

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 11077

⑤④ Semi-produit composite en feuille constitué d'un composant thermoplastique et d'un renfort en polyaramide, son procédé de préparation, et les produits finis correspondants obtenus à chaud.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). B 29 D 7/00, 3/02; D 21 F 11/00; B 29 C 17/03;
C 08 L 77/10, 23/00, 9/04, 9/08; C 08 K 7/02.

②② Date de dépôt..... 4 juin 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 10-12-1982.

⑦① Déposant : Société dite : ARJOMARI-PRIOUX, résidant en France.

⑦② Invention de : Antoine Vallée et Michel Goguelin.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Semi-produit composite en feuille constitué d'un composant thermo-
plastique et d'un renfort en polyaramide, son procédé de préparation,
et les produits finis correspondants obtenus à chaud.

La présente invention concerne un produit semi-fini ou semi
produit constitué par le mélange en feuille d'un élément thermoplastique
(en poudre ou en fibres) avec un renfort de polyamide aromatique
(éventuellement optimisé par des fibres de renforcement telles que
5 fibres de verre, carbone ou autres), ainsi que le procédé de prépa-
ration de ce semi-produit, et le produit fini rigide obtenu par
thermoformage ou moulage-estampage à chaud de ce semi-produit.

On a déjà décrit, dans l'état de la technique, les
difficultés que l'on rencontre pour préparer par les méthodes clas-
10 siques de transformation des matières plastiques un mélange homo-
gène d'une matrice thermoplastique et de fibres de renforcement,
comme par exemple les fibres de polyaramide.

On a déjà également décrit des matériaux thermoplas-
tiques en feuille préparés par voie papetière, renforcés ou non par
15 des fibres minérales ou organiques, et destinés à être transformés
à chaud, matériaux dont la cohésion et dans lesquels la rétention du
composant thermoplastique (surtout si ce dernier est préférentiellement
apporté sous la forme d'une poudre) sont assurées grâce à l'emploi
de pâtes cellulosiques ou d'une pâte de polyoléfines, et par
20 l'emploi en quantités parfois importantes d'un liant; on sait que
ces éléments qui sont ainsi rendus nécessaires, qu'ils soient ou
non fondus lors de la transformation à chaud, peuvent soit entraîner
au niveau du produit fini un abaissement du niveau des caractéris-
tiques physiques ou une mauvaise tenue en température, soit être
25 d'une stabilité critique au moment du thermotraitement dans le cas
d'une matrice thermoplastique de haut point de fusion.

Il a été trouvé maintenant, et c'est là l'objet de
la présente invention, que des matériaux thermoplastiques en feuilles
préparés par voie papetière et analogues aux matériaux décrits
30 ci-dessus, peuvent être obtenus en utilisant, comme matériau assurant
la cohésion de ces feuilles, une pulpe de polyamide aromatique.

Les matériaux thermoplastiques en feuilles, connus ne contenant pas de cellulose, préparés par voie papetière et décrits ci-dessus comportaient nécessairement des fibres de renforcement de nature minérale ou organique. Ceci provenait de ce que la pâte de polyoléfine introduite dans lesdits matériaux thermoplastiques était fondue, en même temps que les composants thermoplastiques présents dans les feuilles, lors de la transformation de ces feuilles en produit fini. La pulpe de polyamide aromatique utilisée selon l'invention ne fond pas lorsque les feuilles selon l'invention sont chauffées pour être mises en forme par thermoformage ou moulage estampage. Il s'en suit que dans les matériaux selon l'invention la pulpe de polyamide aromatique a pour fonction non seulement d'assurer la rétention et la cohésion du produit semi-fini(feilles) mais encore peut jouer un rôle important dans le renforcement mécanique des produits finis. Il est donc possible que les matériaux selon l'invention comportent comme matériau de renforcement la pulpe de polyamide aromatique seule ou ladite pulpe accompagnée d'un autre matériau de renforcement.

Il a été trouvé de plus que le pouvoir de rétention de la pulpe de polyamide aromatique utilisée selon l'invention, était suffisant pour, dans certains cas, éviter d'avoir à utiliser, lors de la constitution des feuilles de produits semi-fini, un liant. Cette possibilité est techniquement importante dans la mesure où on peut considérer que la présence de ce liant constitue un élément de détérioration des propriétés mécaniques des produits finis.

Ainsi selon l'invention on résoud les difficultés rencontrées antérieurement grâce à l'emploi d'une pulpe de polyamide aromatique que l'on mélange avec un composant thermoplastique pour obtenir, par un

procédé papetier, un produit semi-fini en feuille présentant éventuellement des fibres de renforcement et pouvant présenter un liant de préférence à une teneur très faible.

