

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 259 665 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

28.04.2004 Bulletin 2004/18

(21) Numéro de dépôt: 00985407.6

(22) Date de dépôt: 05.12.2000

(51) Int Cl.⁷: D01F 9/16, D01F 11/14

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2000/003389

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2001/042544 (14.06.2001 Gazette 2001/24)

(54) CARBONISATION DE MATERIAUX FIBREUX CELLULOSIQUES EN PRESENCE D'UN COMPOSE ORGANOSILICIE

KARBONISIERUNG VON CELLULOSEFASERMATERIALIEN IN GEGENWART EINER
ORGANOSILICIUMVERBINDUNG

CARBONIZATION OF CELLULOSIC FIBROUS MATERIALS IN THE PRESENCE OF AN
ORGANOSILICON COMPOUND

(84) Etats contractants désignés:
AT DE FR GB IT

(30) Priorité: 06.12.1999 FR 9915329

(43) Date de publication de la demande:
27.11.2002 Bulletin 2002/48

(73) Titulaire: Snecma Propulsion Solide
33187 Le Haillan Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• OLRY, Pierre
F-33000 Bordeaux (FR)
• PLAISANTIN, Hervé
F-33170 Gradignan (FR)
• LOISON, Sylvie
F-33160 Saint Medard en Jalles (FR)
• PAILLER, René
F-33610 Cestas (FR)

(74) Mandataire: Le Roux, Martine et al
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cédex 07 (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 1 307 291 GB-A- 1 130 304
GB-A- 1 222 881 GB-A- 1 301 101

- DATABASE WPI Section Ch, Week 199624
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A26, AN 1996-237811 XP002136072 & RU 2 045
472 C (KAZAKOV M E), 10 octobre 1995
(1995-10-10) cité dans la demande
- DATABASE WPI Section Ch, Week 199952
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A85, AN 1999-603671 XP002136073 & JP 11
240779 A (TOKAI CARBON KK), 7 septembre
1999 (1999-09-07)

EP 1 259 665 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques, en présence d'au moins un composé organosilicié ; ce, pour l'obtention de matériaux fibreux en carbone. Ladite carbonisation peut être mise en oeuvre aussi bien en continu qu'en discontinu. Les matériaux fibreux en carbone obtenus peuvent à leur tour être traités thermiquement (notamment graphitisés) pour générer des fibres présentant les propriétés recherchées.

[0002] Les fibres de carbone à précurseur cellulosique ont été les premières fibres de carbone fabriquées dans le monde. A partir de tels précurseurs cellulosiques, EDISON, à la fin du 19^{ème} siècle, a obtenu des filaments pour ses lampes à incandescence (US-A-223 898).

[0003] Le polyacrylonitrile s'est toutefois révélé pendant longtemps un précurseur plus adapté pour l'obtention de fibres de carbone à haute résistance et à haut module, plus particulièrement destinées aux renforts de matériaux composites.

[0004] Cependant, des fibres de carbone ex-viscose sont utilisées depuis 1955 dans la fabrication de composites carbone/résine phénolique, employés comme protection thermique de propulseurs. Ces fibres, bas module, ont une conductivité thermique restreinte. La fabrication de ces fibres exige un précurseur de type rayonne particulier : une rayonne à texture cristalline désorientée (R. BACON, Carbon Fibres from Rayon Precursors, dans Chemistry and Physics of Carbon, 1973, Vol. 2, Marcel Dekker, New-York et P. OLRY, 14th Biennal Conference on Carbon, 1979).

[0005] Il s'est plus récemment révélé possible de carboniser, avec des résultats intéressants, des rayonnes d'un autre type, notamment des rayonnes très orientées, grâce à l'intervention, en cours de carbonisation, d'un dérivé organique du silicium.

[0006] Ainsi, la carbonisation en continu de tissus ou de nappes unidirectionnelles de fibres de cellulose s'est révélé possible et a conduit à des tissus de carbone ou des fils de carbone, de résistance notablement améliorée par rapport à celle de tissus ou fils obtenus par le procédé classique (comprenant la précarbonisation en discontinu, puis la carbonisation en continu), à condition d'imprégnier préalablement ledit tissu ou ladite nappe de quelques pour cent d'un produit organosilicié. Ceci a notamment été décrit dans les brevets russes RU 2045472 et 2047674.

[0007] Ledit produit organosilicié y a été décrit comme un oligomère choisi parmi les polydiméthylphénylallylsilanes, les polysiloxanes, les polyméthylsiloxanes, les polysilazanes et les polyaluminoorganosiloxanes. En fait, sa nature exacte n'est pas vraiment précisée.

[0008] Dans ledit brevet RU 2047674, il est également décrit l'intérêt de faire intervenir sur les substrats cellulosiques à carboniser, outre ledit produit organosilicié, un additif minéral dit "composé ignifugeant", tel

NH_4Cl .

