

POLYMERES THERMOSTABLES à RHONE-POULENC

Les polyamides-imides

Les polymères textiles à haute résistance thermique : Rhodiaceta

Au début des années 60, la société Rhodiaceta et la S.U.C.R.P. continuent de s'intéresser à la recherche de nouveaux polyamides aliphatiques à partir d'acides aminés et de diamines : diacides : 3,7,10,12, 10-12,12-12. Mais, parallèlement elles orientent aussi la recherche vers des structures aromatiques dans l'espoir de mettre au point des polymères à tenue en température élevée. A cette époque, en effet, de nombreuses sociétés investissent dans la recherche de structures macromoléculaires stables aux hautes, voire très hautes, températures.

Dans le milieu industriel du textile synthétique, Du Pont, qui a joué un rôle de pionnier avec les polyamides 66, entend conserver sa position de leader. Trois brevets sont déposés en France, en 1959, par la société américaine. Ils concernent la synthèse de polyamides linéaires entièrement aromatiques, de formule générale :



Les exemples décrits portent essentiellement sur la réaction entre le chlorhydrate de métaphénylène diamine et le chlorure d'isophtaloylène. Le point de fusion du polymétaphénylène isophtalamide est de l'ordre de 375°C. La polycondensation est conduite à basse température, en milieu solvant ou par condensation interfaciale. D'après les revendications ces polymères sont aptes au façonnage sous forme de filaments, fibres textiles et film.

Quelques mois plus tard, fin 1962, Du Pont de Nemours commence à produire, au niveau pilote, une fibre résistant à haute température, sous le nom de HT1, premier type d'une famille de produits textiles conservant ses caractéristiques à des températures voisines de 400°C en régime continu, qui sera développée sous la marque Nomex. La famille Nomex est représentée par des polycondensats de métaphénylène diamine et de chlorure d'isophtaloylène.

Ces travaux ne laissent évidemment pas les gens de Rhodiaceta indifférents. La direction décide de s'intéresser à ces systèmes acryliques, confiant dans la stratégie et dans le choix de Du Pont. Mais le polymère de Du Pont est très solidement et sérieusement breveté : il faut trouver autre chose.

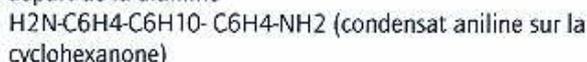
Les recherches vont se dérouler sur deux sites : le laboratoire de Rhodiaceta à Vaise, celui de l'Institut Battelle à Genève.

• A Vaise, restant dans le droit fil des travaux de Du Pont, sont étudiés des systèmes aromatiques basés sur l'association de groupes téréphtaliques et de diamines longues, aliphatiques ou, mieux, aromatiques : métaxylilène diamine, paraxylilène diamine. Pour ces deux dernières, la température de fusion dépasse 300°C. Les systèmes suivants sont retenus :

- poly (diphényl -2,2 propane téréphtalamide (code ST10), au départ de la diamine $H_2N-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-NH_2$ (condensat aniline sur l'acétone)

- poly (diphényl-1,1 cyclohexane téréphtalamide (ST20)
- poly (diphényl-1,1 cyclohexane isophtalamide (ST21)

au départ de la diamine



Une installation pilote, en verre, est montée sur le site textile de Vénissieux. La synthèse est réalisée par la voie chlorure d'acide. Plusieurs centaines de kilogrammes sont fabriqués. Un échantillon est testé par Sud-Aviation pour la confection de nez de fusées : les propriétés du produit sont inférieures à celles du polymère américain.

Parallèlement et indépendamment, à la même époque, la société Rhodiaceta signe avec l'Institut Battelle de Genève un contrat de recherches. L'objectif initial ne concerne pas, a priori, les produits thermostables. On souhaite inventorier la chimie des dérivés de l'acide succinique : anhydride, amide, polyamide (nylon 4) pour trouver un moyen de valoriser l'acide succinique, sous-produit de fabrication de la chaîne nylon. Cette recherche s'avère vaine. Il apparaît judicieux de réorienter le contrat. Des travaux de l'Institut Battelle découleront deux voies de recherches intéressantes :

1- une famille de produits, les polymaléimides. La réaction de l'anhydride maléique et d'une diamine conduit à un bismaléimide. Le bismaléimide possède deux fonctions éthyléniques dont l'ouverture, provoquée soit par un générateur de radicaux libres, soit par chauffage, conduit à la formation d'un polymère réticulé. A Genève, plusieurs diamines sont étudiées. Avec la diamino-4,4'-diphényl éther il se forme une poudre jaune fondant à 180°C et se décomposant à une température supérieure à 400°C. Ce "monomère" peut être coulé dans des moules. La durée de vie en pot est de 10 à 30 minutes suivant le type de radical de la diamine et la présence d'un inhibiteur. Les polymères moulés sont assez fragiles. Ce défaut peut être réduit par addition de silice (20 à 40 %). De toute façon ces polymères réticulés ne peuvent être filés : ils n'intéressent donc pas Rhodiaceta.

