



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92420476.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 17/55, D21H 13/26**

㉒ Date de dépôt : **21.12.92**

③⑩ Priorité : **24.12.91 FR 9116340**

⑦② Inventeur : **Cassat, Robert**
Chemin de Crapon
F-69360 Ternay (FR)

④③ Date de publication de la demande :
07.07.93 Bulletin 93/27

⑦④ Mandataire : **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la
Propriété Industrielle Centre de Recherches
des Carrières BP 62
F-69192 Saint-Fons Cedex (FR)

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC FIBRES**
129, rue Servient
F-69003 Lyon (FR)

⑤④ **Papiers synthétiques à base de fibres, pulpe et liant thermostables et leur procédé d'obtention.**

⑤⑦ La présente invention concerne un papier réactivable ainsi que son procédé d'obtention.

Le papier est constitué de fibres de tenue thermique ≥ 180 °C, liées entre elles au moyen d'un liant fibreux composé de pulpe polyamide ou polyester aromatique, et d'un liant chimique constitué d'un polyéther imide d'un polyester aromatique ou d'une résine de type polyimide, de granulométrie inférieure à 100 μm , de point de ramollissement compris entre 50 et 200 °C, de degré de réticulation compris entre 0,025 et 0,25. De préférence la proportion pondérale de fibres dans le papier terminé est généralement comprise entre 45 et 85 %, celle du liant fibreux entre 5 et 20 %, celle du liant chimique entre 10 et 50 %.

Les papiers sont obtenus par voie humide et trouvent de larges applications, en fonction du degré d'avancement de la résine, par exemple comme diélectrique.

La présente invention concerne des papiers synthétiques à base de fibres thermostables, de pulpe et liant thermostables. Elle concerne également un procédé d'obtention de tels papiers.

Selon la présente invention le terme "papier" désigne les articles non-tissés, sous forme de feuilles, films, feutres et de manière générale toute structure fibreuse cohérente ne faisant intervenir aucune opération textile telle que filage, tricotage, tissage. Il désigne plus spécifiquement les articles à base de fibres textiles synthétiques obtenus par voie humide ou papetière.

On a essayé depuis longtemps de réaliser des structures fibreuses non-tissées à base uniquement de fibres issues de polymères synthétiques pour conférer à ces structures de bonnes caractéristiques mécaniques. Toutefois les procédés d'obtention du papier sur les machines papetières habituelles, sont faciles à réaliser lorsqu'il s'agit de fibres cellulosiques, mais moins lorsqu'il s'agit de fibres synthétiques. En effet le caractère hydrophobe de celles-ci les rend difficiles à travailler car elles se fibrillent mal et ont tendance à s'agglomérer, en formant des "paquets", rendant inutilisables les produits ainsi obtenus. Pour pallier cet inconvénient, il a été essayé selon l'USP 2 999 788 de préparer des particules de polymères synthétiques ou "fibrides" ayant une structure particulière, utilisables avec des fibres à base de polymères synthétiques pour la réalisation de structures fibreuses cohérentes par voie papetière. Mais la préparation de telles fibrides, réalisée par précipitation en milieu cisailé est compliquée et onéreuse. Par ailleurs ces fibrides doivent rester en milieu aqueux pour être utilisées directement. De ce fait elles ne peuvent être ni isolées ni transportées aisément, ce qui en limite l'utilisation.

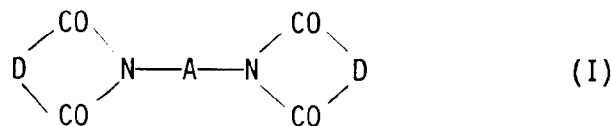
Selon le FR 2 163 383 il a également été essayé de préparer des articles non tissés constitués par une nappe de fibres à base d'un matériau infusible ou présentant un point de fusion supérieur à 180°C, les fibres étant liées entre elles au moyen d'un liant polyamide-imide, utilisé en proportion de 5 à 150 % du poids de fibres sèches mises en oeuvre. Mais de tels non-tissés sont obtenus par voie sèche, en l'occurrence par cardage, qui rend un tel procédé très onéreux et industriellement peu intéressant. Par ailleurs 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.

Pour améliorer la faisabilité des nappes non-tissées il a également été essayé, selon le FR 2 156 452 de préparer par voie humide des nappes non-tissées de fibres constituées de matériau infusible ou présentant un point de fusion > 180°C, liées entre elles par du polymère synthétique.

Si l'obtention de ces nappes peut, en théorie, être réalisée par voie papetière, en pratique, leur réalisation industrielle n'est pas possible : en effet le mélange fibres synthétiques-liant à base de résine ne possède aucune 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 uniquement sur des appareils de laboratoire du type "Formette Franck", c'est-à-dire de manière statique et en discontinu comme cela ressort des exemples.

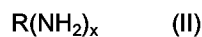
Il a maintenant été trouvé qu'il était possible de préparer facilement des papiers à base de matériaux et fibres essentiellement synthétiques et résistant aux hautes températures par voie papetière traditionnelle, de manière industrielle et économique.