[0009] Dans ce contexte, l'originalité de la présente invention réside dans la sélection de composés organosiliciés spécifiques -additifs de carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques- particulièrement performants. Lesdits composés se sont révélés très efficaces pour améliorer les propriétés des fibres de carbone obtenues à l'issue de la carbonisation, ce, avec tout type de matériaux cellulosiques (rayonnes, fibrannes, notamment commerciales) carbonisés ; et, que ladite carbonisation soit conduite en continu ou en discontinu. En tout état de cause, si l'intervention desdits composés constitue un plus indéniable pour la mise en oeuvre de carbonisations en discontinu et en continu, elle se révèle indispensable pour la carbonisation en continu de certains substrats (elle rend possible ladite carbonisation en continu desdits substrats). La présente invention concerne donc l'utilisation d'une famille particulière de composés organosiliciés dans ledit contexte.

[0010] La présente invention a en fait pour objet un procédé d'obtention de matériaux fibreux en carbone par carbonisation mise en oeuvre en continu ou en discontinu, en présence d'au moins un composé organosilicié, de matériaux fibreux cellulosiques. De façon caractéristique, ledit composé organosilicié est choisi dans la famille des oligomères et résines, réticulés, cycliques ou ramifiés, qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 10 000 et qui sont constitués de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q_4) et de motifs de formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ dans laquelle :

- x, y et z sont des nombres entiers, tels que

$$x + y + z = 4 \text{ et } 1 \leq x \leq 3$$

$$0 \leq z \leq 3 ; \quad 0 \leq y \leq 3$$
- R représente l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $y \geq 2$;
- R' représente, indépendamment de R, l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R' différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $z \geq 2$;

étant entendu que :

- pour les oligomères qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 1 000, on a $z \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$; et
- pour les résines qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, on a $y \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$.

[0011] On conçoit que l'augmentation de la résistance des filaments au cours de la carbonisation en présence de tels additifs, en comparaison de celle des filaments carbonisés sans additif, est due au pontage des chaînes

carbonées en cours d'aromatisation par lesdits additifs et/ou leurs produits de transformation. Ce renforcement du réseau carboné n'a lieu qu'à la surface des fibres mais la diminution des défauts de surface qui en résulte entraîne une augmentation importante de la résistance des filaments.

[0012] Ce renforcement, avec les additifs de l'invention, est d'une intensité remarquable. Il permet de contrer le retrait lors de la carbonisation et même d'étirer les fibres (jusqu'à 50 %) sans les rompre, ce qui assure une orientation de la texture desdites fibres et une diminution ou un réarrangement des pores internes. Il a permis d'obtenir, avec tout type de cellulose (celluloses à solvant, rayonnes pour pneus notamment), des filaments qui présentent des résistances de l'ordre de 1 500 à 2 000 MPa et des modules de l'ordre de 70 à 110 GPa.

[0013] La famille des composés organosiliciés sélectionnés dans le cadre de la présente invention est celle des oligomères et résines silicones, tels que définis ci-dessus.

[0014] Ladite famille comprend en fait deux sous-familles, d'une part, celle des oligomères de silicates organiques partiellement hydrolysés, volatils aux températures d'utilisation et d'autre part, celle des résines, produits solides à température ambiante, déposées par imprégnation, avantageusement en solution dans un solvant.

[0015] Lesdits oligomères et résines présentent une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 10 000, avantageusement entre 2 500 et 5 000. On a généralement, pour les oligomères, une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 2 000, plus généralement entre 500 et 1 000 et pour les résines, une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1 000 et 10 000, plus généralement entre 2 000 et 10 000.

[0016] Lesdits oligomères et résines présentent dans leur structure chimique les motifs de formules SiO , et $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$, telles que définies ci-dessus.

[0017] A toutes fins utiles, on peut rappeler ici que des motifs de formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$, avec $x = 1$, $y = 3$, et $z = 0$ sont dits des motifs M, avec $x = 3$, $y = 0$, et $z = 1$ sont dits des motifs Q_3 , avec $x = 2$, $y = 2$ et $z = 0$ sont dits des motifs D, avec $x = 3$, $y = 1$ et $z = 0$ sont dits des motifs T.

[0018] Par ailleurs, les motifs de formule SiO_4 sont dits des motifs Q_4 .

[0019] On note incidemment ici que les radicaux alkyles R et/ou R' (dans la formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$) sont avantageusement des radicaux alkyles inférieurs en $\text{C}_1\text{-C}_4$, très avantageusement des radicaux méthyles ou éthyles, de façon particulièrement préférée des radicaux méthyles.

[0020] Parmi les composés organosiliciés de cette famille (constituée elle-même de la sous-famille des oligomères et de celle des résines, telles que définies ci-dessus), on préfère tout particulièrement, dans le cadre de la présente invention, les oligomères et résines, tels

que précisés ci-après.