2- un procédé de synthèse des polyarylates, à partir de diisocyanates, libre d'exploitation, plus facile à mettre en oeuvre que la condensation par fusion et la polymérisation interfaciale.

La fibre Kermel

L'Institut Battelle travaille également, toujours pour le compte de Rhodiaceta, sur une autre voie, celle des polypyromellimides à partir d'anhydride pyromellique. La synthèse classique, partant d'une amine, n'est pas une opération simple. Elle est brevetée par Du Pont. Les chercheurs du Battelle tentent de l'effectuer en une seule étape en mettant en oeuvre non pas l'amine mais un isocyanate. A Genève, est étudiée ainsi la réaction de l'anhydride pyromellique et du diisocyanato-4,4'-diphényloxyde, en masse ou en solution dans la diméthylacétamide ou le diméthylsulfoxyde. Le collodion

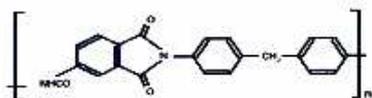
correspondant est filmogène. Les films sont *de très bon aspect*, susceptibles de rivaliser avec le Kapton au point de vue propriétés mécaniques, diélectriques et tenue à la température.

Ces produits ne sont pas retenus par Rhodiaceta. Par contre cet accès aux diamides et diimides par réaction d'un diisocyanate avec un acide ou anhydride, utilisée par les chercheurs du Battelle, est originale : c'est une ouverture technique importante. Elle évite la voie contraignante au chlorure d'acide ou la condensation directe, avec élimination d'eau, à température élevée, source de dégradation et de réactions parasites. Le seul produit secondaire est l'anhydride carbonique dont l'élimination s'effectue spontanément, très facilement⁴.

L'affaire est reprise dans les laboratoires de Vaise. L'objectif est de synthétiser des polymères linéaires aromatiques. Le système retenu est constitué par les trois composants suivants : anhydride trimellique, diisocyanato-diphényl méthane, acide téréphtalique (environ 16%). C'est donc une structure mixte amide/imide. Tous ces composants sont des produits chimiques courants, très accessibles : l'anhydride trimellique est à la carte de la société américaine Amoco et le diisocyanato-diphénylméthane est fabriqué par la société allemande Bayer qui le commercialise pour la fabrication de polyuréthanes. La réaction a lieu à température relativement basse, 150 °C, sans pression, en milieu N-méthylpyrrolidone⁵.

La mise au point, tant pour l'aspect chimique que textile, est effectuée sur le site textile de Vénissieux. Au niveau filage, on expérimente toute la panoplie des techniques familières à la société Rhodiaceta : fil continu à sec et à l'humide, fibre coupée à l'humide. La filature à sec ne pose pas de problème particulier. Pour la filature humide, la maîtrise de la cinétique de coagulation nécessite une légère modification du polymère et l'incorporation d'un motif polaire en l'occurrence l'addition de fonctions sulfonées grâce à l'appoint de 4% d'acide sulfo-5-isophtalique, un produit déjà fabriqué par la société à l'usine de Belle Etoile pour la teinture en basique des fibres polyamide.

Ce nouveau produit textile est dénommé Kermel.



L'étape suivante du développement (1972) se situe dans l'usine de Colmar (sauf pour la filature à sec qui reste maintenue à Vénissieux), où se fabrique déjà la fibre acrylique. La mise au point industrielle de la fibre Kermel va bénéficier de l'expérience du Crylor (filature humide), à l'exception notable de l'étirage dont les conditions doivent être ajustées pour optimiser les caractéristiques thermomécaniques du matériau macromoléculaire. Le lavage de la fibre coagulée se fait à contre-courant par de l'eau qui se charge donc en solvant, et, de ce fait, la coagulation est réalisée par un mélange eau/solvant de composition précise.