La présente invention concerne plus particulièrement des papiers réactivables, constitués de fibres liées entre elles au moyen d'un liant fibreux et d'un liant chimique, les fibres étant des fibres minérales ou synthétiques présentant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$, le liant fibreux étant une pulpe de polyamide ou polyester aromatique présentant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$ et un liant chimique choisi dans le groupe constitué par un polyétherimide, un polyester aromatique et au moins une résine polyimide obtenue à partir d'un N,N'-bis-imide d'acide dicarboxylique non saturé de formule générale :



dans laquelle :

- D représente un radical divalent contenant une double liaison carbone-carbone,
- A est un radical organique divalent possédant 2 à 30 atomes de carbone, et
- d'une polyamine de formule générale :



dans laquelle :

- x est un nombre entier au moins égal à 2,
- R représente un radical organique de valence x,

la quantité de bis-imide étant de 0,55 à 25 moles par groupement molaire -NH₂ apporté par la polyamine (rapport R compris entre 1 et 50), la résine présentant une granulométrie inférieure à 100 µm, et de préférence ≤ à 40 microns ou même ≤ à 15 microns, et étant encore à l'état de prépolymère possédant :

5

- a) - un point de ramollissement compris entre 50 et 200 °C, de préférence compris entre 90 et 150 °C,
- b) - un taux de motifs NH₂ libres pratiquement nul,
- c) - un degré de réticulation mesuré par le taux de bis maléimide extractable exprimé sous forme de double liaison n'ayant pas réagi pour 100 g de prépolymère, compris entre 0,025 et 0,25.

De préférence la proportion pondérale de fibres dans le papier terminé est comprise entre 45 et 85 %,

10

- la proportion de liant fibreux est comprise entre 5 et 20 %,
- la proportion de liant chimique est comprise entre 10 et 50 %, de préférence 10 à 35 %, la proportion totale de fibres, liant et résine étant de 100 % en poids.

La présente invention concerne également un procédé pour l'obtention de papiers réactivables par introduction dans l'eau des différents constituants du papier, les fibres, la pulpe, la résine sous forme de poudre et éventuellement d'autres charges souhaitées, et mélange de ces produits dans tout appareil approprié sous forte agitation, puis addition d'une solution d'un agent flocculant sous légère agitation dans le cas où le liant chimique se trouve sous forme de poudre, formation d'une feuille papetière contenant les éléments ci-dessus, dont on élimine l'eau progressivement par gravité puis sous vide, éventuellement essorage jusqu'à élimination de la majeure partie de l'eau, séchage à une température comprise entre la température ambiante et 100°C, densification de la feuille par tout moyen connu, et traitement thermique à une température comprise entre 50 et 275°C pour faire évoluer la résine au niveau de polycondensation désiré. L'ensemble des constituants solides représentent une concentration comprise entre 0,5 et 5 % en poids.

15

20

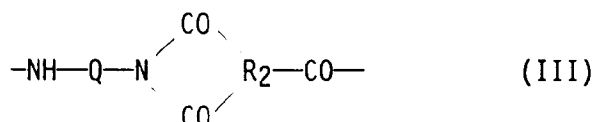
Les fibres utilisées dans l'invention peuvent être choisies parmi les différentes fibres présentant les propriétés énoncées précédemment. Plus précisément, il peut s'agir de fibres inorganiques telles que les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres d'oxyde d'aluminium et de zirconium, les fibres d'amiante, les fibres de bore, il peut également s'agir de fibres provenant de polymères organiques parmi les polymères qui conviennent particulièrement pour la fabrication des papiers selon l'invention, devant supporter pendant de longues périodes des températures de 180 °C, de préférence ≥ 200°C, ou supérieures : on peut citer les polyamides-imides, tels que les polytrimellamide-imides ou les polyamides issus de réactifs totalement aromatiques, ou les polyimides tels que les polyimides obtenus selon le brevet européen 0 119 185, connus dans le commerce sous la marque P84.

25

30

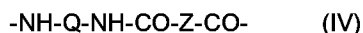
Les polytrimellamides-imides peuvent être définis comme comportant une pluralité de motifs de formule :

35



40

et/ou à des motifs de formule :



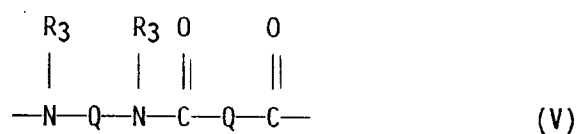
dans lesquelles :

45

- le symbole Q représente un radical divalent comportant au moins un noyau benzénique,
- R₂ représente un radical aromatique trivalent,
- Z représente un radical divalent, aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique,

Les polyamides totalement aromatiques peuvent être définis comme constitués d'unités récurrentes de formule :

50



55

dans laquelle les divers symboles Q identiques ou différents ont la signification donnée précédemment et les symboles R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Il doit être entendu que l'on peut utiliser, dans la fabrication d'articles conformes à l'invention, un seul type

de fibres ou au contraire des mélanges de fibres. Ces fibres ont généralement une longueur comprise entre 2 et 10 mm, de préférence 3 à 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 10 mm, mais en pratique des fibres plus longues s'enchevêtrent, nécessitant une plus grande quantité d'eau, ce qui rend le procédé plus

5

lourd et plus compliqué.
Le liant fibreux utilisable selon la présente invention est issu d'un polymère de tenue thermique supérieure ou égale à 180°C, de préférence $\geq 200^\circ\text{C}$, sous forme de pulpe fortement fibrillée apportant la cohésion en phase humide. Le liant fibreux se présente sous forme de fibres très courtes, de longueur pouvant varier par exemple entre 0,1 et 5 mm, généralement de 0,1 à 2 mm. Les polymères utilisables pour la préparation de la pulpe sont des polymères fibrillables à base de polyamides ou de polyesters entièrement aromatiques. Par polyamides aromatiques, on entend les polyamides de formule générale :

10



dans lesquelles toutes les liaisons sont coaxiales ou parallèles, avec Q = radical divalent comportant au moins un noyau benzénique. Les polyamides aromatiques de type polyparaphénylène-téréphtalamide conviennent particulièrement bien, par exemple celui connu dans le commerce sous la marque "Twaron®"; les polyesters totalement aromatiques, cristallisés, se fibrillent également très bien et sont utilisables sous forme de pulpe. Le liant fibreux peut se présenter sous forme de bourre ou de feutre contenant encore une certaine proportion d'eau provenant de leur préparation.

