

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 865 480**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 00606**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : D 04 H 3/14, D 01 D 1/00, 5/08, D 01 F 1/00, 6/00

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.01.04.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 29.07.05 Bulletin 05/30.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIA-  
TES Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : BORDES BERTRAND, DURAND  
ROLAND, HELFT MATTHIEU et VERGELATI CAROLL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE SURFACES NON TISSEES.

⑤⑦ La présente invention concerne un nouveau procédé  
de fabrication de surfaces non tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabri-  
cation de surfaces non tissées par le procédé de filage di-  
rect en fondu de filaments continus disposés sous forme de  
nappe. Ce procédé met en oeuvre une composition à base  
de polymère thermoplastique présentant une conductivité  
volumique supérieure ou égale à  $1.10^{-9}$  S/cm.

FR 2 865 480 - A1



## Procédé de fabrication de surfaces non tissées

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous forme de  
10 nappe.

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui consiste à mettre  
15 en suspension des fibres dans un liquide contenant avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une surface collective pour réaliser une nappe qui est calandree et séchée pour former la surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé  
20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le  
25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La cohésion de cette nappe  
30 peut être obtenue selon différents procédés tels que imprégnation par une résine ou par thermoliation. Dans ce cas, certains filaments sont fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.

Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des  
5 caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil  
10 multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette  
15 solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques  
20 présentant des propriétés conductrices de l'électricité permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par le filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de  
25 filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières présente une conductivité électrique volumétrique supérieure ou égale à  $1 \cdot 10^{-9}$  S/cm, de préférence comprise entre  
30  $5 \cdot 10^{-9}$  S/cm et  $5 \cdot 10^{-8}$  S/cm.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filament dans le dispositif d'étirage pneumatique ou une convergence de groupes de filaments pour former plusieurs fils multifilamentaires qui sont alimentés dans le dispositif d'étirage pneumatique puis disposés sur une surface réceptrice pour former une nappe.

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique électriquement conductrice, les charges électrostatiques générées à la surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement.

Par polymère ou composition conducteur, il faut comprendre des polymères ou compositions qui présentent une structure ou des composants conférant une conductivité électrique plus élevée que celle des polymères ou compositions non modifiées. Toutefois, le niveau de la conductivité reste faible et permet notamment l'évacuation des charges électrostatiques qui peuvent se former lors de la mise en forme de ces polymères ou compositions.

Les polymères thermoplastiques convenables pour l'invention sont avantageusement des polymères thermoplastiques appartenant à la famille des polyamides et polyesters.

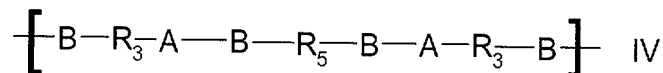
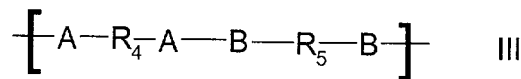
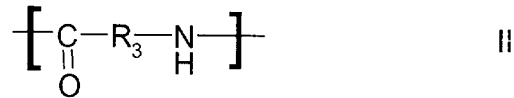
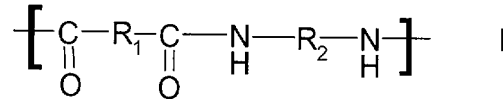
Comme polyesters convenables pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters conducteurs obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

Comme polyamides thermoplastiques convenables pour notamment, le premier mode de réalisation l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines, ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels. Ces monomères présente avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère thermoplastique est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités récurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant d'obtenir une augmentation de la conductivité électrique des polyamides usuels tels que le polyamide 66 ou le polyamide 6.

Ainsi, le polymère thermoplastique du premier mode de réalisation de l'invention est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



5

Dans lesquelles :

10  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbonées aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

$\text{R}_5$  représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement,

15 et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

L'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxyliène diamine ou leurs mélanges.  
20 Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et d'autres diacides ou diamines peuvent être utilisés.

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés.

5

Avantageusement, la concentration pondérale des unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de l'ensemble des unités récurrentes ou de la masse de polymère.

Des polyamides conducteurs répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

Les polyamides thermoplastiques conducteurs peuvent également être obtenus par polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par les monomères diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Dans ce premier mode de réalisation, la composition comprenant comme composant majoritaire ou unique, le polymère thermoplastique conducteur. Bien entendu, les additifs usuels peuvent être présents, comme les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, ou analogues.