[0021] Selon une première variante préférée, le composé organosilicié intervenant (on rappelle incidemment qu'il n'est pas exclu du cadre de l'invention de faire intervenir conjointement plusieurs composés organosiliciés) est une résine dite résine MQ, constituée de motifs de formule SiO_4 (motifs Q_4), de motifs de formule $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (motifs Q_3) et de motifs de formule O-Si-R_3 (motifs M). La présence conjointe de motifs Q_3 et M est opportune. Dans le cadre de cette première variante préférée, ladite résine MQ présente n , motifs Q_4 , n , motifs Q_3 et n_3 motifs M, avec avantageusement : $2 \leq n_1 \leq 70$

$$3 \leq n_2 \leq 50$$

$$3 \leq n_3 \leq 50,$$

et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2 500 et 5 000.

[0022] On a vu précédemment qu'une telle résine est généralement solide à température ambiante. En fait, elle est assurément solide lorsque $n_1 + n_2 + n_3 \geq 10$.

[0023] Des résines de ce type sont commercialement disponibles.

[0024] Selon une seconde variante préférée, le composé organosilicié intervenant (dans ce contexte-ci, on peut aussi faire intervenir conjointement plusieurs composés organosiliciés) est choisi parmi les oligomères d'un silicate organique partiellement hydrolysé, avantageusement choisi parmi les oligomères d'un silicate d'alkyle partiellement hydrolysé, et de préférence choisi parmi les oligomères du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé.

[0025] Avec ce type de composés organosiliciés, les inventeurs ont obtenu des résultats intéressants (en termes de résistance mécanique des fibres de carbone préparées), similaires à ceux obtenus avec des résines, du type MQ ci-dessus. Il paraît raisonnable de penser que, sous l'action de la température et de l'eau se dégageant de la cellulose, les vapeurs desdits composés (oligomères "volatils") continuent de se polymériser sur les fibres en cours de carbonisation, générant des produits du type desdites résines MQ, produits qui ont donc les mêmes effets que lesdites résines sur l'amélioration du carbone résultant. On pourrait qualifier lesdits oligomères de précurseurs de telles résines ...

[0026] Dans le cadre de cette seconde variante préférée, on préconise tout particulièrement l'intervention d'un oligomère du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé, notamment celle d'un oligomère de ce type, fabriqué sur une large échelle par l'industrie des silicones, connu sous la dénomination TEOS 40 (et notamment commercialisé par la société BAYER sous la référence TES 40). Il s'agit d'un oligomère du tétraéthylorthosilicate (TEOS 28), obtenu par hydrolyse partielle de ce dernier.

[0027] Le produit commercial est en fait un mélange de silicate d'éthyle (1 tétraèdre SiO_4 , 1 atome de silicium par molécule) et d'oligomères dudit silicate qui renferment jusqu'à 9 tétraèdres de SiO_4 , dont ceux des extré-

mités de molécules qui possèdent des motifs $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (motifs Q_3). L'édit produit distille progressivement de la température ambiante jusqu'à 500°C.

[0028] En pyrolytant des fils de viscose, sous azote enrichi de vapeurs dudit TEOS 40, les inventeurs ont obtenus des fibres de carbone, présentant de remarquables propriétés mécaniques.

[0029] En fait, quel que soit le mécanisme réellement mis en jeu, l'utilisation du TEOS 40 et/ou composés analogues fait partie intégrante de la présente invention.

[0030] Ayant précisé ci-dessus la nature des composés organosiliciés, sélectionnés selon l'invention, on se propose maintenant de décrire, de façon nullement limitative, leur mode d'intervention. On préconise en fait, deux modes d'intervention, selon la nature dudit composé.

[0031] S'il s'agit d'un composé non volatil (i.e. qui demeure en grande partie solide et/ou liquide, à des températures voisines de 400°C), il intervient avantageusement préalablement à la carbonisation ; les matériaux fibreux cellulosiques étant préalablement imprégnés de celui-ci ; ladite imprégnation étant rendue possible voire optimisée grâce généralement à l'intervention d'au moins un, généralement un, solvant et/ou d'au moins un, généralement un, agent filmogène...

[0032] Pour imprégner, avant leur carbonisation, les matériaux fibreux cellulosiques, de tels composés organosiliciés (d'un tel composé organosilicié ou d'au moins deux tels composés organosiliciés), non volatils, on utilise donc généralement lesdits composés en solution dans un solvant ; solvant, tel le perchloréthylène, qu'on élimine aisément, avant la carbonisation. Pour obtenir une bonne dissolution desdits composés dans ledit solvant et surtout un film homogène à la surface des matériaux fibreux cellulosiques imprégnés, on préconise vivement de faire intervenir dans la solution, (au moins) un agent filmogène. Un tel agent filmogène est avantageusement choisi parmi les huiles silicone, de viscosité convenable (ladite viscosité étant généralement comprise entre 500 et 10.000 mPa.s, avantageusement comprise entre 500 et 5 000 mPa.s). De telles huiles peuvent notamment répondre à l'une ou l'autre des formules ci-après $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_n$ ou $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{-O})_n$.