15

La pulpe a été généralement obtenue à partir de fibres de longueur habituelle, battue ou moulignée, 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.

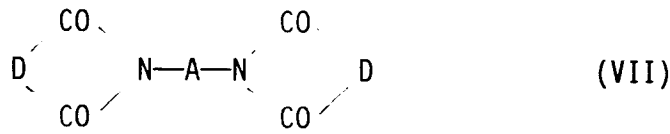
20

Le liant chimique est choisi dans le groupe constitué par :

25

- un polyéther imide
- un polyester aromatique
- une résine thermodurcissable résistante aux contraintes thermiques obtenues par réaction d'un N,N'-bis imide d'acide dicarboxylique non saturé de formule générale :

30

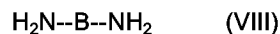


35

dans laquelle :

- D représente un radical divalent contenant une liaison double carbone-carbone et,
- A est un radical divalent possédant au moins 2 atomes de carbone, avec une diamine biprimaire de formule générale :

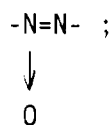
40



dans laquelle B représente un radical divalent ne possédant pas plus de 30 atomes de carbone.

Les symboles A et B peuvent être identiques ou différents et représenter un radical alcoylène linéaire ou ramifié, ayant moins de 13 atomes de carbone, un radical cycloalcoylène à 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, un radical hétérocyclique contenant au moins un des atomes O, N et S, un radical benzénique ou aromatique polycyclique ; ces divers radicaux peuvent en outre porter des substituants qui ne donnent pas de réactions parasites dans les conditions opératoires. Les symboles A et B peuvent également comprendre plusieurs radicaux benzéniques ou alicycliques reliés directement par un atome ou groupement divalent tel que, par exemple, les atomes d'oxygène ou de soufre, les groupements alcoylènes ayant de 1 à 3 atomes de carbone, les groupements $-\text{NR}_4-$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}_3-$, $-\text{N}=\text{N}-$,

50

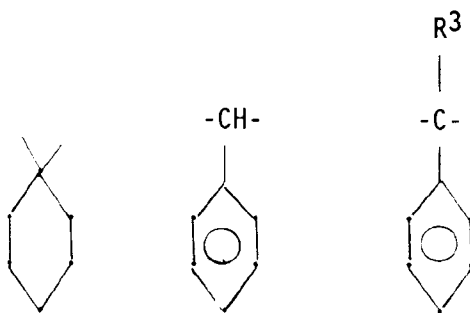


55

$-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SiR}_3\text{R}_4-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NY}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{NY}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{X}-\text{CO}-\text{O}-$,

5

10

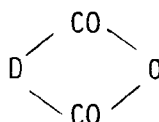


15

dans lesquels R_3 , R_4 et Y représentent un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical cycloalcoyle à 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, benzénique ou aromatique polycyclique et X représente un radical alcoylène linéaire ou ramifié ayant moins de 13 atomes de carbone, un radical cycloalcoylène à 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle ou un radical arylène mono- ou polycyclique.

Le radical D dérivé d'un anhydride éthylénique de formule générale :

20



25

qui peut être par exemple l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride itaconique ainsi que les produits de réaction de Diels-Alder entre un cyclodiène et l'un de ces anhydrides.

Parmi les N,N' -bis-imides (I) utilisables, on peut citer :

30

- le N,N' -éthylène-bis-imide maléique,
- le N,N' -hexaméthylène-bis-imide maléique,
- le N,N' -métaphénylène-bis-imide maléique,
- le N,N' -4,4'-diphénylméthane-bis-imide maléique,
- le N,N' -4,4'-diphényléther-bis-imide maléique,
- le N,N' -4,4'-diphénylsulfone-bis-imide maléique,
- le N,N' -4,4'-dicyclohexylméthane-bis-imide maléique,
- le N,N' - α - α' -4,4'-diméthylène cyclohexane-bis-imide maléique,
- le N,N' -métaxylylène-bis-imide maléique,
- le N,N' -4,4'-diphénylcyclohexane-bis-imide maléique.

35

Comme exemples de diamines (II) utilisables, on peut citer :

40

- le diamino-4,4'-dicyclohexylméthane,
- le diamino-1,4'-cyclohexane,
- la diamino-2,6 pyridine,
- la métaphénylènediamine,
- la paraphénylènediamine,
- le diamino-4,4'diphénylméthane,
- le bis(amino-4 phényl)-2,2 propane,
- la benzidine,
- l'oxyde de diamino-4,4'phényle,
- le sulfure de diamino-4,4' phényle,
- le sulfure de diamino-4,4' diphényle,
- la diamino-4,4'-diphénylsulfone,
- le bis-(amino-4 phényl)diphénylsilane,
- l'oxyde de bis(amino-4 phényl) méthylphosphine,
- l'oxyde de bis(amino-3 phényl)méthylphosphine,
- l'oxyde de bis(amino-4 phényl) phénylphosphine,

50

55

- la bis(amino-4 phényl)phénylamine,
- le diamino-1,5 naphthalène,
- la métaxylylène diamine,
- la paraxylylène diamine,

- le bis(paraaminophényl)-1,1 phtalane,
- l'hexaméthylène diamine.