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la composition à base de polymère thermoplastique comprend un polymère thermoplastique et un additif permettant d'améliorer la conductivité électrique de la composition. Cet additif comprend dans sa structure au moins une chaîne polyoxyalkylène. Cet additif sera appelé dans la suite du texte additif conducteur pour plus de clarté et de concision.

L'additif conducteur du second mode de réalisation est avantageusement, un composé constitué par au moins :

- Un bloc thermoplastique et
- Au moins un bloc polyoxyalkylène

5 Plus précisément ce composé comprend :

- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :

Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

10

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des

15

extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique

Ce composé conducteur est notamment décrit dans le demande de brevet internationale WO 03/002668.

Ainsi ce composé comprend un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyalkylène.

20

- le bloc de polymère thermoplastique comprend :

- une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

25

et/ou

- une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur

- le ou les blocs de polyoxyalkylène sont reliés à au moins une partie des extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :

30

- au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène

et/ou

➤ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyalkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

5

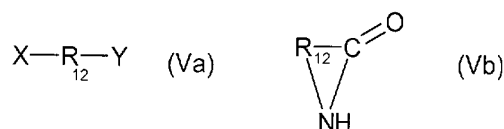
Ce composé a dans un mode de réalisation préféré, une structure de polyamide étoile.

Ce polyamide étoile est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

10

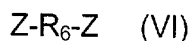
a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique

b) des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes :



15

c) le cas échéant des monomères de formule générale (VI) suivante :



dans lesquelles :

20

➤ Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

➤  $R_{12}$ ,  $R_6$  représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

25

➤ Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

➤ Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

30

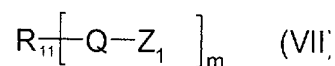
Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les brevets FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

5 Ce polyamide étoile peut également être obtenu par mélange en fondu, par exemple dans un système de mélange à vis sans fin, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

10 De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoile ou H du premier objet de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent  
15 également être choisis parmi les composés représentés par la formule (VII) :



dans laquelle :

- $R_{11}$  est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 20 •  $Q$  est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- $Z_1$  représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- $m$  est un nombre entier compris entre 3 et 8.

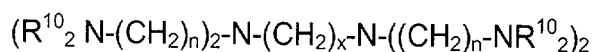
Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical  $R_{11}$  est soit un radical  
25 cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyle, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux  $R_{11}$  convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène  
30 compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyle ou



trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule :



5 dans laquelle

$R^{10}$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^7_2$  où

$R^7$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^8_2$  où

$R^8$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^9_2$  où

$R^9$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NH_2$ ,

10 n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6 bornes incluses, de préférence compris entre 2 et 4 bornes incluses, en particulier égal à 2. Chaque radical  $R^{10}$  peut être choisi indépendamment des

15 autres. Le radical  $R^{10}$  est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NH_2$ .

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci, on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphthyle,

20 anthracényle, biphényle et triphényle, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique,

25 l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les

30 composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiafulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

Selon un mode préférentiel de réalisation, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoilées ou H de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Dans ce second mode de réalisation de l'invention, la composition comprend comme composants essentiels un polymère thermoplastique usuel tel qu'un polyamide, polyester, et un additif conducteur tel que décrit ci-dessus. La concentration pondérale de cet additif dans la composition est avantageusement comprise entre 0,5 et 5% en poids de la composition.

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolyesters.

Comme indiqué précédemment pour le premier mode de réalisation, la composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants.

Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondue à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la nappe est réalisée par tous moyen connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.

En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère à caractère conducteur conforme à l'invention.

5

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère limitatif et au vu de la figure unique qui représente le dispositif pour déterminer la conductivité volumique des fils.

## 10 Exemples 1

### Ex 1a comparatif

La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar absolus est ensuite régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolus et est régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C.

Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un jonc, refroidi et granulé par coupe des joncs.

L'indice de viscosité du polymère A obtenu, déterminé à partir des granules, est de 140 ml/g. Il est déterminé par la mise en œuvre de la méthode normalisée ISO EN 307.

Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume).

5 **Ex 1b**

La fabrication d'un copolyamide conducteur conforme au premier mode de réalisation de l'invention est réalisée en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1a en ajoutant en plus, 3,57 g de poudre d'acide adipique pur au mélange initial de Sel Nylon et 77.59 g d'une solution aqueuse de JEFFAMINE ED 2003 ou XTJ – 502 à 70 % en poids lorsque la

10 température du mélange réactionnel atteint une valeur de 260°C pendant la phase de décompression. Par ailleurs, la durée de la phase de finition est de 45 minutes.