- 5 Par pulpe de polyamide aromatique on entend des fibres fibrillées en polyamide aromatique (désignées ci-après par "fibrilles") analogues apparemment, dans leur structure, aux pâtes de polyoléfines et à certaines pâtes cellulosiques très raffinées.
- 10 Les polyamides aromatiques sont des produits homopolymères ou copolymères comportant essentiellement des chaînes de polycondensat de la paraphénylènediamine avec l'acide téréphtalique. Un matériau de ce type est actuellement commercialisé sous la forme de
- 15 feuilles feutrées contenant une certaine proportion d'eau et constituées de fibrilles de différentes longueurs ; ces produits sont dits, selon la qualité, du type 2mm, 4 mm... (selon apparemment la longueur moyenne des fibrilles qu'ils comportent).
- 20 Il a été découvert selon l'invention que ces fibrilles, même en faibles proportions, permettaient d'obtenir une bonne cohésion de la feuille et surtout pouvaient assurer de manière inattendue un haut niveau de rétention des poudres, ce qui permet ainsi de réaliser un produit semi-fini contenant peu ou pas de liant, par
- 25 une technique en elle-même classique dans le domaine papetier, c'est-à-dire une technique consistant à flocculer de façon convenable une suspension aqueuse des divers ingrédients du mélange, puis à essorer ladite suspension de façon à obtenir une feuille qui sera soumise ensuite à un séchage convenable.
- 30 Dans le domaine considéré, la tenue en température présente une importance considérable, notamment lorsque l'élément thermoplastique est une résine de haut point de fusion et que le procédé de transformation du semi-produit, comme c'est généralement le cas et ce
- 35 pour des raisons évidentes de maintien de grandes cadences

de fabrication mais aussi de simplicité, impose le réchauffement de la feuille sous atmosphère ambiante au voisinage du point de fusion de la matrice, donc son exposition pendant un certain temps dans une

5 enceinte ou un tunnel à une température qui doit être portée entre 210°C (polypropylène) et 280°C (polyester). Or dans l'état de la technique, il était nécessaire d'utiliser pour assurer la cohésion de la feuille et la rétention des poudres incorporées,

10 parfois des pâtes de polyoléfines et toujours une proportion notable (au moins 10% mais préférentiellement 15% ou plus) de liant, produits dont la tenue en température dans les conditions ci-dessus citées était médiocre ou nulle. En outre, les pâtes de polyoléfines

15 conduisaient avec certaines matrices à des incompatibilités difficilement surmontables.

De plus, après transformation à chaud en un produit fini, les fibrilles de polyamide aromatique, du fait de leurs excellentes propriétés physiques, constituent dans le produit fini un

20 renfort en polyaramide que l'on peut éventuellement optimiser selon les caractéristiques souhaitées, par l'emploi de fibres minérales (fibres de verre, de carbone, de céramique), métalliques ou organiques (fibres de polyaramide, de polyester et autres, à condition qu'il existe une différence d'au moins environ 50°C entre les

25 températures de ramollissement ou de fusion ou de dégradation de ces dites fibres et celles de la matrice thermoplastique). On n'utilisera pas de pâtes cellulosiques afin de ne pas affecter la haute technicité du produit fini.

Il existe une différence essentielle, connue

30 de l'homme du métier, entre les fibres et les fibrilles : les fibres sont des matériaux d'une certaine longueur de structure lisse, tandis que les fibrilles sont généralement de longueur plus courte et présentent une surface spécifique élevée qui leur confère des propriétés

35 particulières. Ainsi, les fibres de polyaramide connues

dans l'état de la technique ont un comportement tout à fait différent des fibrilles utilisées selon l'invention.

Selon l'invention, le semi-produit en feuille comporte, en poids :

- 5 - 5 à 75% de "renfort total", c'est-à-dire de pulpe de polyaramide et de fibres de renforcement, la teneur en pulpe de polyaramide étant d'au moins 5% en poids à sec;
- 85 à 25% de composant thermoplastique, de préférence sous forme d'une poudre de granulométrie moyenne maximale de 500 μ , mais pouvant
10 aussi se présenter **en totalité** ou en partie sous forme de fibrilles ou de fibres coupées dont le point de fusion est inférieur d'au moins 50°C aux températures critiques des fibres de renforcement ;
- de 0 à 10% en poids de liant, cette teneur étant de préférence inférieure ou égale à 5%.

15 Les fibres utilisées, qu'elles participent au renfort ou qu'elles constituent le composant thermoplastique, peuvent avoir des longueurs jusque vers 30 mm mais il est préférable qu'elles soient plus courtes de longueur inférieure à 15 mm.

