1 -

L'invention concerne des fibres de polyamides aromatiques et plus particulièrement des fibres de polyamides aromatiques tels qu'au moins 85 % des liaisons amides (-CO - NH -) soient reliées directement à deux noyaux aromatiques, ces fibres étant couramment appelées "aramides".

La demande de brevet français 89/08755 décrit un monofilament aramide en poly(p-phénylène téréphtalamide) (PPTA) ayant à la fois un diamètre important et des caractéristiques mécaniques élevées à l'état brut de filage.

Ce monofilament est caractérisé en ce que l'on a les relations suivantes :

$$1,7 \leq Ti \leq 260 ;$$

$$40 \leq D \leq 480 ;$$

$$T \geq 170 - D/3 ;$$

$$Mi \geq 2000 ;$$

Ti étant le titre en tex, D étant le diamètre en μm (micromètre), T étant la ténacité en cN/tex, Mi étant le module initial en cN/tex.

Le procédé permettant d'obtenir ce monofilament est caractérisé par les étapes suivantes :

- a) on réalise une solution de poly(p-phénylène téréphtalamide), la concentration C de ce polyamide dans la solution étant d'au moins 20 % en poids et la viscosité inhérente V.I(p) de ce polyamide étant au moins égale à 4,5 dl/g ;
- b) on extrude cette solution dans une filière, à travers au moins un capillaire dont le diamètre "d" est supérieur à 80 μm , la température de filage Tf, c'est-à-dire la température de la solution lors de son passage dans le capillaire, étant au plus égale à 105°C ;

...

- c) le jet liquide sortant du capillaire est étiré dans une couche de fluide non coagulante ;
- d) on introduit ensuite la veine liquide étirée ainsi obtenue dans un milieu coagulant, le monofilament ainsi en cours de formation restant en contact dynamique avec le milieu coagulant pendant le temps "t", la température du milieu coagulant T_c étant au plus égale à 16°C ;
- e) on lave et on sèche le monofilament ; le diamètre D du monofilament sec ainsi terminé et le temps t sont reliés par les relations suivantes :

$$t = KD^2; K > 30$$

t étant exprimé en secondes et D étant exprimé en millimètres.

Le but de l'invention est de proposer de façon plus générale un monofilament aramide ayant à la fois un diamètre important et des caractéristiques mécaniques élevées à l'état brut de filage.

Ce monofilament conforme à l'invention est caractérisé par les relations suivantes :

$$1,7 \leq T_i \leq 260 ; 40 \leq D \leq 480 ;$$

$$T \geq 170 - D/3 ;$$

$$M_i \geq 2000 ;$$

T_i , D, T, M_i ayant les significations précédentes.

L'invention concerne également un procédé permettant d'obtenir au moins un tel monofilament.

Le procédé conforme à l'invention est caractérisé par les étapes suivantes :

- a) on réalise une solution d'au moins un polyamide aromatique tel qu'au moins 85 % des liaisons amides (-CO-NH-) soient reliées directement à deux noyaux aromatiques, la viscosité inhérente $V.I(p)$ de ce(s) polyamide(s) étant au moins égale à 4,5 dl/g, la concentration C de polyamide(s) dans la solution étant d'au moins 20 % en poids ;
- b) on extrude cette solution dans une filière, à travers au moins un capillaire dont le diamètre "d" est supérieur à 80 μm , la température de filage T_f , c'est-à-dire la température de la solution lors de son passage dans le capillaire, étant au plus égale à 105°C ;
- c) le jet liquide sortant du capillaire est étiré dans une couche de fluide non coagulante ;
- d) on introduit ensuite la veine liquide étirée ainsi obtenue dans un milieu coagulant, le monofilament ainsi en cours de formation restant en contact dynamique avec le milieu coagulant pendant le temps "t", la température du milieu coagulant T_c étant au plus égale à 16°C ;
- e) on lave et on sèche le monofilament ; le diamètre D du monofilament sec ainsi terminé et le temps t sont reliés par les relations suivantes :

$$t = KD^2; K > 30$$

t étant exprimé en secondes et D étant exprimé en millimètres.