L'indice de viscosité du copolymère obtenu déterminé selon la méthode décrite à l'exemple 1a est de 139 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 77 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant

15 trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère B obtenu contient 2% en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

**Ex 1c**

20 Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 1b en introduisant dans ce cas 8,93 g de poudre d'acide adipique pur et 193,98 g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 2003 XTJ – 502 à 20 % en poids.

L'indice de viscosité du polymère est de 125 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 50 et 85 meq/kg par potentiométrie en milieu

25 solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère C obtenu contient 5 % en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

## Exemples 2

### Ex 2a synthèse de l'additif conducteur

5

La réaction est effectuée dans un autoclave de 7.5 litres. 1116,0 g d'épsilon-caprolactame (9,86 mol), 57,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,27 mol), 1826,4g de JEFFAMINE® M2070 (0,82 mol), 1,9 g d'ULTRANOX® 236 et 3,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont introduits dans le réacteur.

10 L'autoclave est purgé avec de l'azote sec. Le réacteur est maintenu sous un léger balayage d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20°C à 200°C. La température du milieu réactionnel est ensuite portée à 250°C. Cette température est alors maintenue jusqu'à la fin de la réaction. Après 1 heure de palier dans ces conditions, le système est  
15 progressivement mis sous vide pour atteindre une pression de 5 mbar, puis maintenu sous vide pendant une heure supplémentaire. Le polymère est coulé hors du réacteur dans un moule.

L'analyse thermique différentielle montre que le polymère obtenu présente un pic de fusion à 205°C.

20 La caractérisation en chromatographie d'exclusion stérique (éluant : diméthylacétamide/ 0,1% LiBr) permet de déterminer la masse moléculaire en poids  $M_w$  et en nombre  $M_n$  du polymère (masses exprimées par rapport à des étalons polystyrène):

$M_w = 15\,520 \text{ g/mol}$

$M_n = 10\,960 \text{ g/mol}$ .

25 Les dosages de groupements terminaux montrent une teneur en fonctions acide résiduelles de 16,8 méq/kg et en amine de 1,9 méq/kg.

La RMN  $^1\text{H}$  (Bruker 300MHz) d'une solution dans un mélange 1/1 masse d'acide trifluoroacétique deutéré et de chloroforme deutéré montre une teneur résiduelle en caprolactame nulle (non détectable) et un degré de polycondensation moyen du bloc PA6  
30 de 8,4 par branches de l'étoile.

**Ex 2b**

Le mode opératoire décrit à l'exemple 1b est reproduit. Toutefois, l'acide adipique pur en poudre n'est pas introduit. Par ailleurs, en lieu et place de la solution de Jeffamine ED 2003, on introduit dans ce cas 271,2 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids de l'additif

5 conducteur préparé selon l'exemple 2a. Le temps de finition est de 15 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 149 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 39 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

10 La composition D ainsi préparée contient 2% en poids d'additif conducteur.

**Ex 2c**

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 2b en introduisant dans ce cas 678 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'additif conducteur fabriqué

15 selon l'exemple 2a. Le temps de finition est limité de 10 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 152 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 40 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

20 La composition E ainsi préparée contient 5% en poids d'additif conducteur.

**Exemple 3**

Les compositions ou polymères A, B, C, D, E fabriqués aux exemples 1a, 1b, 1c, 2b et 2c sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière à une

25 vitesse de 450 m/min et un débit massique de 430 g/h pour former des filaments de titre 12 dtex et rassemblés pour former des fils comprenant 14 filaments. Les fils sont étirés sur un banc d'étirage selon un rapport d'étirage égal à 3,5 pour conduire respectivement aux fils notés 3a, 3b, 3c, 3d et 3e.

30 La conductivité volumique de ces fils est mesurée suivant le protocole suivant :

La mesure de Conductivité Volumique de fils textiles s'effectue selon la méthode de mesure dite '2 points'. Plusieurs fils sont disposés en parallèle sur une longueur donnée entre des plots conducteurs selon le schéma représenté à la figure 1 annexé.

La mesure est effectuée entre deux plots 1 en acier distants de 20 mm. Le nombre d'aller retour des fils est généralement de 5, soit 10 rangées de fils au total (ce qui correspond exactement à 100 filaments, 1 fil étant constitué de 10 filaments élémentaires). Au préalable, la mesure du diamètre du fil étudié est effectuée à l'aide  
5 d'une binoculaire, sa longueur exacte étant mesurée au pied à coulisse.