[0033] De telles huiles se dépolymérisent vers 400°C et ne jouent *a priori* aucun rôle dans le renforcement chimique de la surface des fibres. Elles évitent cependant le pontage des filaments par les produits de pyrolyse de la cellulose (goudrons), pontage qui pourrait entraîner une fragilisation des fils.

[0034] Les inventeurs ont toutefois noté que l'intervention d'une huile silicone qui présente des fonctions réactives -OH permet, par réaction avec les fonctions -OH du(des) composé(s) organosilicié(s) présent(s), de stabiliser, à une température plus élevée, le film du(des) dit(s) composé(s) à la surface du substrat cellulosique.

[0035] Ainsi donc, pour une bonne imprégnation de la surface des matériaux à carboniser, on préconise de

faire intervenir les composés organosiliciés non volatils, en mélange avec un agent filmogène (avantageusement choisi parmi les huiles silicones non réactives et réactives), en solution dans un solvant.

5 [0036] Un tel agent filmogène intervient généralement à raison de 10 à 50 % en poids par rapport au poids de composé(s) organosilicié(s) (non volatil(s)).

[0037] Dans l'hypothèse où le(s) composé(s) organosilicié(s) intervenant(s) est(sont) volatil(s) (i.e. qu'il(s) distille(nt), de façon quantitative, bien en deçà de 400°C), il n'est pas envisageable d'en imprégner le substrat à carboniser. Dans cette hypothèse, les matériaux fibreux cellulosiques sont carbonisés en présence de sa(leur) vapeur. La carbonisation est en fait mise en œuvre, au moins en partie, avantageusement au moins dans ses premières phases, en présence d'un tel (de tels) composé(s) organosilicié(s) volatil(s).

[0038] Le(s)dit(s) composé(s) interven(nen)t généralement dans un gaz inerte.

20 [0039] On peut encore indiquer ici, de manière générale, que les composés organosiliciés, sélectionnés selon l'invention, interviennent, bien évidemment, en une quantité efficace, généralement à raison de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids de matériaux cellulosiques.

25 Il convient d'en mettre suffisamment pour observer l'effet escompté mais pas trop car alors on peut observer un effet de collage inopportun. L'homme du métier est à même d'optimiser la quantité d'intervention des composés organosiliciés dont l'utilisation est préconisée dans le cadre du procédé de l'invention.

[0040] Les inventeurs ont également noté que l'effet bénéfique desdits composés organosiliciés pouvait encore être renforcé par l'intervention conjointe d'un additif minéral.

35 [0041] Selon une variante préférée de mise en œuvre du procédé de l'invention, les matériaux fibreux cellulosiques sont ainsi également imprégnés, avant leur carbonisation, d'au moins un additif minéral, acide ou base de Lewis.

40 [0042] L'édit additif minéral peut notamment être choisi parmi les halogénures, les sulfates et les phosphates d'ammonium, de sodium, l'urée et leurs mélanges.

[0043] Il consiste avantageusement en le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou le phosphate diammonique $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.

[0044] Il peut ainsi être mis en œuvre deux imprégnations successives du matériau fibreux cellulosique à carboniser (l'une avec un composé organosilicié non volatil, l'autre avec un additif minéral, dans un ordre quelconque) ou une imprégnation de celui-ci, préalable à sa carbonisation en présence d'un composé organosilicié volatil (imprégnation avec l'additif minéral)... Ses variantes ne sont pas limitatives...

[0045] Selon une autre variante préférée de mise en œuvre du procédé de l'invention, en lieu et place d'une imprégnation préalable avec un additif minéral, on initie la carbonisation dans une atmosphère qui renferme du chlorure d'hydrogène (HCl gazeux). Ladite atmosphère

renferme généralement ledit chlorure d'hydrogène, dilué dans de l'air ou de l'azote. On a parlé d'une initiation de la carbonisation dans la mesure où il est généralement question de la première étape du traitement thermique (mis en oeuvre en continu ou en discontinu, voir plus loin) à l'issue duquel le matériau fibreux cellulosique est obtenu carbonisé. Ladite première étape est généralement mise en oeuvre entre 100 et 250°C. Elle peut en fait être plus précisément qualifiée d'étape de relaxation - déshydratation, préliminaire à la carbonisation proprement dite.

[0046] Avec intervention d'un tel additif minéral, il est possible d'obtenir des résultats très intéressants, notamment des résistances élevées pour les fibres de carbone et ce avec un rendement en carbone (de 25 à 30 %) amélioré par rapport à celui obtenu sans ledit additif (de 15 à 20 %).