Les quantités de N,N'-bis imide et de diamine sont choisies de façon que le rapport :

$$\frac{\text{nb. de moles de N,N' - bis - imide (I)}}{\text{nb. de moles de diamine (II)}}$$

soit au moins égal à 1 ; par ailleurs on préfère généralement qu'il soit inférieur à 50.

Selon la présente invention on utilise de préférence une résine polyimide issue de la réaction entre un bis-maléimide comme le N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléimide et une diamine primaire comme le diamino-4,4' diphénylméthane.

La résine polyimide est utilisée sous forme de poudre de faible granulométrie ; généralement $\leq 100 \mu\text{m}$ et de préférence $\leq 40 \mu\text{m}$ et même $\leq 15 \mu\text{m}$ pour obtenir une bonne homogénéité finale du papier. Elle doit se retrouver dans le papier terminé au stade de prépolymère non totalement réticulée. Le prépolymère a généralement un point de ramollissement compris entre 50 et 200°C généralement entre 90 et 150°C. Il possède en outre

- un degré de réticulation mesuré par le taux de bis-maléimide extractible exprimé sous forme de double liaison n'ayant pas réagi pour 100 g de prépolymère compris entre 0,025 et 0,25,
- un taux d'amines libres pratiquement nul.

Il est généralement mis en oeuvre sous forme de poudre sèche ou dispersion en milieu aqueux.

Pour des raisons économiques, la résine polyimide est avantageusement associée à une résine époxy de type bisphénol A, à raison de 0 à 100 % et de préférence 25 à 75 % de résine polyimide soit 0 à 75 % de résine époxy, de préférence 25 à 75 % en poids.

Le terme papier réactivable sous-entend un produit dans lequel la résine est incomplètement polymérisée tout en possédant une cohésion suffisante pour l'obtention de papier proprement dit.

Lorsque le liant chimique est un polyéther imide ou un polyester aromatique, il est de préférence utilisé sous forme de fibres pour favoriser l'accrochage avec les autres fibres et la pulpe, en évitant ainsi l'étape de floculation.

Il est possible également d'utiliser un mélange de polyéther imide ou de polyester aromatique et de résine polyimide dans les proportions désirées.

Les polyéther imides sont des polymères à haute performance. Parmi ceux-ci on peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la marque ULTEM 1010 par la Société General Electric Plastics, qui se présente sous forme de fibres.

Par polyester aromatique on entend les polyesters totalement aromatiques qui sont des polymères à cristaux liquides caractérisés par des chaînes polymères droites issus généralement d'au moins un diacide aromatique tel que l'acide téréphtalique et d'au moins un diphenol. Ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques unidirectionnelles. Parmi les produits utilisables on peut citer par exemple le produit connu dans le commerce sous la marque XYDAR de la Société Dartco Manufacturing, ou de marque Rhodester C.L. de la Société Rhône-Poulenc.

De préférence on utilise la résine polyimide

Un tel papier peut entrer dans la composition de nombreux articles composites et en particulier être associé à d'autres éléments constitutifs par exemple dans un but d'isolation et réactivé "in-situ" jusqu'à polymérisation totale. La réactivité du papier est fonction de l'avancement du liant polymère, cet avancement pouvant être également réalisé en sortie de machine papetière par traitement thermique jusqu'au niveau désiré pour l'usage.

Le papier réactivable selon l'invention peut être utilisé pour de nombreuses applications, qui sont fonction de certains éléments essentiels tels que, la formulation, le taux d'avancement de la résine.

- En fonction de leur formulation :

Un papier contenant seulement la quantité de résine nécessaire pour combler la porosité des fibres aura une fonction de "papier espaceur" à intercaler entre deux pièces à isoler électriquement ; un papier très riche en résine et donc susceptible de fluer à chaud aura une fonction de "papier réservoir" dont l'excès de résine comblera les vides entre les éléments à isoler.

Ce type de papier pourra avoir un rôle de "papier réactif" jouant le rôle de durcisseur (du fait des fonctions amines secondaires et tertiaires qu'il contient vis-à-vis d'un apport "in-situ" de résine époxyde dans le cas d'une technique complémentaire d'isolement dite "à la goutte"). Dans ce cas le prépolymère mis en oeuvre dans la phase papetière sera essentiellement un prépolymère polyimide.

- En fonction de leur taux d'avancement :

Un papier très avancé sera relativement rigide et utilisable en isolation pour la fermeture d'encoches.

Un papier faiblement avancé sera souple et utilisable en thermoformage.

5 Un papier moyennement avancé aura sous pression un léger fluage et sera de ce fait utilisable pour la réalisation de complexes (par exemple papier + film) sans apport complémentaire de résine.

L'état d'avancement variable permet également le thermosoudage notamment dans le cas d'isolation par guipage.

10 Par ailleurs, dans l'optique d'une gestion de stock de produits intermédiaires au niveau de l'utilisation, le papier réactivable selon l'invention présente des avantages importants :

- par la disponibilité de "papier de base" à faible avancement, susceptible de recevoir un avancement complémentaire varié par l'utilisateur, en fonction de l'usage final,
- par le complexe de grammages de base pour disposer des divers grammages nécessaires.