- 4 -

Le monofilament conforme à l'invention peut être utilisé soit seul, soit sous forme d'assemblages, par exemple pour renforcer des articles, notamment des articles en matières plastiques et/ou en caoutchoucs, de tels articles étant par exemple des courroies, des tuyaux, des nappes de renfort, des enveloppes de pneumatiques, l'invention concernant également ces assemblages et ces articles ainsi renforcés.

Chaque polyamide aromatique utilisé dans le procédé conforme à l'invention peut être un homopolymère ou un copolymère, ce polyamide étant constitué d'enchaînements aromatiques ou non aromatiques. Ces enchaînements peuvent par exemple être constitués de radicaux ou de groupements du type phénylène, biphénylène, diphényléther, naphtylène, pyridylène, vinylène, polyméthylène, polybenzamide, diaminobenzanilide, ces radicaux ou ces groupements pouvant être substitués et/ou non substitués, les substituants, lorsqu'ils sont présents, étant de préférence non réactifs.

Le procédé conforme à l'invention peut être mis en oeuvre avec un mélange de tels polyamides. De préférence les monofilaments conformes à l'invention sont formés par des copolyamides de type poly(p-phénylène téréphtalamide) (PPTA). Par ce terme on entend des copolyamides constitués essentiellement par des enchaînements p-phénylène téréphtalamide.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples qui suivent.

Les méthodes de test utilisées sont les mêmes que celles décrites dans la demande 89/08755 précitée qui est incorporée, par référence, dans la présente demande.

1 - Synthèse des polyamides aromatiques utilisés

...

- 5 -

Les polyamides aromatiques utilisés dans les exemples sont des copolyamides constitués essentiellement d'enchaînements p-phénylène téréphtalamide, avec des enchaînements supplémentaires, de nature aromatique ou aliphatique.

Ces copolyamides sont préparés suivant la méthode décrite dans la demande 89/08755 précitée avec les modifications suivantes : on remplace une fraction molaire de p-phénylène diamine (PPDA) ou de dichlorure d'acide téréphtalique (DCAT) par une autre diamine ou un autre dichlorure d'acide, respectivement. Le ou les chlorures d'acide et la ou les diamines sont en proportions sensiblement stoechiométriques. Ces monomères de substitution sont disponibles dans le commerce et sont fabriqués selon des procédés connus qui ne sont pas décrits ici dans un but de simplification. La pureté de ces monomères est donnée par les fournisseurs comme étant supérieure à 97 % et ils sont utilisés sans purification supplémentaire.

Au total, six copolyamides aromatiques différents sont préparés selon le schéma suivant :

- série d'essais A ; monomères : PPDA, DCAT, dichlorure d'acide adipique (DCAA), avec 1 mole de DCAA pour 100 moles de dichlorures d'acides ;
- série d'essais B ; monomères : PPDA, DCAT, DCAA, avec 3 moles de DCAA pour 100 moles de dichlorures d'acides ;
- série d'essais C ; monomères : PPDA, DCAT, m-phénylène diamine (MPDA), avec 3 moles de MPDA pour 100 moles de diamines ;
- série d'essais D ; monomères : PPDA, DCAT, dichlorure d'acide fumarique (DCAF) avec 3 moles de DCAF pour

...

- 6 -

100 moles de dichlorures d'acides ;

- série d'essais E ; monomères : PPDA, DCAT, 4,4'-diaminodiphényléther (DADPE), avec 3 moles de DADPE pour 100 moles de diamines ;
- série d'essais F ; monomères : PPDA, DCAT, 1,5-naphtylène diamine (NDA), avec 3 moles de NDA pour 100 moles de diamines.

2 - Mise en solution et filage des copolyamides

A partir des six copolyamides ci-dessus, on prépare six solutions de filage suivant la méthode décrite dans la demande 89/08755 précitée, en utilisant un acide sulfurique d'une concentration en poids d'acide comprise entre 99,5 % et 100,4 % environ.

Les solutions obtenues sont filées suivant les conditions générales et, sauf indications contraires, suivant les conditions particulières énoncées dans la demande 89/08755 précitée, au paragraphe II-A-c, pour la réalisation de monofilaments en PPTA. Le tableau 1 suivant donne les conditions de réalisation précises de ces monofilaments aramides ainsi que le diamètre D des monofilaments obtenus après séchage. Ce tableau 1 comporte six séries d'essais référencées A, B, C, D, E et F.