Au fil des années sont abandonnées successivement les fabrications de fil continu et la technique à sec. On ne garde que la fibre coupée obtenue par craquage mécanique, à froid, exceptionnellement à chaud pour améliorer certaines caractéristiques de retrait. Le craquage a été remplacé ensuite, plus tard, par la coupe en bourre et le frisage à chaud.

Pour développer au maximum les propriétés mécaniques de la fibre il est indispensable de la soumettre à un étirage dont

l'avantage est aussi de réduire le taux de solvant résiduel. Compte tenu de la température de transition vitreuse élevée de la matière le recours à des procédés particuliers est indispensable. Les progrès technologiques ont permis de mettre au point un procédé par lequel le câble est chauffé par des gaz de combustion, exempts d'oxygène (pour éviter les inflammations flash causées par d'éventuelles traces de solvant et une possible oxydation de la fibre), dans un four spécial (Werner). Ce dispositif permet de chauffer le câble à cœur et de l'étirer.

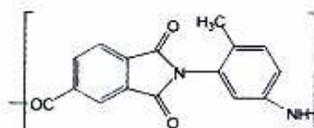
Un progrès très important a été apporté par le remplacement de la N-méthyle pyrrolidone par un autre solvant, la diméthyléthylène urée, un solvant cher mais qui apporte plusieurs avantages : l'accroissement des caractéristiques mécaniques de la fibre de 20% qui égalent voire dépassent celles du Nomex, une teinte plus claire qui rend plus facile une coloration dans la masse⁶.

Propriétés et applications

La caractéristique essentielle de la fibre Kermel est sa tenue thermique exceptionnelle (la Tg du polymère est de 290°C, environ). Sous l'effet de la chaleur, même très élevée, le tissu ne fond pas, ne se rétracte pas, ne se déforme pas : il forme un véritable écran thermique. La fibre peut résister quelques secondes à 1000°C.

Les secteurs d'emplois des fibres de Kermel sont pour l'essentiel techniques ; la coloration intrinsèque beige brunâtre ne peut être masquée mais seulement atténuée. Il faut inventer la teinture dans la masse.

Les tissus en Kermel sont donc réservés à des vêtements techniques destinés notamment aux militaires (conducteurs de tanks) : c'est chronologiquement le premier domaine d'application. Ensuite ont été développées les qualités destinées aux vêtements pour pompiers, résistants à la chaleur et aux flammes où les qualités de protection priment sur l'aspect esthétique. Pour ces vêtements de protection, la fibre Kermel est souvent mélangée avec d'autres fibres : viscose FR (non feu), laine, aramides haute ténacité (filé de para-aramide gainé de Kermel). A cette gamme s'est ajouté plus tard le Kermel Tech conçu pour les applications industrielles (filtration de gaz chauds). Le Kermel Tech est obtenu par condensation de toluène diisocyanate et d'anhydride trimellique. Le Kermel Tech a pu être mis au point grâce à l'emploi de la diméthyléthylène urée. C'est une fibre amorphe.



Le Kermel MIX est un mélange de fibres polyimide-amide Kermel Tech et fibres méta-aramides Kermel.

La fibre Kermel a été mise au point et développée par Rhône-Poulenc Textile. En juillet 1992, est fondée la société Kermel entre Rhône-Poulenc (Rhône-Poulenc Aramide) et la société américaine Amoco Fabrics and Fibers Company. Rhône-Poulenc rachète les parts de cette dernière en 1996. En 2002 la société est reprise par son personnel dans le cadre d'une L.B.O. sous l'égide d'Argos Soditic, société européenne de capital investissement.

Production

La capacité de production de l'usine de Colmar est de l'ordre de 1500 tonnes/an en 2005.

Les polyamide-imides à la S.U.C.R.P.

Vernis

Rhodiaceta recherche uniquement des polymères pour textile, Rhône-Poulenc, elle, est intéressée par les polyamide-imides de sa filiale pour d'autres applications : les vernis et les pellicules, deux domaines où la société est présente avec, entre autres, ses acétals vinyliques, les copolymères à base de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle (verniss), les acétates de cellulose (pellicules et vernis), les résines phénoliques. Il faut ajouter, en plus, ses liens avec la société La Cellophane. Pour ce qui concerne les vernis, Rhône-Poulenc dispose, à Chalampé, d'un laboratoire dédié.

A ce laboratoire de Chalampé sont confiés des échantillons de polyamide-imides (P.A.I.) provenant de l'Institut Battelle : les résultats sont encourageants.