20 Le composant thermoplastique sera choisi, en fonction de la technicité souhaitée du produit fini, parmi les polyoléfines, polyamides, polyesters, et thermoplastiques "techniques".

La quantité de liant à utiliser sera celle juste nécessaire pour apporter un complément de liaison des divers cons-
25 tituants et/ou de tenue mécanique. Parmi les liants qui conviennent, on citera les latex (acryliques, copolymères styrène-butadiène, etc.) comme, par exemple, les produits rassemblés dans le tableau I ci-après.

On utilisera aussi de 0 à 5 parties en poids, pour
30 100 parties du semi-produit, d'un ou plusieurs flocculants dont des exemples non limitatifs sont rassemblés dans le tableau II ci-après, que l'on introduira en une ou plusieurs fractions, avant et/ou après l'introduction du liant, de manière à agglomérer les constituants du mélange, renforcer leur rétention et la résistance des floccs.

Bien entendu, on pourra employer, si cela est nécessaire, des agents dispersants et autres adjuvants couramment utilisés par le papetier.

Enfin, le produit semi-fini selon l'invention pourra également contenir des charges minérales ou organiques, des pigments, des antioxydants et tous autres additifs connus et utilisés avec les matériaux thermoplastiques, de manière à améliorer les propriétés du produit semi-fini lors de sa transformation et/ou les propriétés du produit fini.

Lorsque l'on utilisera une charge minérale ou organique, on réduira en conséquence la teneur en matériaux destinés au renfort ainsi que la proportion de matrices thermoplastiques, dans des proportions connues de l'homme du métier.

En ce qui concerne la proportion de renfort total, on notera que, si l'on dépasse la proportion indiquée ci-dessus de 75%, le produit semi-fini n'est plus transformable, tandis que, si l'on descend au-dessous de la limite inférieure de 5%, on sort des limites du procédé papetier utilisé selon l'invention, tandis que la caractéristique de renforcement disparaît.

A cet égard, il est surprenant de pouvoir mettre en oeuvre un procédé papetier classique avec les produits utilisés selon l'invention, malgré l'absence de liant, et compte tenu de l'absence de fibres cellulosiques dans le mélange soumis à ce procédé; pour un système sans cellulose, l'homme de métier s'attendait en effet à rencontrer des problèmes de passage sur la machine papetière.

Selon l'invention, on prépare le produit semi-fini de la manière suivante : la règle est d'introduire les poudres en dernier lieu; on pourra donc réaliser dans cet ordre le mélange des matériaux sous forme de fibres, puis l'introduction de la pulpe dispersée puis des poudres.

On pourra également, sauf lorsque l'on utilisera des fibres de verre qui seront alors dispersées séparément, réaliser la dispersion des matériaux en fibres et de la pulpe, auquel on ajoute ensuite les poudres.

Le procédé selon l'invention se décompose donc en les étapes suivantes :

- a) On disperse et on mélange dans l'eau tous les constituants dans l'ordre suivant :
- 1) fibres de renforcement éventuellement et/ou de matrice thermoplastique si cette dernière est sous forme de fibres ;
 - 2) pulpe de polyaramide;
 - 3) poudres (matière thermoplastique si elle est sous forme de poudre et éventuellement charges, pigments etc...)
 - 4) éventuellement agent flocculant en partie;
 - 10 5) liant si on en utilise une certaine proportion;
 - 6) reste de l'agent flocculant (on peut l'introduire avant l'étape de dilution b) ou bien à l'étape c)
 - b) dilution jusqu'à obtention d'une suspension aqueuse à 0,01-5% de produits solides;
 - 15 c) traitement sur une machine connue de fabrication du papier pour obtenir un produit semi-fini en feuille souple de grammage souhaité variable dans lequel ont été parfaitement retenus les divers éléments.

- Ainsi que cela a été indiqué ci-dessus, ce produit
- 20 semi-fini sera transformé en un produit fini par thermoformage ou par moulage-estampage à chaud. A cet égard, les feuilles selon l'invention supportent, selon la nature du composant thermoplastique, des températures jusqu'à 280°C et plus en raison essentiellement de la faible proportion de liant qu'elles contiennent. Comme cela a été indiqué plus haut, ceci est un avantage déterminant.

- Les exemples suivants illustrent l'invention sans toute-
- 30 fois en limiter la portée.

Dans tous les exemples, la pulpe de polyaramide utilisée est du type 2 mm.

