

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 553 092

②1 N° d'enregistrement national :

84 15042

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 J 5/04.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 1^{er} octobre 1984.

③0 Priorité : US, 6 octobre 1983, n° 06/539 159.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 15 du 12 avril 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : POLYSAR FINANCIAL
SERVICES S.A. — CH.

⑦2 Inventeur(s) : Joseph Odar.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Procédé de production de polymères élastiques renforcés par des fibres.

⑤7 L'invention a trait à la chimie des polymères.

Elle concerne un procédé pour produire des polymères élastiques renforcés à la fibre dans lesquels une solution du polymère est mélangée avec des fibres de paraphénylène-té-réphthalamide polymérique, après quoi le solvant est chassé, la fibre pouvant être duvetée avant son addition à la solution ou bien le mélange fibre-solution peut être cisailé avant que le produit ne soit recueilli.

Applications classiques pour les polymères, notamment lorsque de très bonnes propriétés de résistance mécanique à vert et de résistance à la déchirure sont souhaitées.

FR 2 553 092 - A1

La présente invention concerne un procédé de production de polymères élastiques renforcés par des fibres.

Le renforcement de polymères élastiques est une opération bien connue. Diverses fibres ou matières fibreuses ont été utilisées pour un tel renforcement. Conformément à Chemical Abstracts 1979, volume 90, analyse N° 90:40 010t, des fibres courtes d'aramide sont utilisées comme agents de renforcement pour un caoutchouc tel que le caoutchouc nitrilique. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 263 184 fait connaître une composition homogène contenant des fibres pré-dispersées, que l'on prépare en mélangeant un latex d'un polymère avec une matière fibreuse pour former un mélange de fibres mouillées et en mélangeant un coagulant avec le mélange de fibres mouillées pour produire la composition de fibres pré-dispersées. Il est bien connu dans l'art antérieur qu'il est difficile d'obtenir une dispersion uniforme de fibres dans une matrice de caoutchouc, notamment lorsque les fibres sont ajoutées au caoutchouc dans des conditions classiques de mélange.

La présente invention est axée sur un procédé de production de polymères élastiques renforcés par des fibres, ledit procédé comprenant les étapes qui consistent à former une solution dans un ou plusieurs solvants hydrocarbonés d'un polymère élastique, à mélanger avec ladite solution du paraphénylène-téréphtalamide polymérique en fibre et à recueillir le polymère élastique renforcé par la fibre en éliminant le solvant, ladite fibre ayant été

duvetée avant le mélange avec ladite solution, le duvetage consistant à soumettre les fibres à une agitation dans un récipient qui les retient, la fibre ayant une longueur moyenne d'environ 1 à environ 5 mm et une surface spécifique

5 BET supérieure à 1 m²/g et la quantité de ladite fibre, sur la base de la fibre sèche, étant d'au moins 1 à environ 20 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

Dans une autre forme de réalisation, la présente invention concerne un procédé de préparation de polymères

10 élastiques renforcés par des fibres, procédé qui comprend les étapes consistant à former une solution, dans un ou plusieurs solvants hydrocarbonés, d'un polymère élastique, à mélanger, avec ladite solution, de la fibre de paraphénylène-téréphtalamide polymérique et à recueillir le polymère

15 élastique renforcé à la fibre en chassant le solvant, le mélange de ladite solution et de ladite fibre étant soumis à une agitation avec cisaillement avant que le polymère élastique renforcé à la fibre ne soit recueilli, ladite fibre ayant une longueur moyenne d'environ 1 à

20 environ 5 mm et une surface spécifique BET de plus de 1 m²/g et la quantité de ladite fibre, sur la base de la fibre sèche, étant d'au moins 1 à environ 20 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

Les polymères qui peuvent être utilisés dans

25 la présente invention sont les polymères élastiques synthétiques qui peuvent être aisément dissous, ou qui sont disponibles en solution, dans des solvants hydrocarbonés. Ces polymères élastiques synthétiques comprennent le polybutadiène, le polyisoprène, des polymères isobutylène-isoprène (butyle), des polymères du type bromobutyle,

30 des polymères du type chlorobutyle, des polymères styrène-butadiène, des polymères éthylène-propylène et des polymères éthylène-propylène-diène non conjugué. Ces polymères sont en général des matières solides ayant, généralement des