15 Naturellement, les caractéristiques mécaniques du papier sont dépendantes du taux d'avancement de la résine. Plus celle-ci sera proche de son taux de réticulation final, meilleures seront les caractéristiques. Pour améliorer certaines propriétés, des adjuvants 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 tels papiers ; les papiers selon l'invention possèdent, outre de bonnes propriétés diélectriques, de bonnes propriétés mécaniques dépendant du taux d'avancement de la résine, en particulier une
20 résistance élevée à la traction. Les bonnes caractéristiques que présentent les papiers selon l'invention proviennent pour une grande part d'une structure fine très régulière et homogène attestant de la très bonne répartition des différents constituants. Cette bonne homogénéité provient d'un ensemble d'éléments sélectionnés, tels que la proportion des différentes matières premières, la nature et la longueur des fibres utilisées ainsi que du liant fibreux, la granulométrie de la résine, ainsi que le mode de préparation, comme on le verra ultérieurement.

25 La préparation des papiers selon l'invention est réalisée par voie humide ou papetière. Selon cette technique on incorpore directement l'ensemble des matériaux de départ, y compris les charges dans un appareil approprié appelé "pile" par les papetiers. Les matières premières présentes dans les proportions et sous la forme indiquée ci-dessus, sont introduites à l'état divisé pour favoriser l'obtention d'une bonne dispersion. Elles
30 sont mélangées en présence d'eau sous forte agitation. Il est également possible à ce stade d'ajouter du sulfate d'aluminium en solution pour favoriser la dispersion. Dans la "pile" le taux de produit sec est à environ 1,5 % ; lorsque le mélange est devenu homogène il est généralement transféré dans un appareil de stockage appelé "cuvier" dans lequel la pâte obtenue est stockée sous faible agitation ; puis dans le cas où le liant chimique est sous forme de poudre, la pâte est additionnée d'un système floculant, toujours sous légère agitation. Celui-ci comprend d'une part du sulfate d'alumine et d'autre part un floculant. Parmi les floculants, un floculant cationique à base d'acrylamide connu dans le commerce sous la marque PRAESTOL 611 BC de STOCKHAUSEN, qui présente une bonne efficacité.

35 Le système floculant assure une fixation physique des particules de résine sur les fibres, ce qui permet, si on le souhaite, d'utiliser une granulométrie très faible de particules de résine et d'obtenir ainsi des papiers très homogènes. Si l'on souhaite améliorer encore la floculation, la granulométrie des particules de résine peut être aussi faible que 15 μm ou moins, mais peut aussi être plus forte (jusqu'à 50 ou 10 μm). Mais jusque là il était difficile d'utiliser des particules de résines aussi faibles que 15 μm ou moins car les particules de résine n'étaient que très peu retenues par les fibres, même avec une granulométrie beaucoup plus importante, de sorte qu'une grande proportion de la résine était éliminée avec l'eau. C'était le cas du procédé selon le FR 2
45 156 452. La pâte est ensuite reprise par tout moyen connu pour alimenter la table de répartition d'une machine papetière traditionnelle. A son arrivée sur la table de répartition, la pâte homogène, contenant une forte teneur en eau s'étale régulièrement tandis que l'eau s'élimine progressivement par gravité d'abord puis de manière forcée, par aspiration, par exemple au moyen d'un dispositif produisant du vide.

50 Le feutre ainsi obtenu est essoré jusqu'à l'élimination de la majeure partie de l'eau, puis après avoir été décollé de la toile sans fin, séché à une température comprise entre l'ambiance et 110°C, puis densifié par tout moyen connu par exemple par calandrage à froid ou à chaud, à une température comprise entre la température ambiante et 150°C ou par pressage à chaud. Il est possible de réaliser plusieurs passages sur l'appareil de densification de manière à obtenir la densité souhaitée, généralement comprise entre 0,5 et 1 ou même plus selon les caractéristiques mécaniques désirées. Les papiers ainsi obtenus subissent ensuite un traitement thermique à une température comprise entre 50 et 275°C pour faire évoluer la résine au niveau de
55 polycondensation désiré, qui est fonction de leur utilisation ultérieure. Dans le cas où l'on utilise un polyester totalement aromatique ou un polyéther imide le traitement thermique est réalisé à une température proche du point de fusion pour assurer la cohésion des fibres. On peut aussi travailler en une seule étape en réalisant

un calendrage à des températures élevées pouvant aller jusqu'à 300°C.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre indicatif.

EXEMPLE 1

5

Dans une pile papetière contenant 2000 l d'eau sont introduits sous forte agitation les différents constituants :

- 7 kg de résine bismaléimide, connue dans le commerce sous la marque Kerimid 613 sous forme de poudre de granulométrie 15 µm,
- 4 kg de pulpe à base de polyamide aromatique : polyparaphénylène téréphtalamide connu dans le commerce sous la marque Twaron® 1097 sous forme de bourre dont la longueur des fibres est comprise entre 0,1 et 1 mm environ,
- 20 kg de fibres polyamides-imides décrites dans le FR 2 079 785 de longueur 4 mm de titre 2,2 dtex, connues dans le commerce sous la marque Kermel.

15 Du fait de l'humidité des divers constituants la composition pondérale du mélange est la suivante :

- 62,3 % Kermel
- 24,5 % Kerimid 613 (de point de ramollissement de 85 °C environ, avec un taux d'amines libres pratiquement nul, un taux de bismaléimide extractible : 0,20)
- 13,2 % Twaron® 1097.

20 Le taux de sec dans la pile est de l'ordre de 1,5 %.

2 litres d'une solution de sulfate d'alumine à 10 % sont également introduits. Lorsque le mélange est bien homogène, il est transféré dans le cuvier.