EXEMPLE 1

- A 4 litres d'eau, on ajoute, sous agitation forte, 40 g
- 35 de pulpe de polyamide aromatique. Après dispersion convenable, on introduit 60 g d'une poudre de polypropylène de granulométrie moyenne 80 microns. Toujours sous agitation, on ajoute 2 g d'une solution

d'un premier agent flocculant référencé P 9 dans le tableau II, puis 5 g sec de liant qui est un polymère styrène-butadiène référencé L 6 dans le tableau I. Après dilution jusqu'à ce que la suspension comporte environ 4 g de matières solides par litre, le mélange est admis sur toile avec addition juste avant la formation de la feuille de 0,1 g de flocculant P 6 et est essoré puis séché selon la technique classique du papier. On obtient ainsi un produit semi-fini en feuille de grammage 500 g/m^2 présentant une résistance à la traction de 5,5 daN/15 mm et dans laquelle a été parfaitement retenue la poudre de polypropylène.

EXEMPLE 2

On répète l'exemple précédent en utilisant comme poudre thermoplastique un polyamide 12 de granulométrie inférieure à 25 microns et en ajoutant seulement 2,5 g sec de liant L 6. La résistance à la traction du produit semi-fini obtenu avec un haut degré de rétention est de 3 daN/15 mm.

EXEMPLE 3

Il se distingue des précédents en ce qu'à 45 g de pulpe de polyamide aromatique dispersée comme ci-dessus sont mélangés 55 g d'une poudre de polybutylène-téréphtalate de granulométrie centrée sur 300 microns et qu'après dilution cette suspension est amenée sur toile sans liant pour former une feuille de 500 g/m^2 de résistance à la traction 0,45 daN/15 mm mais dont la cohésion est cependant suffisante pour qu'elle soit manipulée, stockée, transportée et dont la composition est conforme aux proportions de départ.

EXEMPLE 4

Il diffère des autres exemples en ce qu'au mélange comme ci-dessus préparé de 10 g de pulpe de polyamide aromatique et 90 g de polyamide 12 on ajoute 2 g de flocculant P 9, puis 8 g sec de liant qui est un polymère acrylique référencé L 1, puis 1 g sec de sulfate d'alumine. Après dilution et ajout de 0,5 g de P 2, juste avant admission sur toile, on obtient, avec une parfaite rétention, le semi-produit correspondant dont la résistance à la traction est 1 daN/15 mm.

EXEMPLE 5

Cet exemple consiste en ce que la matrice thermo-plastique est amenée sous forme de fibres, à savoir qu'on mélange sous agitation forte dans 12 l d'eau 30 g de pulpe de polyamide
5 prédispersée avec 70 g de fibres de polyester 6 mm et qu'après dilution à environ 1 g/l le tout est admis sur toile. La feuille obtenue présente une résistance de 0,45 daN/15 mm.

EXEMPLE 6

Il répète l'exemple précédent mais en utilisant, au
10 lieu des fibres de polyester, une pâte de polyéthylène haute densité.

EXEMPLE 7

A 0,2 l d'eau contenant 0,2% d'un agent dispersant cationique à base d'acide gras (Cartaspers DS1 de SANDOZ), on ajoute
15 10 g de fibres de verre à ensimage sensible à l'eau et de longueur 6,5 mm, puis 25 g de pulpe de polyamide aromatique. Après dispersion convenable, on ajoute 65 g de poudre de polyamide 12, puis un agent antimousse, 2 g de flocculant P 9, enfin 2,5 g sec de liant L 6. Après
20 dilution et addition juste avant la formation de la feuille de 0,1 g de flocculant P 6, on forme un produit semi-fini de grammage 500 g/m² qui, après transformation à chaud, donne un produit fini où le renfort est optimisé par des fibres de verre.

T A B L E A U I

Liants pouvant être utilisés.

Référence	Type de liant
L 1	Polymère renfermant 87 à 90 parties en poids de motif acrylate d'éthyle, 1 à 8 parties en poids de motif acrylonitrile, 1 à 6 parties en poids de motif N-méthylolacrylamide et 1 à 6 parties en poids de motif acide acrylique. Dispersion aqueuse à 40-55%.
L 2	Polymère renfermant 60 à 75 parties en poids de motif acrylate d'éthyle, 5 à 15 parties en poids de motif acrylonitrile, 10 à 20 parties en poids de motif acrylate de butyle et 1 à 6 parties en poids de motif N-méthylolacrylamide. Dispersion aqueuse à 40-55%.
L 3	Polymère renfermant 60 à 65 parties en poids de motif butadiène, 35 à 40 parties en poids de motif acrylonitrile et 1 à 7 parties en poids de motif acide méthacrylique. Dispersion aqueuse à 40-55%.
L 4	Polymère renfermant 38 à 50 parties en poids de motif styrène, 47 à 59 parties en poids de motif butadiène et 1 à 6 parties en poids de motif méthylacrylamide. Dispersion aqueuse à 40-55%.
L 5	Polymère renfermant 53 à 65 parties en poids de motif styrène, 32 à 44 parties en poids de motif butadiène et 1 à 6 parties en poids de motif méthylacrylamide. Dispersion aqueuse à 40-55%.
L 6	Polymère renfermant 40 à 50 parties en poids de motif styrène, 25 à 30 parties en poids de motif butadiène, 2 à 7 parties en poids d'acide carboxylique et le reste en motif acrylate de butyle. Dispersion aqueuse à 50%.