[0047] Comme déjà indiqué, les additifs de l'invention interviennent avantageusement, aussi bien dans des procédés de carbonisation mis en oeuvre en discontinu que dans des procédés de carbonisation mis en oeuvre en continu. On a vu qu'ils rendaient possibles la mise en oeuvre de certaines carbonisations en continu (carbonisations qu'il était seulement possible de mettre en oeuvre, selon l'art antérieur, en discontinu).

[0048] Selon une variante de mise en oeuvre préférée, le procédé de l'invention est ainsi mis en oeuvre en continu.

[0049] On rappelle enfin que le procédé de l'invention -carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques en présence de composés organosiliciés spécifiques - est particulièrement intéressant, en ce qu'il permet de carboniser, efficacement, en discontinu et en continu, tout type de cellulose, conditionné sous différentes formes.

[0050] Le matériau fibreux cellulosique peut notamment se présenter sous la forme de fils ou de surfaces textiles (tissus, tricots, feutres, nontissés, nappes unidirectionnelles, rubans unidirectionnels...).

[0051] Ledit matériau fibreux cellulosique peut notamment consister en tout type de rayonne et de fibranne. Le procédé de l'invention est, en ceci, particulièrement intéressant : il conduit, mis en oeuvre avec des produits, disponibles sur le marché, de grande diffusion, à des matériaux fibreux en carbone, de grande qualité. Selon l'art antérieur, de tels matériaux, de grande qualité ne pouvaient être obtenus qu'à partir de matériaux fibreux cellulosiques de types bien particuliers.

[0052] On préconise donc la mise en oeuvre du procédé de l'invention - l'intervention des composés organosiliciés décrits ci-dessus - dans la carbonisation de tels substrats cellulosiques, disponibles sur le marché, de grande diffusion, tels les rayonnes à ce jour destinées au renforcement des pneumatiques.

[0053] Bien évidemment, le champ d'application dudit procédé n'est pas limité à la carbonisation de ces substrats ...

[0054] On se propose maintenant d'illustrer l'invention par les exemples ci-après.

Exemple 1 :

[0055] Un fil de cellulose haute ténacité, 3680 dtex (type super 3), de résistance 50 cN/tex (diamètre des 5 filaments 12,7 µm), est désensimé par le perchloréthylène et imprégné de 3 % en poids d'un mélange d'une résine MQ et d'une huile silicone réactive, commercialisée par la société Rhodia Silicones (sous la référence : RHODORSIL RTV 121), non catalysé.

[0056] L'imprégnation est effectuée en trempant le fil dans une solution à 3,5 % en poids dudit mélange dans le perchloréthylène. Après élimination du perchloréthylène, le fil est pyrolysé, en retrait libre (0,0049 N ; 0,5 gf), suivant le profil thermique ci-après :

- 15
- à 170°C, pendant 90 min, sous air ;
 - à successivement : 230°C, 285°C, 315°C, 330°C, 400°C, 485°, 555°C et 655°C, pendant 5 min à chacune de ces températures, sous azote ;
 - 20 - à 1 200°C, pendant 2,5 min, sous azote.

[0057] Cette pyrolyse, mise en oeuvre en discontinu dans le cadre de l'exemple, peut tout à fait l'être en continu.

[0058] Les filaments de carbone extraits du fil ont une résistance de 1 125 MPa et un module de 40 GPa pour un diamètre de 5,8 µm. Le retrait en cours de carbonisation est de 40 %.

[0059] Le rendement de carbonisation est de 16 %.

30

Exemple 2 :

[0060] Un fil de cellulose identique à celui de l'exemple 1, après désensimage par le perchloréthylène, est imprégné de 2 % en poids d'un mélange 40 % (en poids) 35 de résine MQ (25 % de motifs M : -O-Si(CH₃)₃, 25 % de motifs Q₃ : SiO₃-OH et 50 % de motifs Q₄ : SiO₄) de masse moléculaire moyenne en nombre Mn = 4 700, de taux de -OH- 1,7 mmole/g dissoute dans 60 % (en poids) 40 d'une huile polyméthylsiloxane non réactive de masse moléculaire moyenne en nombre de Mn = 25 000.

[0061] L'imprégnation est effectuée en passant le fil dans une solution à 2,5 % en poids de la solution du mélange résine MQ et de l'huile siloxane non réactive 45 dans le perchloréthylène. Après élimination du perchloréthylène, le fil est pyrolysé sous une tension de 0,53 N (54 gf) suivant le profil thermique précisé dans l'exemple 1.

[0062] Les filaments de carbone extraits du fil ont une 50 résistance de 1 800 MPa et un module de 66 GPa, pour un diamètre de 4,4 µm. L'allongement en cours de carbonisation est de 7,1 %.

[0063] Le rendement de carbonisation est de 16,1 %.

55

Exemple 3 :

[0064] Un fil de cellulose à mésophase (de résistance à la rupture 100 cN/tex), fabriqué suivant l'enseigne-

ment de la demande de brevet EP-A-0 179 822 (Michelin), de 1 900 dtex (diamètre moyen de filament 12,5 μm), est désensimé, imprégné de l'additif organosilicié comme dans l'exemple 2, et pyrolysé sous une tension de 0,39 N (40 gf) suivant le profil thermique précisé à l'exemple 1.