35 viscosités Mooney (ML 1 + 8 à 100°C ou à 125°C) d'environ

30 à environ 80. Des solvants hydrocarbonés avantageux comprennent les alcanes aliphatiques tels que l'hexane, l'heptane et l'octane, des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et le xylène, des hydrocarbures cycliques tels que le cyclopentane et le cyclohexane et des mélanges de ces solvants, seuls ou conjointement avec d'autres hydrocarbures tels que pentane, butène-1 et butène-2. Le polymère peut être mis en solution dans le solvant hydrocarboné par les procédés connus de dissolution ou bien ils peuvent être formés dans le solvant hydrocarboné, par exemple par polymérisation. Lorsque le polymère est formé dans le solvant hydrocarboné, par exemple par polymérisation, comme c'est le cas pour le polybutadiène, le polyisoprène, les polymères éthylène-propylène et les polymères éthylène-propylène-diène non conjugué, la solution peut contenir une partie ou la totalité des autres matières utilisées dans le procédé de polymérisation telles que des monomères résiduels, des modificateurs de polymérisation, un résidu de catalyseur, etc. Généralement, la solution provenant du système de polymérisation contient une substance d'arrêt de polymérisation formée d'un ou plusieurs alcools.

La fibre de paraphénylène-téréphtalamide polymérique est un produit connu du commerce vendu sous la marque déposée KEVLAR et appartient à la classe des fibres appelées aramide. Des fibres d'aramide appréciées sont celles qui se présentent sous la forme de pâte humide, ayant une longueur de fibres d'environ 1 à environ 5 mm, une surface spécifique BET de plus de 1 m²/g et de préférence d'environ 7 à environ 12 m²/g et renferment environ 40 à environ 60 % en poids d'eau. Des exemples de pâte humide ont été décrits par la firme DuPont comme mélange N° 6F 104 et N° F 205 et comme ayant un indice d'égouttage, suivant la norme canadienne, de 450 à 575 et, respectivement, de 300 à 425. Ces fibres peuvent être utilisées

telles qu'elles sont vendues ou bien elles peuvent être séchées pour éliminer au moins une partie de l'eau présente. De préférence, les fibres sont utilisées telles que vendues. Dans une forme de réalisation de l'invention, les fibres
5 sont duvetées avant d'être mélangées avec la solution de polymère en vue de les séparer en grande partie les unes des autres, ce duvetage consistant à soumettre les fibres à une agitation, par exemple à l'aide d'une hélice, dans un récipient de retenue. Un tel récipient de retenue
10 est de préférence suffisamment grand pour rendre possible la séparation des fibres en grande partie les unes des autres. Du fait que ces fibres d'aramide contiennent de nombreuses fibrilles de petit diamètre attachées à la fibre principale et que ces fibrilles tendent à s'enche-
15 vêtrer, il n'est pas possible de séparer aisément et complètement chaque fibre des autres ; toutefois, l'opération de duvetage permet en fait un degré de séparation suffisant pour le procédé de l'invention. Dans une seconde forme de réalisation de l'invention, les fibres sont en grande
20 partie séparées les unes des autres, tandis qu'elles sont en mélange avec le polymère en solution par exposition du mélange contenant les fibres et la solution de polymère à une agitation avec cisaillement.

La solution du polymère et les fibres d'aramide
25 sont mélangées ensemble par addition des fibres à la solution de polymère ou par addition de la solution de polymère aux fibres en agitant le mélange de manière à disperser uniformément les fibres dans la solution de polymère. L'agitation crée avantageusement un brassage suffisant
30 pour éviter des agglomérations locales des fibres dans toute la solution de polymère. Lorsque la fibre a été duvetée avant d'être mélangée avec la solution de polymère, cette agitation convient pour obtenir la dispersion désirée de la fibre. Lorsque la fibre n'a pas été duvetée avant
35 d'être mélangée avec la solution de polymère, il est néces-

saire que le mélange soit soumis à une agitation avec cisaillement pour obtenir la dispersion désirée de la fibre. La présence des fibres dans la solution de polymère produit en fait une élévation de viscosité - en vue de
5 maintenir la viscosité du mélange dans un intervalle raisonnable, il est avantageux que la concentration du polymère dans la solution d'hydrocarbure ne dépasse pas environ 15 % en poids (15 parties en poids de polymère pour 100 parties en poids de polymère plus le solvant) et qu'elle
10 n'excède pas notamment environ 12 % en poids.

La quantité de fibre d'aramide qui peut être ajoutée va, sur la base de la fibre sèche, d'au moins 1 à environ 20 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère. Au-dessus d'environ 20 parties de fibre,
15 on a trouvé qu'il était très difficile de produire une dispersion raisonnablement uniforme de la fibre dans le polymère. La quantité de fibre que l'on ajoute va avantageusement d'environ 2 à environ 12 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

20 Il est surprenant de constater que la fibre d'aramide peut être mélangée avec la solution de polymère par un moyen d'une telle simplicité relative. La fibre ne peut pas être aisément dispersée dans le polymère tel quel, à cause de l'enchevêtrement des fibres. La fibre
25 n'est pas soluble dans des solvants hydrocarbonés faciles à obtenir.