Les abréviations utilisées dans le tableau 1 sont les suivantes :

- V.I(p) : viscosité inhérente du polymère (en dl/g)
- C : concentration de polymère dans la solution (% en poids)

...

- 7 -

d : diamètre de capillaire de la filière (en μm)
 l/d : rapport longueur sur diamètre du capillaire,
 l étant la longueur du capillaire en μm
 β : angle d'ouverture du convergent précédant le
 capillaire (en degrés)
 Tf : température de filage (en degrés Celsius)
 e : épaisseur de la couche non coagulante (en mm)
 Vz : vitesse d'enroulement (en m/min)
 FEF : facteur d'étirage au filage
 Tc : température du milieu coagulant (en degrés Celsius)
 t : temps de contact dynamique avec le milieu coagulant
 (en s)
 K : constante de coagulation (en s/mm^2)
 D : diamètre du monofilament en micromètres (μm) après
 séchage.

Lors des séries d'essais B, D et E, le milieu coagulant 19
 circulant dans les dispositifs 15, 21 et 22, tels que décrits
 au paragraphe II-A-C de la demande 89/08755 précitée, est
 simplement constitué d'une solution aqueuse d'acide sulfurique
 contenant moins de 5 % en poids d'acide. Pour les séries
 d'essais C et F, le milieu coagulant 19 est constitué d'une
 solution aqueuse d'acide sulfurique fortement concentrée
 puisqu'elle contient 18 % en poids d'acide. En ce qui concerne
 la série A, on utilise comme milieu coagulant 19 dans les
 dispositifs 15 et 21 une solution aqueuse contenant 25 % en
 poids d'acide sulfurique et maintenue à une température de
 - 10°C, tandis que dans le dispositif supplémentaire 22 on
 utilise une solution contenant moins de 5 % en poids de ce même
 acide, à une température de + 7°C. Dans cette série A, la
 température Tc du milieu coagulant n'est donc pas maintenue
 constante à la traversée des dispositifs 15, 21 et 22 ;
 néanmoins, cette température reste conforme à l'invention
 puisqu'elle est au plus égale à + 7°C. Les indices utilisés

...

- 8 -

dans cette description sont les mêmes que ceux de la demande 89/08755 précitée, avec référence aux figures de cette demande.

...

Tableau 1

No	V.I(p)	C	d	l/d	β	Tf	e	V_2	FEF	Tc	t	K	D
A-1	5,5	20,1	1100	2	65	90	10	150	6,4	≤ 7	15,0	322	216
A-2	"	"	800	"	60	"	"	300	10,2	"	7,5	488	124
A-3	"	"	"	"	"	"	"	400	11,9	"	5,6	423	115
B-1	5,7	20,1	900	2	60	85	12	100	2,9	7	22,8	330	263
B-2	"	"	"	"	"	"	"	150	4,2	"	15,2	320	218
B-3	"	"	"	"	"	"	"	200	5,6	"	11,4	323	188
C-1	5,4	20,3	900	2	60	85	12	100	2,8	-6	22,8	315	269
C-2	"	"	500	"	"	"	10	100	2,5	-4	19,2	779	157
C-3	"	"	"	"	"	"	"	200	5,0	"	9,6	779	111
D-1	5,1	20,5	500	2	60	85	12	100	4,9	8	22,8	1786	113
D-2	"	"	900	"	"	"	"	250	6,9	"	9,1	308	172
D-3	"	"	"	"	"	"	"	300	8,3	"	7,6	312	156
E-1	5,1	20,4	500	2	60	85	12	100	2,6	6	19,2	789	156
E-2	"	"	"	"	"	"	"	150	3,8	"	12,8	781	128
E-3	"	"	"	"	"	"	"	200	5,0	"	9,6	779	111
F-1	5,6	20,5	900	2	60	90	12	150	4,2	-5	15,2	311	221
F-2	"	"	"	"	"	"	"	200	5,6	"	11,4	312	191
F-3	"	"	500	"	"	"	"	350	8,8	"	5,5	779	84