[0065] Les filaments de carbone extraits du fil ont une résistance de 1 800 MPa et un module de 100 GPa. Le diamètre est de 3,8 μm et l'allongement, en cours de carbonisation, est de 52 %.

[0066] Le rendement de carbonisation est de 17,3 %.

Exemple 4 :

[0067] Un fil de cellulose identique à celui de l'exemple 1, après désensimage par le perchloréthylène, est directement pyrolysé suivant le profil thermique précisé à l'exemple 1 à la différence toutefois que, jusqu'à 485°C, la pyrolyse est menée sous azote enrichi de vapeur de tétraéthylorthosilicate, ledit tétraéthylorthosilicate étant contenu dans un creuset de silice et maintenu en permanence à une température moitié de celle des fibres ; ce donc, jusqu'à ce que ladite température des fibres atteigne 485°C, température à laquelle on retire ledit tétraéthylorthosilicate. Le tétraéthylorthosilicate utilisé est celui commercialisé par la société BAYER sous la référence TES 40.

[0068] Les filaments de carbone extraits du fil ont une résistance de 930 MPa et un module de 38 GPa, pour un diamètre de 5,5 μm . Le retrait de carbonisation, suivant l'axe des fibres, est de 38 %.

[0069] Le rendement de carbonisation est de 14,5 %.

Exemple 5 :

[0070] Un fil de cellulose identique à celui de l'exemple 1 est désensimé puis imprégné de l'additif organosilicié comme dans l'exemple 1. Il est ensuite également imprégné par 8 % en poids d' NH_4Cl par passage dans une solution aqueuse à 13 % en poids dudit NH_4Cl .

[0071] Le fil est séché à 100°C pendant 30 min et l'excès d' NH_4Cl est éliminé par un rinçage de quelques secondes à l'eau distillée.

[0072] Ledit fil est séché à 100°C pendant 1 heure puis subit la pyrolyse jusqu'à 1 200°C comme dans l'exemple 1.

[0073] La résistance à la rupture des filaments de carbone extraits dudit fil carbonisé est de 1 200 MPa et leur module de 45 GPa, pour un diamètre de 8,3 μm . Le retrait en cours de carbonisation est de 32,3 %.

[0074] Le rendement de carbonisation est de 30 %.

Exemple 6

[0075] Un fil de cellulose identique à celui de l'exemple 1 est désensimé puis imprégné de l'additif organosilicié comme dans l'exemple 1. Il est ensuite pyrolysé suivant le profil thermique de l'exemple 1, mais en rem-

plaçant l'étape à 170° - 90 min sous air par une étape à 170° - 90 min sous mélange HCl/N_2 (1 : 1).

[0076] La résistance à la rupture des filaments de carbone extraits dudit fil carbonisé est de 1 350 MPa, leur module de 50 GPa, leur diamètre de 8,6 μm . Le retrait en cours de carbonisation est de 31,5 %.

[0077] Le rendement de carbonisation est de 27 %.

Exemple 7 (exemple comparatif) :

[0078] Un fil de cellulose identique à celui de l'exemple 1 est désensimé au perchloréthylène puis, sans imprégnation par l'additif polysiloxane, il est pyrolysé suivant le profil thermique indiqué dans ledit exemple 1.

[0079] La résistance à la rupture des filaments de carbone extraits des fils obtenus est de seulement 660 MPa, leur module est de 38 GPa. Le diamètre desdits filaments est de 5,8 μm .

Revendications

1. Procédé d'obtention de matériaux fibreux en carbone, par carbonisation en continu ou en discontinu, en présence d'au moins un composé organosilicié, de matériaux fibreux cellulosiques, **caractérisé en ce que** ledit composé organosilicié est choisi dans la famille des oligomères et résines, réticulés, cycliques ou ramifiés, qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 10 000 et qui sont constitués de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q_4) et de motifs de formule $\text{Si O}_x \text{R}_y(\text{OR}')_z$ dans laquelle :

- 35 • x, y et z sont des nombres entiers, tels que $x + y + z = 4$ et $1 \leq x \leq 3$
 $0 \leq y \leq 3$
 $0 \leq z \leq 3$;
- 40 • R représente l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $y \geq 2$;
- 45 • R' représente, indépendamment de R, l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R' différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $z \geq 2$;

50 étant entendu que :

- 55 • pour les oligomères qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 1 000, on a $z \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$; et
- pour les résines qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, on a $y \neq 0$, dans ladite formule