Le solvant peut être éliminé du mélange fibre-solution par des moyens classiques, par exemple par vaporisation sous vide à une température légèrement élevée,
30 contact avec de l'eau chaude et de la vapeur d'eau et séchage ultérieur du produit mouillé par l'eau, et par contact du mélange fibre-solution avec un non-solvant tel qu'un alcool pour précipiter le polymère renforcé à la fibre qui peut ensuite être séché pour chasser les
35 matières résiduelles.

Les polymères élastiques renforcés à la fibre selon la présente invention peuvent être utilisés dans des applications classiques pour les polymères, mais notamment lorsqu'une très bonne résistance à vert et une très
5 bonne résistance à la déchirure sont exigées. Les polymères élastiques renforcés à la fibre sont en général utilisés par formulation de la manière normale avec d'autres agents de renforcement tels que des noirs de carbone, des plastifiants, des agents d'adhésivité, des agents stabilisants
10 et des agents de maturation, le polymère formulé étant vulcanisé, par exemple par chauffage à des températures élevées.

Dans les exemples qui suivent, toutes les parties sont des parties en poids, sauf spécification contraire
15 et les essais portant sur le composé et le produit de vulcanisation sont des méthodes ASTM.

EXEMPLE 1

On a préparé des échantillons de polybutadiène par polymérisation et on les a utilisés comme solution
20 de polymère à laquelle la fibre d'aramide a été ajoutée. On a préparé le polymère dans trois bouteilles en utilisant les conditions indiquées sur le tableau I. Après polymérisation pendant 60 minutes, la réaction dans les bouteilles a été arrêtée par l'addition de 5 ml d'un mélange éthanol/
25 isopropanol, un anti-oxydant a été ajouté et le contenu de chaque bouteille a été transféré dans un récipient de 3,8 litres contenant la quantité de fibre KEVLAR indiquée sur le tableau I. La fibre KEVLAR était une fibre en pâte humide ayant une longueur moyenne d'environ 4 mm, un numéro
30 de mélange 6F 104, un indice d'égouttage d'après la norme canadienne de 450 à 575 et une surface spécifique BET d'environ 10 m²/g et elle contenait environ 53 % en poids d'eau. On avait duveté la fibre en la chargeant dans un mélangeur à grande vitesse et en la cisillant pendant
35 environ 15 minutes. La solution de polymère et la fibre

ont été agitées pendant une période atteignant 45 minutes. Des échantillons de la solution de polymère et de la fibre ont été examinés et on a trouvé qu'ils contenaient la fibre selon une distribution uniforme avec peu ou même pas de fibres agglomérées.

TABLEAU I

Essai		A	B	C
Détails de la polymérisation				
Cyclohexane	g	234	234	234
10 Butène-1	g	100	100	100
Butadiène	g	100	100	100
Eau	millimoles	0,393	0,393	0,393
Octoate de cobalt	millimoles	0,0095	0,0095	0,0095
15 Chlorure de diéthyl-aluminium	millimoles	0,981	0,981	0,981
1,5-cyclo-octadiène	millimoles	3,53	3,53	3,53
Température	°C	26	26	26
Temps	h	1	1	1
Quantité supposée de polymère formé	g	70	70	70
20 Fibre ajoutée	g	8	5	5,4

EXEMPLE 2

Des échantillons de polybutadiène ont été dissous dans du cyclohexane pour former des solutions de polymère. Le polybutadiène utilisé était le TAKTENE^(R) 1203 ayant une teneur en cis-1,4 d'environ 98 % et une viscosité Mooney (ML 1 + 4 à 100°C) de 41. On a dissous 120 g de polybutadiène dans 600 g de cyclohexane en agitant par secousses jusqu'à dissolution du polymère. La fibre utilisée était de la firme KEVLAR telle que décrite dans l'exemple 1 et elle avait été duvetée comme décrit dans cet exemple. La fibre a été ajoutée à la solution de polymère qui a ensuite été malaxée avec un agitateur entraîné par l'air, pendant environ 40 minutes. Au cours de l'opération de mélange, on a encore ajouté au bout d'environ 20 minutes 300 g de cyclohexane. Le polymère renforcé a été recueilli par élimination du solvant sous vide à une température d'environ 60°C pendant 24 heures.