Le procédé utilisé dans ces exemples de réalisation est conforme à l'invention car les relations suivantes sont vérifiées :

$$V.I(p) \geq 4,5 \text{ dl/g}$$

$$C \geq 20 \%$$

$$T_f \leq 105^\circ\text{C}$$

$$T_c \leq 16^\circ\text{C}$$

$$K > 30 \text{ s/mm}^2$$

$$d > 80 \mu\text{m}$$

Les propriétés physiques et mécaniques des monofilaments obtenus, à l'état brut de filage, donc après séchage, sont données dans le tableau 2 suivant, la signification des symboles utilisés étant la suivante :

D	: diamètre (en μm)
Ti	: titre (en tex)
T	: ténacité (en cN/tex)
Ar	: allongement à la rupture (en %)
Mi	: module initial (en cN/tex)
V.I(f)	: viscosité inhérente (en dl/g)
ρ	: masse volumique (en g/cm^3)

Tableau 2

No	D	Ti	T	Ar	Mi	V.I(f)	ρ
A-1	216	52,3	121	3,54	4748	5,0	1,428
A-2	124	17,2	140	3,51	5504	4,9	1,431
A-3	115	14,8	141	3,48	5465	4,9	1,432
B-1	263	77,2	102	3,65	3989	4,8	1,416
B-2	218	53,0	120	3,88	4294	4,8	1,418
B-3	188	39,5	127	3,65	4881	4,8	1,418
C-1	269	80,8	86	3,49	3263	4,8	1,424
C-2	157	27,7	157	4,21	4890	4,9	1,426
C-3	111	13,9	157	3,43	5952	4,9	1,432
D-1	113	14,4	136	3,01	5730	4,3	1,432
D-2	172	33,2	123	3,37	4567	4,5	1,431
D-3	156	27,4	126	3,17	4941	4,5	1,431
E-1	156	27,3	135	4,08	4126	4,6	1,429
E-2	128	18,4	144	3,83	4865	4,7	1,431
E-3	111	13,9	148	3,43	5688	4,8	1,432
F-1	221	54,0	129	3,73	4346	5,3	1,412
F-2	191	40,6	139	3,63	4862	5,3	1,420
F-3	84	8,0	165	2,55	7490	5,3	1,429

- 12 -

Ces monofilaments sont tous conformes à l'invention car on a les relations :

$$1,7 \leq T_i \leq 260 ; 40 \leq D \leq 480 ;$$

$$T \geq 170 - D/3 ;$$

$$M_i \geq 2000 ;$$

On constate donc que les monofilaments conformes à l'invention se caractérisent par de hautes ténacités, et par de hauts ou très hauts modules initiaux.

On constate en outre que dans de nombreux exemples de ces séries d'essais, les relations préférentielles suivantes sont vérifiées :

$$T \geq 190 - D/3, \text{ pour les exemples A-1, B-1 à B-3, C-2 et C-3, F-1 à F-3.}$$

$$T \geq 200 - D/3, \text{ pour les exemples C-2, F-1 et F-2.}$$

$$M_i \geq 6800 - 10D, \text{ pour les exemples A-1, C-3, D-1 et F-3.}$$

$$M_i \geq 7200 - 10D, \text{ pour l'exemple F-3}$$

On fait d'autre part les constatations suivantes pour ces monofilaments :

- l'allongement à la rupture A_r est supérieur à 2 %, il est supérieur à 3 % dans la majorité des cas, et même supérieur à 4 % pour les exemples C-2 et E-1 ;
- la masse volumique ρ est toujours supérieure à 1,400 g/cm³, elle est même supérieure à 1,420 dans la majorité des cas ;
- la viscosité inhérente $V.I(f)$ est au moins égale à 4,0 dl/g.

...

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits.

C'est ainsi par exemple que l'invention ne se limite pas à l'emploi de capillaires d'extrusion cylindriques, le procédé conforme à l'invention pouvant par exemple être mis en oeuvre avec des capillaires de forme conique, ou avec des trous d'extrusion non circulaires de différentes formes, par exemple des trous de forme rectangulaire ou ovale pour réaliser par exemple des monofilaments de type oblong. Dans ces conditions les définitions de l'invention données précédemment s'appliquent de façon très générale, le diamètre D représentant la plus petite dimension du monofilament, et le diamètre d la plus petite dimension du trou d'extrusion, D et d étant déterminés dans des sections perpendiculaires à l'axe de fibre ou à la direction d'écoulement dans le capillaire d'extrusion.