Dans le cuvier, la pâte faiblement agitée est reprise par une roue à godets pour alimenter la table de répartition d'une machine papetière. Juste avant son arrivée au niveau de la table de répartition, donc dans une zone non agitée, où le mouvement de matière n'est dû qu'à son écoulement, il est introduit une solution aqueuse de floculant (connu dans le commerce sous la marque "PRAESTOL 611 BC de STOCKHAUSEN) qui favorise la fixation de la poudre de K 613 sur les fibres.

A partir de la table de répartition, la pâte est transférée sur une toile sans fin qui constitue la machine de mise en forme. Sur la première partie, la matière sèche portée par un taux élevé d'eau se répartit de manière homogène tandis que l'eau, par gravité s'échappe à travers la toile.

La pâte égouttée passe ensuite sur des caissons à vide qui améliorent l'élimination de l'eau, et enfin sous un cylindre, qui par légère pression densifie la pâte humide.

Le papier ainsi formé est décollé de la toile sans fin, et dirigé sur un four de séchage, ventilé avec de l'air à 100-110°C.

35 Après séchage le papier formé a un grammage de 136 g/m2.

Ce papier peut être calandré à chaud jusqu'à 280°C. Par exemple à 270°C son épaisseur après calendrage est de 175 µm, sa densité de 0,750 g/cm³ et sa résistance à la traction de 66 N/cm. Dans le cas d'un calendrage à température ambiante le même produit a une épaisseur de 199 µm et une densité de 0,66 g/cm³ ; la résistance traction est alors de 7,5 N/cm.

40

EXEMPLES 2 A 4 :

De la manière indiquée dans l'exemple 1, les compositions suivantes sont mises en oeuvre :

45

	2	3	4
Fibres KERMEL %	86,4	75	65,4
Pulpe TWARON® %	4,5	8,3	11,5
Résine KERIMID 613	9,1	16,7	23,1

50

Après séchage les papiers obtenus sont pressés à chaud dans les conditions suivantes :

- Température : 270 °C
- Pression : 25 bars
- Durée : 1 minute

55

Les caractéristiques des papiers pressés à chaud sont les suivantes :

EP 0 550 355 A1

5

10

	2	3	4
Grammage g/m ²	119	122	130
Epaisseur μm	191	173	174
Densité kg/m ³	623	705	749
Résistance N/cm	42,3	57,3	66,1
Allongement %	3,9	4,6	4,4

EXEMPLES 5 A 7 :

15

Une autre série d'essais de compositions :

20

	5	6	7
Fibres KERMEL %	62	54,5	46,5
Pulpe TWARON® %	13	15,5	18,5
Résine KERIMID 613	25	30	35

a été pressée à 270 °C pendant 1 minute, mais avec une pression de 60 bars.

25

Les caractéristiques des papiers résultants sont les suivantes :

30

35

40

	5	6	7
Grammage g/m ²	143	133	140
Epaisseur μm	158	140	144
Densité kg/m ³	908	952	973
Résistance Traction N/cm sens marche	104	107	98
" " sens travers	49	40	44
Allongement % sens marche	4,5	4,1	3,8
" " % sens travers	2,8	2,1	2,4

EXEMPLES 8 A 10 :

45

A partir des compositions suivantes :

50

55

	8	9	10
Split Mica %	60	60	53
Fibres KERMEL %	25	25	18
Pulpe TWARON® %	5	5	9
Résine KERIMID 613	10	5	20
Résine Epoxy Bisphénol A 6099 de Ciba Geigy %	0	5	0

et par un pressage réalisé à 260 °C pendant 1 minute sous 25 bars les papiers résultants ont les caractéristiques suivantes :

EP 0 550 355 A1

	8	9	10
Grammage g/cm ²	154	157	151
Epaisseur μm	171	156	140
Densité kg/m ³	898	1 011	1 088
Résistance N/cm	27	60	57
Allongement %	1,75	3,82	3,77

Les caractéristiques mécaniques des papiers réactivables obtenus selon les exemples 1 à 10, ne sont pas les caractéristiques finales susceptibles d'être atteintes, elles seront augmentées par tout traitement thermique ultérieur, lors de l'utilisation en ambiance chaude du papier.

EXEMPLE 11 - avec polyester aromatique (cristaux liquides)

Dans une pile papetière contenant 2000 l d'eau sont introduits sous forte agitation les différents constituants :

- 3,5 kg de résine époxy solide, 6099 de Ciba-Geigy sous forme de poudre de granulométrie $< 50 \mu\text{m}$
- 3,5 kg de résine bismaléimide, connue dans le commerce sous la marque Kerimid 613 sous forme de poudre de granulométrie $15 \mu\text{m}$,
- 2,1 kg de pulpe à base de polyester aromatique connu dans le commerce sous la marque Rhodester® CL de Rhône-Poulenc sous forme de bourre dont la longueur des fibres est comprise entre 0,1 et 1 mm environ,
- 21 kg de fibres polyamides-imides décrites dans le FR 2 079 785 de longueur 4 mm de titre 2,2 dtex, connues dans le commerce sous la marque Kermel®.

La composition pondérale du mélange est la suivante :

- 69,75 % Kermel
- 11,60 % Kerimid 613 (de point de ramollissement de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ environ, avec un taux d'amines libres pratiquement nul, un taux de bismaléimide extractible : 0,20)
- 11,60 % de résine époxy 6099
- 7 % de Rhodester CL sous forme de pulpe.

Le taux de sec dans la pile est de l'ordre de 1,5 %, réduit à 0,5 % par ajout d'eau lorsque la dispersion est jugée suffisante.