Les mesures sont effectuées sur un conductimètre KEITHLEY 617, avec une tension appliquée de 100 Volts, dans des conditions de température de 20°C et d'humidité relative de 50%.

10

La résistance électrique volumique est obtenue en lecture directe sur l'appareille.

La **Résistivité Volumique**  $\rho$  (unité :  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) est déduite de la mesure précédente en appliquant la relation suivante :

15

$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}{4 \cdot e}$$

Où : R = Résistance électrique volumique ( $\Omega$ )

20

d = Diamètre du fil (cm)

n = Nombre total de fils

e = distance entre les plots (cm)

25

Enfin, la **Conductivité Volumique**  $\sigma$  (unité :  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ou  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est exactement l'inverse de la Résistivité Volumique.

30

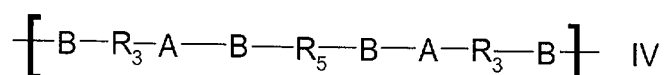
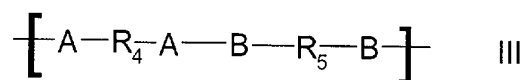
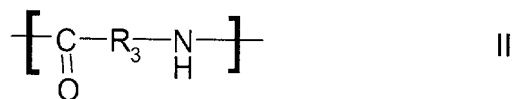
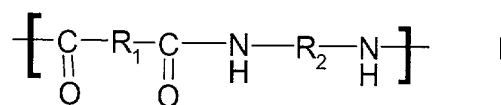
Les valeurs de conductivité volumique trouvées pour ces différents fils sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Composition	FIL	CONDUCTIVITE VOLUMIQUE (S/cm)
A	3a	$0,1 \cdot 10^{-9}$
B	3b	$1,6 \cdot 10^{-9}$
C	3c	$19,5 \cdot 10^{-9}$
D	3d	$1,5 \cdot 10^{-9}$
E	3e	$1,8 \cdot 10^{-9}$

Lorsqu'ils sont filés par un procédé de filage/étirage direct par aspiration pneumatique pour la fabrication de nappes non tissées, les polymères B et E permettent d'obtenir un comportement satisfaisant des filaments par comparaison avec un comportement de répulsion des filaments obtenu par filage du polymère A pendant l'étape de dépose des filaments en nappe sur une surface support, après le dispositif d'étirage pneumatique.

## Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce
- 10 que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières présente une conductivité électrique volumique supérieure ou égale à  $1.10^{-9}$  S/cm.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique de la composition est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant
- 15 aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

- 20  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

$\text{R}_5$  représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement

Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

5

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend un additif conducteur constitué par au moins :
- Un bloc thermoplastique et
  - Au moins un bloc polyoxyalkylène

10

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif conducteur comprend:
- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :
    - Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

15

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

20

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémités réactives du bloc de polymère thermoplastique

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la liaison entre les blocs de polymère thermoplastique sont :

25

- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène

et/ou

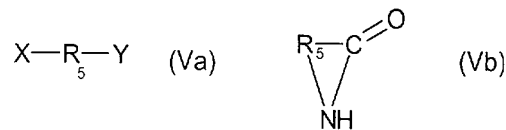
30

- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs

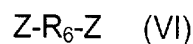
de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes :



- le cas échéant des monomères de formule générale (VI) suivante :



15 dans lesquelles :

Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

20  $R_5$ ,  $R_6$  représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

25 Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

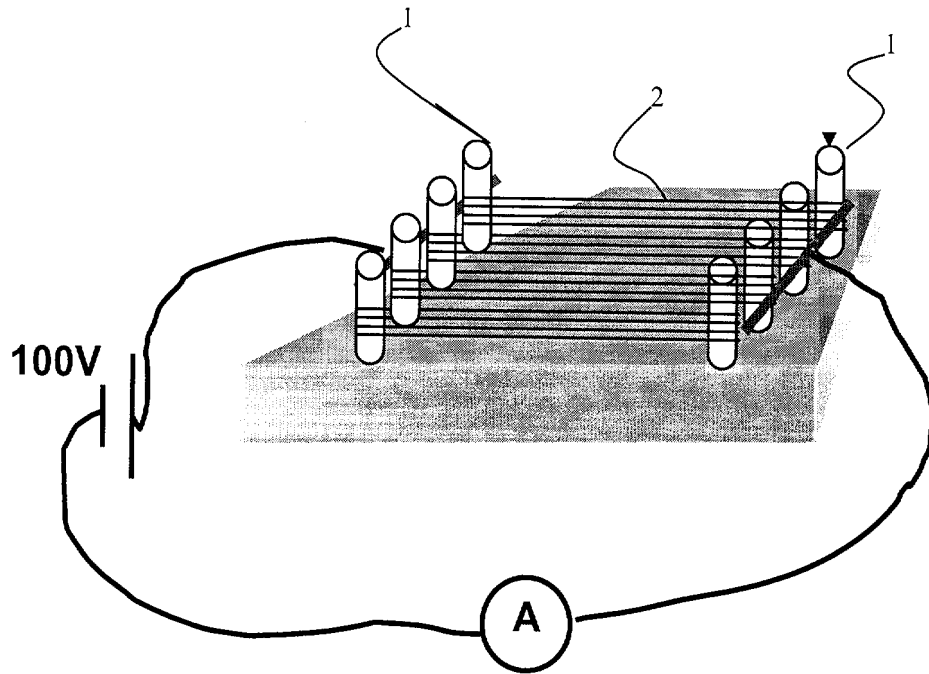
7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3 à 6, caractérisé en ce que la concentration pondérale en additif conducteur dans la composition est comprise entre 0,5 % et 5 % en poids de la composition.

30

8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration pondérale d'unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de polymère conducteur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 8, caractérisé en ce que les unités récurrentes de formule III et IV proviennent de la réaction entre un monomère polyoxyalkylène comprenant deux fonctions terminales réactives avec un monomère diacide ou un lactame.
10. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 8 ou 9, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxyliène diamine.
11. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque .

FIG 1

5





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 647352  
FR 0400606

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 6 525 166 B1 (DI SILVESTRO GIUSEPPE ET AL) 25 février 2003 (2003-02-25) * le document en entier * -----	1,2,4-7	D04H3/14 D01D1/00 D01D5/08 D01F1/00 D01F6/00
D,A	WO 94/23101 A (NYLSTAR S A ; BARTHELEMY PASCAL (FR); COQUARD JEAN (FR); RATTAGGI FRAN) 13 octobre 1994 (1994-10-13) * page 6, ligne 18-20 * * page 14, ligne 5-15 * -----	1	
A	DE 30 15 416 A (HOECHST AG) 5 novembre 1981 (1981-11-05) * le document en entier * -----	1	
A	US 3 586 597 A (OKUHASHI TOMOMI) 22 juin 1971 (1971-06-22) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			D04H H01B C08G D06N D01F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		11 octobre 2004	V Beurden-Hopkins, S
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0400606 FA 647352**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-10-2004

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6525166	B1	25-02-2003	FR 2779730 A1	17-12-1999
			AT 245174 T	15-08-2003
			AU 4368499 A	30-12-1999
			BR 9911832 A	25-09-2001
			CA 2334986 A1	16-12-1999
			DE 69909629 D1	21-08-2003
			DE 69909629 T2	15-04-2004
			DK 1086161 T3	18-08-2003
			EP 1086161 A1	28-03-2001
			JP 3425134 B2	07-07-2003
			JP 2002517580 T	18-06-2002
			PL 344673 A1	19-11-2001
			CN 1305505 T	25-07-2001
			WO 9964496 A1	16-12-1999
			ES 2198918 T3	01-02-2004
-----				
WO 9423101	A	13-10-1994	DE 69408531 D1	19-03-1998
			DE 69408531 T2	30-07-1998
			EP 0692040 A1	17-01-1996
			ES 2112534 T3	01-04-1998
			WO 9423101 A1	13-10-1994
-----				
DE 3015416	A	05-11-1981	DE 3015416 A1	05-11-1981
-----				
US 3586597	A	22-06-1971	JP 49035116 B	19-09-1974
			JP 49035117 B	19-09-1974
			JP 50003440 B	04-02-1975
			BE 724170 A	02-05-1969
			CH 557438 B	31-12-1974
			CH 1729868 B	14-06-1974
			DE 1810060 A1	17-07-1969
			FR 1599850 A	20-07-1970
			GB 1253979 A	17-11-1971
			NL 6816539 A	22-05-1969
			BE 724041 A	02-05-1969
			CH 517474 B	15-01-1972
			CH 1708668 A	30-09-1971
			DE 1809589 A1	16-10-1969
			FR 1599847 A	20-07-1970
			GB 1242686 A	11-08-1971
			NL 6816413 A	20-05-1969
NO 127509 B	02-07-1973			
NO 126383 B	29-01-1973			
US 3582445 A	01-06-1971			
-----				