REVENDICATIONS

1. Monofilament aramide caractérisé par les relations suivantes :

$$1,7 \leq T_i \leq 260 ;$$

$$40 \leq D \leq 480 ;$$

$$T \geq 170 - D/3 ;$$

$$M_i \geq 2000 ;$$

T_i étant le titre en tex, D étant le diamètre en μm (micromètre), T étant la ténacité en cN/tex, M_i étant le module initial en cN/tex.

2. Monofilament aramide selon la revendication 1, caractérisé par la relation suivante : $T \geq 190 - D/3$.

3. Monofilament aramide selon la revendication 2, caractérisé par la relation suivante : $T \geq 200 - D/3$.

4. Monofilament aramide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé par la relation suivante :

$$M_i \geq 6800 - 10D.$$

5. Monofilament aramide selon la revendication 4, caractérisé par la relation suivante :

$$M_i \geq 7200 - 10D.$$

6. Monofilament aramide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par la relation suivante : $A_r > 2$, A_r étant l'allongement à la rupture exprimé en %.

...

7. Monofilament aramide selon la revendication 6, caractérisé par la relation suivante : $AR > 3$.

8. Monofilament aramide selon la revendication 7, caractérisé par la relation suivante :
 $Ar > 4$.

9. Monofilament aramide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on a la relation suivante :

$$\rho > 1,400$$

ρ étant la masse volumique exprimée en g/cm^3 .

10. Monofilament aramide selon la revendication 9, caractérisé par la relation suivante :

$$\rho > 1,420$$

11. Monofilament aramide selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par la relation suivante :

$$V.I(f) \geq 4,0$$

$V.I(f)$ étant la viscosité inhérente exprimée en dl/g.

12. Monofilament aramide selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est formé par un copolyamide constitué essentiellement par des enchaînements p-phénylène téréphtalamide.

13. Procédé pour obtenir au moins un monofilament aramide conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12, ce

procédé étant caractérisé par les étapes suivantes :

- a) on réalise une solution d'au moins un polyamide aromatique tel qu'au moins 85 % des liaisons amides (-CO-NH-) soient reliées directement à deux noyaux aromatiques, la viscosité inhérente $V.I(p)$ de ce(s) polyamide(s) étant au moins égale à 4,5 dl/g, la concentration C de polyamide(s) dans la solution étant d'au moins 20 % en poids ;
- b) on extrude cette solution dans une filière, à travers au moins un capillaire dont le diamètre "d" est supérieur à 80 μm , la température de filage T_f , c'est-à-dire la température de la solution lors de son passage dans le capillaire, étant au plus égale à 105°C ;
- c) le jet liquide sortant du capillaire est étiré dans une couche de fluide non coagulante ;
- d) on introduit ensuite la veine liquide étirée ainsi obtenue dans un milieu coagulant, le monofilament ainsi en cours de formation restant en contact dynamique avec le milieu coagulant pendant le temps "t", la température du milieu coagulant T_c étant au plus égale à 16°C ;
- e) on lave et on sèche le monofilament ; le diamètre D du monofilament sec ainsi terminé et le temps t sont reliés par les relations suivantes :

$$t = KD^2; K > 30$$

t étant exprimé en secondes et D étant exprimé en millimètres.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le milieu coagulant est une solution aqueuse d'acide sulfurique.

...

- 17 -

15. Assemblage comportant au moins un monofilament aramide conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

16. Article renforcé par au moins un monofilament aramide conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

17. Article renforcé par au moins un assemblage aramide conforme à la revendication 15.

18. Article selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9004790
FA 440762

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	JP-A-61055 210 (UNITIKA)(19-03-1986) * Résumé en entier *	
D,A	JP-A-61021 814 (ASAHI CHEM.)(30-01-1987) * Résumé en entier *	
D,A	GB-A-2 044 668 (ASAHI KASEI KOGYO)	
D,A	EP-A-0 260 922 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		D 01 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30-11-1990		VAN GOETHEM G.A.J.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)