Le polymère renforcé recueilli a été formulé sur une calandre à caoutchouc à deux cylindres avec addition, sur la base de la teneur en polymère, de 50 parties de noir de carbone de référence industrielle N° 4, 3 parties d'oxyde de zinc, 2 parties d'acide stéarique, 1,5 partie de soufre et 0,9 partie de sulfénamide de N-tertio-butyl-2-benzothiazole. La matière formulée a été transformée en feuilles et vulcanisée pendant 25 minutes à 160°C. Les résultats des essais portant sur les vulcanisats sont donnés sur le tableau II, qui reproduit également des informations sur la résistance à vert des feuilles formulées.

TABLEAU II

Référence du l'essai		A	B	C	D	E	F	
	Polybutadiène	g	120	120	120	120	120	
5	Fibre (base sèche)	g	0	3,6	7,2	10,8	14,4	21,6
	Résistance à vert de la formulation							
10	Résistance à la traction (G) MPa		0,3	0,46	1,37	2,38	3,86	4,23
	(T) MPa		0,26	0,29	0,57	0,57	1,04	1,19
	Allongement (G) %		920	270	185	90	65	50
	(T) %		>1000	630	320	310	205	165
	Propriétés du vulcanisat							
15	Résistance à la traction (G) MPa		24,5	19,6	17,9	15,9	14,2	10,9
	(T) MPa		20,2	20,1	17,4	14,2	12,6	10,2
	Module à 100 % (G) MPa		1,9	2,1	4,3	6,6	10,0	9,1
	(T) MPa		1,8	2,7	2,6	2,7	3,8	4,3
	Module à 300 % (G) MPa		11,3	11,4	12,2	11,8	12,1	-
	(T) MPa		11,4	11,5	10,4	9,5	10,6	9,7
20	Allongement (G) %		460	420	400	370	330	270
	(T) %		420	420	410	400	350	300
	Déformation en traction (G) %		5	5	6	5	13	13
	(T) %		4	4	5	6	9	9
25	Déchirure (éprouvette en pantalon)	(G) kN/m	34	35,3	40,5	30,1	19,2	18,2
	(T) kN/m		35	36,7	23,7	13,2	14	15,3

G signifie dans le sens du grain

T signifie transversalement au grain

EXEMPLE 3

Des échantillons d'EPDM et de polymères de type butyle ont été dissous dans du cyclohexane. L'EPDM contenait environ 60 % en poids d'éthylène lié et environ 5 % en poids d'éthylidène-norbornène lié et avait une viscosité Mooney (ML 1 + 8 à 100°C) d'environ 30. Le polymère du type butyle contenait environ 1,6 mole % d'isoprène lié, le reste consistant en isobutylène, et il avait une viscosité Mooney (ML 1 + 12 à 125°C) d'environ 50. Les solutions contenaient, sur la base du polymère et du solvant, environ 14,3 % en poids de polymère. On a chargé 400 ml de cyclohexane dans un mélangeur de laboratoire, on a ajouté environ le tiers de la solution de polymère et on a déclenché l'agitation à faible vitesse. De la fibre KEVLAR, en les quantités indiquées sur le tableau III, a été ajoutée en une période d'environ 5 minutes, après quoi la solution de polymère restante a été ajoutée lentement en une période d'environ 30 minutes, l'agitation étant effectuée à une vitesse légèrement plus grande. Lorsque l'addition de la solution restante de polymère a été terminée, l'agitation a été portée à la vitesse maximale pendant environ 2 minutes, puis interrompue. Le contenu du mélangeur a été transféré dans un plateau et séché sous vide pendant 16 heures à 70°C pour chasser le cyclohexane.

Les mélanges polymère-fibre ont été formulés suivant les compositions indiquées sur le tableau III, vulcanisés à 160°C et soumis aux essais en donnant les résultats reproduits, dans lesquels G signifie dans le sens du grain et T signifie contre le grain, MBT désigne le mercaptobenzothiazole et TMTD est le disulfure de tétraméthylthiuram.