- $\text{SiO}_x\text{R}_y\text{OR}'_z$.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit composé organosilicié est une résine siloxane, constituée de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q_4), de motifs de formule $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (dits motifs Q_3) et de motifs de formule O-Si-R_3 (dits motifs M), avantageusement constituée de n_1 motifs Q_4 , n_2 motifs Q_3 et n_3 motifs M, avec $2 \leq n_1 \leq 70$, $3 \leq n_2 \leq 50$ et $3 \leq n_3 \leq 50$ et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2 500 et 5 000.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit composé organosilicié est choisi parmi les oligomères d'un silicate organique partiellement hydrolysé, avantageusement choisi parmi les oligomères d'un silicate d'alkyle partiellement hydrolysé, et de préférence choisi parmi les oligomères du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit composé organosilicié n'est pas volatil et **en ce que**, préalablement à ladite carbonisation, lesdits matériaux fibreux cellulosiques ont été imprégnés dudit composé organosilicié.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, pour la mise en oeuvre de l'imprégnation desdits matériaux par ledit composé, celui-ci intervient en mélange avec un agent filmogène, avantageusement choisi parmi les huiles silicones réactives ou non, en solution dans un solvant.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** ledit composé organosilicié intervient en mélange avec une huile silicone dont la viscosité est comprise entre 500 et 5 000 mPa. s.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit composé organosilicié est volatil et **en ce que** lesdits matériaux fibreux cellulosiques sont carbonisés en présence de sa vapeur.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** lesdits matériaux fibreux cellulosiques sont imprégnés, avant leur carbonisation, d'au moins un additif minéral, acide ou base de Lewis.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit additif minéral est choisi parmi les halogénures, sulfates et phosphates d'ammonium, de sodium, l'urée et leurs mélanges et consiste avantageusement en le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou le phosphate diammonique $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la carbonisation desdits matériaux fibreux cellulosiques est initiée dans une atmosphère qui renferme du chlorure d'hydrogène.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ladite carbonisation est mise en oeuvre en continu.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ladite carbonisation est mise en oeuvre en discontinu.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** lesdits matériaux fibreux cellulosiques consistent en des fils ou en des surfaces textiles type tissus, tricots, feutres, nontissés, nappes unidirectionnelles ou rubans unidirectionnels.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** lesdits matériaux fibreux cellulosiques sont des rayonnes convenant au renforcement des pneumatiques.

Claims

1. A method of obtaining fibrous carbon materials by carbonization of cellulosic fibrous materials carried out continuously or batchwise in the presence of at least one organosilicon compound, **characterized in that** said organosilicon compound is chosen from the family of crosslinked, cyclic or branched oligomers and resins, which have a number-average molecular mass of between 500 and 10 000 and which consist of units of formula SiO_4 (called Q_4 units) and units of formula $\text{SiO}_x\text{R}_y\text{(OR')}_z$ in which:
- x, y and z are integers such that $x + y + z = 4$ and $1 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 3$ and $0 \leq z \leq 3$;
 - R represents hydrogen or a linear or branched alkyl radical having from 1 to 10 carbon atoms, different R groups being capable of occurring in the same unit when $y \geq 2$;
 - R' represents, independently of R, hydrogen or a linear or branched alkyl radical having from 1 to 10 carbon atoms, different R' groups being capable of occurring in the same unit when $z \geq 2$;
- given that:
- for oligomers having a number-average molecular mass of less than 1000, $z \neq 0$ in said formula $\text{SiO}_x\text{R}_y\text{(OR')}_z$; and
 - for resins having a number-average molecular

mass of greater than 2000, $y \neq 0$, in said formula $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** said organosilicon compound is a siloxane resin consisting of units of formula SiO_4 (called Q_4 units), units of formula $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (called Q_3 units) and units of formula O-Si-R_3 (called M units), advantageously consisting of n_1 Q_4 units, n_2 Q_3 units and n_3 M units, with $2 \leq n_1 \leq 70$, $3 \leq n_2 \leq 50$ and $3 \leq n_3 \leq 50$ and having a number-average molecular mass of between 2 500 and 5 000.
3. The method according to claim 1, **characterized in that** said organosilicon compound is chosen from oligomers of a partially hydrolyzed organic silicate, advantageously chosen from oligomers of a partially hydrolyzed alkyl silicate, and preferably chosen from oligomers of partially hydrolyzed ethyl silicate.
4. The method according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** said organosilicon compound is not volatile and **in that**, prior to said carbonization, said cellulosic fibrous materials were impregnated with said organosilicon compound.
5. The method according to claim 4, **characterized in that**, in order to impregnate said materials with said compound, the latter is used as a mixture with a film-forming agent, advantageously chosen from reactive or nonreactive silicon oils dissolved in a solvent.
6. The method according to claim 5, **characterized in that** said organosilicon compound is used as a mixture with a silicon oil whose viscosity is between 500 and 5 000 mPa. s.
7. The method according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** said organosilicon compound is volatile and **in that** said cellulosic fibrous materials are carbonized in the presence of its vapor.
8. The method according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** said cellulosic fibrous materials are impregnated, before they are carbonized, with at least one mineral additive, a Lewis acid or base.
9. The method according to claim 8, **characterized in that** said mineral additive is chosen from ammonium and sodium halides, sulfates and phosphates, urea and mixtures thereof and advantageously consists of ammonium chloride (NH_4Cl) or diammonium phosphate $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.
10. The method according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the carbonization of said cel-

lulosic fibrous materials is initiated in an atmosphere which contains hydrogen chloride.