2 litres d'une solution de sulfate d'alumine à 10 % sont également introduits. Lorsque le mélange est bien homogène, il est transféré dans le château de pâte.

Depuis le château de pâte, la pâte faiblement agitée s'écoule par gravité pour alimenter la table de répartition d'une machine papetière. Juste avant son arrivée au niveau de la table de répartition, donc dans une zone non agitée, où le mouvement de matière n'est dû qu'à son écoulement, il est introduit une solution aqueuse de floculant (connu dans le commerce sous la marque "PRAESTOL 611 BC de STOCKHAUSEN) qui favorise la fixation des résines en poudre sur les fibres.

A partir de la table de répartition, la pâte est transférée sur une toile sans fin qui constitue la machine de mise en forme. Sur la première partie, la matière sèche portée par un taux élevé d'eau se répartit de manière homogène tandis que l'eau, par gravité s'échappe à travers la toile.

La pâte égouttée passe ensuite sur des caissons à vide qui améliorent l'élimination de l'eau, et enfin sous un cylindre, qui par légère pression densifie la pâte humide.

Le papier ainsi formé est décollé de la toile sans fin, et séché sur cylindres à 100°C - 140°C .

Après séchage le papier formé a une densité de $0,640 \text{ g/m}^3$.

Ce papier peut être calandré à chaud. Par exemple à 270°C son épaisseur après calandrage est de $138 \mu\text{m}$, sa densité de $0,970 \text{ g/cm}^3$ et sa résistance à la traction de 105 N/cm pour un papier de grammage 134 g/m^2 . Dans le cas d'un calandrage à 295°C le même produit (grammage 132 g/m^2) a une épaisseur de $137 \mu\text{m}$ et une densité de $0,962 \text{ g/cm}^3$; la résistance traction est alors de 104 N/cm .

EXEMPLE 12

Dans une pile papetière contenant 2000 l d'eau sont introduits sous forte agitation les différents constituants :

- 6,9 kg de fibres PEI 6 mm, filées par la société AKZO à partir de PEI ULTEM de General Electrics,
- 2,1 kg de pulpe à base de polyamide aromatique : polyparaphénylène téréphtalamide connu dans le commerce sous la marque Twaron 1097 sous forme de bourre dont la longueur des fibres est comprise entre 0,1 et 1 mm environ,
- 5 - 21 kg de fibres polyamides-imides décrites dans le FR 2 079 785 de longueur 4 mm de titre 2,2 dtex, connues dans le commerce sous la marque Kermel. La composition pondérale du mélange est la suivante :
- 70 % Kermel
- 23 % de fibres PEI
- 10 - 7 % Twaron 1097.

Le taux de sec dans la pile est de l'ordre de 1,5 %. Il est réduit à 0,5 % par adjonction d'eau lorsque la dispersion est jugée suffisante.

Lorsque le mélange est bien homogène, il est transféré dans le château de château de pâte.

- 15 Depuis le château de pâte, la pâte faiblement agitée s'écoule par gravité pour alimenter la table de répartition d'une machine papetière.

A partir de la table de répartition, la pâte est transférée sur une toile sans fin qui constitue la machine de mise en forme. Sur la première partie, la matière sèche portée par un taux élevé d'eau se répartit de manière homogène tandis que l'eau, par gravité s'échappe à travers la toile.

- 20 La pâte égouttée passe ensuite sur des caissons à vide qui améliorent l'élimination de l'eau, et enfin sous un cylindre, qui par légère pression densifie la pâte humide.

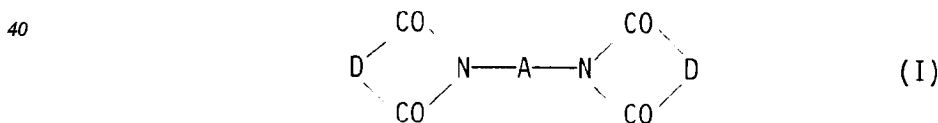
Le papier ainsi formé est décollé de la toile sans fin, et séché sur 2 cylindres de diamètre 2,5 m à 100°C - 140°C.

Après séchage le papier formé a une densité de 125 g/m³.

- 25 Ce papier peut être calandré à chaud. Par exemple à 270°C son épaisseur après calandrage est de 186 µm, sa densité de 0,665 g/cm³ et sa résistance à la traction de 90 N/cm. Dans le cas d'un calandrage à 295°C le même produit a une épaisseur de 154 µm et une densité de 0,812 g/cm³ ; la résistance traction est alors de 97,5 N/cm.

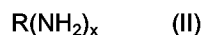
30 Revendications

- 1. Papiers réactivables constitués de fibres liées entre elles au moyen d'un liant fibreux et d'un liant chimique, caractérisés en ce que les fibres sont des fibres minérales ou synthétiques présentant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$, le liant fibreux étant une pulpe de polyamide ou polyester totalement aromatique présentant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$, le liant chimique étant choisi parmi le groupe comprenant un polyéther imide, un polyester et au moins une résine obtenue à partir d'un N,N'-bis-imide d'acide dicarboxylique non saturé, de formule générale :
- 35



45 dans laquelle :

- D représente un radical divalent contenant une double liaison carbone-carbone,
- A est un radical organique divalent possédant 2 à 30 atomes de carbone, et
- d'une polyamine de formule générale :



50 dans laquelle :

- x est un nombre entier au moins égal à 2,
- R représente un radical organique de valence x,
- la quantité de bis-imide étant de 0,55 à 25 moles par groupement molaire -NH₂ apporté par la polyamine, (rapport R compris entre 1 et 50), la résine présentant une granulométrie inférieure à 100 microns, et
- 55 étant encore à l'état prépolymère possédant :
- a) - un point de ramollissement compris entre 50 et 200 °C,
- b) - un taux de motifs NH₂ libres pratiquement nul,
- c) - un degré de réticulation mesuré par le taux de bis maléimide extractable exprimé sous forme de

double liaison n'ayant pas réagi pour 100 g de prépolymère, compris entre 0,025 et 0,25.