T A B L E A U I IAgents flocculants

Réfé- rence	Type de flocculants
P 1	Sulfate d'aluminium
P 2	Polychlorure d'aluminium (hydroxychlorure d'aluminium)
P 3	Aluminate de sodium et de calcium
P 4	Mélange d'acide polyacrylique et de polyacrylamide en solution à 5-30% (poids/volume)
P 5	Polyéthylèneimine en solution à 2-50% (poids/volume)
P 6	Copolymère d'acrylamide et d'un monomère cationique quaternaire
P 7	Résine polyamine-épichlorhydrine et de diamine-propylméthylamine en solution à 2-50%
P 8	Résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, d'acide adipique, de caprolactame, de diéthylènetriamine et/ou d'éthylènediamine, en solution à 2-50%
P 9	Résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, d'ester diméthylque d'acide adipique et de diéthylènetriamine, en solution à 2-50%
P 10	Résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, de diéthylènetriamine, d'acide adipique et d'éthylèneimine
P 11	Résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'acide adipique, de diéthylènetriamine et d'un mélange d'épichlorhydrine et de diméthylamine en solution à 2-50%
P 12	Résine polyamide-polyamine cationique fabriquée à partir de triéthylènetriamine
P 13	Produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec le formaldéhyde
P 14	Acétate d'aluminium
P 15	Formiate d'aluminium
P 16	Mélange d'acétate, sulfate et formiate d'aluminium
P 17	Chlorure d'aluminium (AlCl ₃)
P 18	Amidon cationique

Note : Lorsqu'il est question de solutions, il s'agit de solutions aqueuses.

R E V E N D I C A T I O N S

-
1. Semi-produit thermoplastique renforcé en feuille, caractérisé en ce qu'il consiste en :
- 5 - 75 % de pulpe de polyaramide à titre de renfort ;
 - 85 - 25 % d'une matrice thermoplastique ;
 - 0 - 10 % d'un liant [% en poids, à sec].
2. Semi-produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie de la pulpe de polyaramide est remplacée par des fibres de renforcement, en quantité pouvant alors représenter jusqu'à 70 % en poids dudit semi-produit.
3. Semi-produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matrice thermoplastique consiste en un matériau choisi parmi :
- les polyoléfinés
 - les polyamides,
 - les polyesters,
 - les matières thermoplastiques techniques.
4. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite matrice thermoplastique se présente sous forme, de préférence, d'une poudre de granulométrie moyenne maximale égale à 500 μ et/ou sous forme de fibrilles ou de fibres coupées de point de fusion inférieur d'au moins 50°C aux températures de ramollissement, fusion ou dégradation desdites fibres de renforcement éventuellement présentes.
5. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que lesdites fibres de renforcement sont choisies parmi :
- les fibres coupées minérales comme les fibres de verre, de carbone, de céramique ;
 - métalliques ;
 - organiques comme les fibres de polyester, polyaramide et analogues ;
- satisfaisant à la condition de température mentionnée à la revendication 4, le cas échéant.

6. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite pulpe de polyaramide est constituée de polyparaphénylènediaminotéréphtalamide.
- 5 7. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient moins de 5 %, en poids sec, de liant.
8. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit liant est choisi parmi les latex
10 acryliques, styrène-butadiène, et analogues.
9. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il contient de plus, éventuellement :
15 - de 0 à 5 parties en poids de floculant(s) pour 100 parties de semi-produit ;
- et/ou des dispersants ;
- et/ou des charges minérales ou organiques, les proportions de renfort et de matrice étant réduites en conséquence ;
20 - et/ou des pigments, anti-oxydants et autres additifs pour thermoplastiques.
10. Utilisation des semi-produits selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour fabriquer des articles
10 thermoformés ou moulés-estampés à chaud.
11. Articles thermoformés ou moulés-estampés à chaud, caractérisés en ce qu'ils ont été fabriqués à partir des semi-
15 produits selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.