- 5 11. The method according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** said carbonization is carried out continuously.
- 10 12. The method according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** said carbonization is carried out batchwise.
- 15 13. The method according to any one of claims 1 to 12, **characterized in that** said cellulosic fibrous materials consist of yarns or textile surfaces of the type comprising wovens, knits, felts, nonwovens, unidirectional webs or unidirectional tapes.
- 20 14. The method according to any one of claims 1 to 13, **characterized in that** said cellulosic fibrous materials are rayons suitable for reinforcing tires.

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zum Herstellen von Carbonfasermaterialien mittels kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Karbonisierens von Zellulosefasermaterialien in Gegenwart von zumindest einer organischen Siliziumverbindung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Siliziumverbindung ausgewählt ist aus der Familie der vernetzten, zyklischen oder verzweigten Oligomere und Harze, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse zwischen 500 und 10 000 aufweisen und die aus Einheiten der Formel SiO_4 (Q_4 -Einheiten genannt) und Einheiten der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ ausgebildet sind, worin:
 - x, y und z ganze Zahlen sind, so dass $x + y + z = 4$ und $1 \leq x \leq 3$
 $0 \leq y \leq 3$
 $0 \leq z \leq 3$;
 - R Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal wiedergibt, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei innerhalb einer selben Einheit unterschiedliche R vorkommen können, wenn $y \geq 2$;
 - R' unabhängig von R Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal wiedergibt, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei innerhalb einer selben Einheit unterschiedliche R' vorkommen können, wenn $z \geq 2$;
 wobei:
- 40 55 - für die Oligomere, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse von weniger als 1 000 aufweisen, in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ $z \neq 0$ ist; und

- für die Harze, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse von mehr als 2 000 aufweisen, in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ $y \neq 0$ ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Siliziumverbindung ein Siloxanharz ist, das aus Einheiten der Formel SiO_4 (Q_4 -Einheiten genannt), Einheiten der Formel $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (Q_3 -Einheiten genannt), und Einheiten der Formel O-Si-R_3 (M-Einheiten genannt) ausgebildet ist, das vorteilhaft aus n_1 Q_4 -Einheiten, n_2 Q_3 -Einheiten, und n_3 M-Einheiten ausgebildet ist, wobei $2 \leq n_1 \leq 70$, $3 \leq n_2 \leq 50$ und $3 \leq n_3 \leq 50$, und einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse aufweist, der zwischen 2 500 und 5 000 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Siliziumverbindung ausgewählt ist aus den Oligomeren eines partiell hydrolysierten organischen Silikats, vorteilhaft ausgewählt aus den Oligomeren eines partiell hydrolysierten Alkylsilikats, und vorzugsweise ausgewählt aus den partiell hydrolysierten Oligomeren des Ethylsilikats.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Siliziumverbindung nicht flüchtig ist und dass die Zellulosefasermaterialien vor dem Karbonisieren mit der organischen Siliziumverbindung imprägniert wurden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Durchführen der Imprägnierung der Materialien mittels der Verbindung diese als Gemisch mit einem filmbildenden Mittel, das vorteilhaft unter den reaktiven oder nicht reaktiven Silikonölen ausgewählt ist, in Lösung in einem Lösungsmittel einwirkt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Siliziumverbindung als Gemisch mit einem Silikonöl einwirkt, dessen Viskosität zwischen 500 und 5 000 mPa.s beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Siliziumverbindung flüchtig ist und dass die Zellulosefasermaterialien in Gegenwart von deren Dampf karbonisiert werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zellulosefasermaterialien vor dem Karbonisieren mit zumindest einem Mineralzusatz imprägniert werden, der eine Lewis-Base oder -Säure ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mineralzusatz ausgewählt ist aus den Ammonium-, Natrium-, Harnstoffhalogeniden, - sulfaten und -phosphaten und deren Gemischen, und vorteilhaft aus Ammoniumchlorid (NH_4Cl) oder Diammoniumphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) besteht.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Karbonisieren der Zellulosefasermaterialien in einer Atmosphäre initiiert wird, die Chlorwasserstoff enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Karbonisieren kontinuierlich durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Karbonisieren diskontinuierlich durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zellulosefasermaterialien aus Fäden oder aus Textil-Flächengebilden des Typs Gewebe bzw. Gewirke, Gestricke, Filze, Ungewebte, Unidirektionalgelege oder Unidirektionalfänger bestehen.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zellulosefasermaterialien zum Verstärken von pneumatischen Reifen geeignete Rayone sind.