2. - Papiers selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils comportent :

- une proportion pondérale de fibres dans le papier terminé comprise entre 45 et 85 %,
- une proportion de liant fibreux comprise entre 5 et 20 %,

5 - une proportion de liant chimique comprise entre 10 et 50 %, et la proportion pondérale totale étant de 100 %.

3. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres utilisées sont à base de polyamide-imide.

4. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres utilisées sont à base de polyamide aromatique.

10 5. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres utilisées ont une longueur comprise entre 2 et 10 mm.

6. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant fibreux est une pulpe à base de polyparaphénylène téréphtalamide.

15 7. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant chimique est une résine issue de la réaction du N,N'-4,4'diphénylméthane bis-imide maléique et de bis-amino(4-phényl)méthane.

8. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granulométrie de la résine est inférieure ou égale à 40 microns.

20 9. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granulométrie de la résine est inférieure ou égale à 15 microns.

10. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine polyimide est utilisée conjointement avec une résine époxy, à raison de 0 à 75 % de résine époxy.

11. Papiers selon les revendications 1 et 10, caractérisés par le fait que la résine époxy est présente à raison de 25 à 50 %.

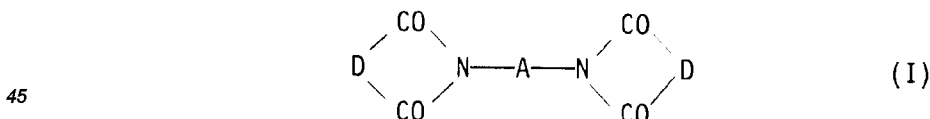
25 12. Papiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que du mica est introduit sous forme de charge.

13. - Articles composites contenant des papiers selon la revendication 1.

14. Procédé pour l'obtention de papiers réactivables selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit dans l'eau à l'état divisé des fibres minérales ou synthétiques possédant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$, une pulpe à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$ et un liant chimique choisi dans le groupe des polyesters aromatiques et polyétherimides puis que l'on mélange les produits précités dans tout appareil approprié sous forte agitation, et qu'on forme une feuille papetière dont on élimine l'eau progressivement par gravité puis sous vide, éventuellement on essore jusqu'à élimination de la majeure partie de l'eau, on sèche à une température comprise entre la température ambiante et 110°C , l'on densifie la feuille par tout moyen connu, et l'on traite thermiquement à une température proche du point de fusion du polymère pour assurer la cohésion des fibres.

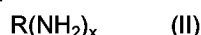
15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le liant chimique est sous forme de fibre.

16. Procédé pour l'obtention de papiers réactivables selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit dans l'eau à l'état divisé des fibres minérales ou synthétiques possédant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$, une pulpe à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique $\geq 180^\circ\text{C}$ et une résine polyimide issue d'un N,N bis-imide d'acide carboxylique non saturé de formule :



dans laquelle :

- D représente un radical divalent contenant une double liaison carbone-carbone,
- A est un radical organique divalent possédant 2 à 30 atomes de carbone, et
- d'une polyamine de formule générale :



dans laquelle :

- x est un nombre entier au moins égal à 2
- R représente un radical organique de valence x, la quantité de bis-imide étant de 0,55 à 25 moles par groupement molaire $-\text{NH}_2$ apporté par la polyamine, le taux pondéral total étant de 100 %, la résine présentant une granulométrie ≤ 100 microns, et étant à l'état de prépolymère dont le point de ramollissement est compris entre 50 et 200°C , puis que l'on mé-

5 lange les produits précités dans tout appareil approprié sous forte agitation, puis l'on ajoute une solution d'un agent flocculant sous légère agitation, de manière à former une feuille papetière dont on élimine l'eau progressivement par gravité puis sous vide, éventuellement on essore jusqu'à élimination de la majeure partie de l'eau, on sèche à une température comprise entre la température ambiante et 110°C, l'on densifie la feuille par tout moyen connu, et l'on traite thermiquement à une température comprise entre 50 et 275°C pour faire évoluer la résine au niveau de polycondensation désirée.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que la granulométrie des particules de résine est $\leq 15 \mu$.

10 18. Procédé selon les revendications 14 et 16 caractérisé en ce que la densification est réalisée par calandrage à une température comprise entre la température ambiante et 150°C.

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on introduit 45 à 85 % de fibres minérales ou synthétiques, 5 à 20 % de pulpe, et 10 à 50 % de résine polyimide, la totalité des 3 composants étant de 100 %.

15 20. Procédé selon les revendications 14 et 16, caractérisé par le fait que le calandrage et le traitement thermique sont réalisés en une étape unique à de températures allant jusqu'à 300°C.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0476

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 010 489 (RHONE POULENC) * revendications 1-8 * ---	1-20	D21H17/55 D21H13/26
A	EP-A-0 366 576 (RHONE POULENC) * revendications 1-10 * -----	1-20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21H C08G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 AVRIL 1993	Examineur FOQUIER J.
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	

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)