TABLEAU III

N° de l'essai		A	B	C	D
Poids de butyle	g	-	-	-	-
Poids d'EPDM	g	100	100	100	100
5 Poids de fibre (base sèche)	g	0	5	10	15
Formulation					
Polymère + fibre		100	105	110	115
Noir de carbone (N-330)		50	50	50	50
10 Huile paraffinique		10	10	10	10
Oxyde de zinc		5	5	5	5
Acide stéarique		1	1	1	1
Soufre		1,5	1,5	1,5	1,5
MBT		0,5	0,5	0,5	0,5
15 TMTD		1	1	1	1
Résistance à vert					
Traction	- G MPa	0,68	2,0	3,07	3,47
	- T MPa	0,68	0,93	1,0	1,14
20 Allongement	- G %	125	60	60	20
	- T %	120	60	65	65
Durée de vulcani- sation	min	13,5	12	12	13,5
Traction	- G MPa	23,5	18,6	15,4	11,3
	- T MPa	18,6	15,9	13,2	11,6
25 Module à 100 %	- G MPa	4,1	7,3	10,2	-
	- T MPa	4,1	5,0	6,1	7,0
Module à 300 %	- G MPa	17,3	17,5	17,1	-
	- T MPa	17,8	-	-	-
30 Allongement	- G %	380	320	290	60
	- T %	310	290	250	250
Déchirure (épreuve en pantalon)	- G kN/m	5,0	13,2	17,8	20,5
	- T kN/m	3,7	18,3	17,6	29,2
Dureté	Shore A	79	89	92	94

TABLEAU III (Suite)

N° de l'essai		E	F	G	H
Poids de butyle	g	100	100	100	100
Poids d'EPDM	g	-	-	-	-
5 Poids de fibre (base sèche)	g	0	5	10	15
Formulation					
Polymère + fibre		100	105	110	115
Noir de carbone (N-330)		50	50	50	50
10 Huile paraffinique		10	10	10	10
Oxyde de zinc		3	3	3	3
Acide stéarique		1	1	1	1
Soufre		1,5	1,5	1,5	1,5
MBT		0,5	0,5	0,5	0,5
15 TMTD		1	1	1	1
Résistance à vert					
Traction	- G MPa	0,36	1,53	4,28	5,57
	- T MPa	0,37	0,53	0,66	0,98
20 Allongement	- G %	>1500	595	170	130
	- T %	>1500	340	460	505
Durée de vulcani- sation	min	28	15,5	15,5	18
Traction	- G MPa	18,1	14,0	10,4	13,3
	- T MPa	16,8	12,4	9,9	8,7
25 Module à 100 %	- G MPa	1,57	4,54	7,68	-
	- T MPa	1,5	1,47	2,27	2,73
Module à 300 %	- G MPa	7,2	6,2	8,1	-
	- T MPa	7,6	5,0	5,6	5,9
30 Allongement	- G %	570	550	430	80
	- T %	540	550	500	450
Déchirure (épreuve en pantalon)	- G kN/m	55,1	51,8	53,1	26,8
	- T kN/m	18,1	37,1	38,9	28
Dureté	Shore A	66	74	77	84

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de polymères élastiques renforcés à la fibre, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à former une solution, dans un ou plusieurs solvants hydrocarbonés, d'un polymère élastique, à mélanger, avec ladite solution, du paraphénylène-téréphtalamide polymérique en fibre et à recueillir le polymère élastique renforcé à la fibre en éliminant le solvant, ladite fibre ayant été duvetée avant le mélange avec ladite solution, le duvetage consistant à soumettre les fibres à une agitation dans un récipient qui les retient, la fibre ayant une longueur moyenne d'environ 1 à environ 5 mm et une surface spécifique BET supérieure à 1 m²/g et la quantité de ladite fibre, sur la base de la fibre sèche, étant d'au moins 1 à environ 20 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

2. Procédé de production de polymères élastiques renforcés à la fibre, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à former une solution, dans un ou plusieurs solvants hydrocarbonés, d'un polymère élastique, à mélanger, avec ladite solution, de la fibre de paraphénylène-téréphtalamide polymérique et à recueillir le polymère élastique renforcé à la fibre en chassant le solvant, le mélange de ladite solution et de ladite fibre étant soumis à une agitation avec cisaillement avant que le polymère élastique renforcé à la fibre ne soit recueilli, ladite fibre ayant une longueur moyenne d'environ 1 à environ 5 mm et une surface spécifique BET de plus de 1 m²/g et la quantité de ladite fibre, sur la base de la fibre sèche, étant d'au moins 1 à environ 20 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

3. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit polymère élastique est un polymère élastique synthétique choisi entre le polybutadiène, le polyisoprène, des polymères isobutylène-isoprène, des polymères du type bromobutyle, des polymères du type chlorobutyle, des polymères styrène-butadiène, des polymères éthylène-propylène et des polymères éthylène-propylène-diène non conjugué.

4. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la fibre de paraphénylène-téréphtalamide polymérique a une surface spécifique BET d'environ 7 à environ 12 m²/g.

5 5. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la concentration du polymère dans la solution ne dépasse pas 15 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère plus le solvant.

10 6. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la quantité de fibre va d'environ 2 à environ 12 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.