Rhône-Poulenc prend donc maintenant des recherches à son compte. Il est décidé d'étudier deux voies de synthèse de polyamide-imide :

- la voie Battelle, réaction d'un diisocyanate avec l'acide trimellique. La réaction s'effectue aisément en milieu solvant (N méthylpyrrolidone) à 200°C.
- la voie chlorure d'acide : réaction du chlorure d'acide trimellique et de la diamine.

Sur la base de critères d'application : souplesse, température de ramollissement, résistance à l'abrasion, rigidité diélectrique, la première voie conduit à des produits de meilleures qualités. Et parmi les différents diisocyanates étudiés, le diisocyanatodiphényl méthane apparaît le plus satisfaisant.

Ces vernis sont commercialisés sous le nom de Rhodetal :

- Rhodetal 310,311 : vernis d'émaillage ; température de thermoplasticité 390/400 °C
- Rhodetal 101 : vernis de classe H (perte de la moitié des caractéristiques au bout de 20.000 heures à 210°C) pour imprégnation de bobinage.

Le Rhodetal est une solution de polyamide-imide dans la N.Methyl Pyrrolidone. Il est utilisé :

- comme résine d'imprégnation et vernis de protection anticorrosion pour les applications nécessitant une haute tenue thermique,
- comme liant pour les peintures décoratives, anti-adhérentes et autolubrifiantes.

Ses principales qualités sont : excellente filmogénéité, dureté de surface, résistance à l'abrasion, excellente adhérence sur tous supports métalliques, résistance aux solvants, carburants, etc. au-delà de 200°C, exceptionnelle rigidité diélectrique, souplesse remarquable du film.

La résine est fabriquée à Saint Fons. La condensation est effectuée en milieu N-méthylpyrrolidone. Mais fréquemment, après réaction, le milieu est dilué avec d'autres solvants pour en faciliter la mise en œuvre et les modalités de séchage. La production atteint probablement plusieurs centaines de tonnes annuelles. Mais elle ne résiste pas à la concurrence : la production est abandonnée.

Après l'arrêt de la fabrication à l'usine de Saint-Fons, certaines qualités de Rhodetal ont été reprises par le Groupe Polymère pour l'Electronique (G.P.E.) dans l'ancienne usine

de La Cellophane de Saint-Maurice de Beynost (Ain). Sous l'appellation Nolimid, ces produits étaient proposés pour le marché de la microélectronique :

- couche d'isolation ou de passivation, déposées par spin-coating, en remplacement des dépôts de silice ou de nitrure par sputtering
- couches de protection aux particules α pour les mémoires.
- colles conductrices à l'argent pour le report des puces de circuits intégrés et hybrides sur les substrats
- isolation des composants de puissance.

Ces produits doivent être exempts d'impuretés ioniques susceptibles de migrer sous l'influence d'un champ électrique. Ils sont vendus en solution, en faible quantité mais fort chers.

L'activité a été vendue en 1987 à B.C.E.M. (Business Center Electronic Materials), branche de Ciba Geigy qui a ainsi pu faire disparaître des produits concurrents à ses résines époxydes.

Pellicules

C'est le couple anhydride trimellique / diisocyanato-4 4' diphényl éther qui est retenu. Deux brevets sont déposés en 1969 sous les numéros 2.053.458, 2.058.462, mais il semble bien que le produit soit dans le domaine public. L'originalité est moins dans la composition chimique du polymère que dans la technique de la fabrication du film. La difficulté est de contourner le brevet Du Pont sur le Kapton (BF1472.898).

Le collodion de polymère contenant les additifs est coulé sur un ruban. La pellicule est soumise à un double étirage bidirectionnel, un premier étirage longitudinal par deux rouleaux entraînés à des vitesses différentes, transversal dans un four chauffé par rayonnement infra-rouge, puis un second, longitudinal et transversal dans un four chauffé par rayonnement infra-rouge.

La pellicule est fabriquée à titre expérimental dans l'usine Rhône-Poulenc Film de Saint-Maurice de Beynost sous le nom de Pellicule 700. Mais il n'y a pas de suite commerciale.

Les polyimides à la S.U.C.R.P.®

L'intérêt présenté par les polymères résistants aux hautes températures (tenue supérieure à 250°C en régime continu) se manifeste concrètement, mais très modestement, à la S.U.C.R.P., au début des années 60. On note, à cette époque, quelques travaux de recherches, à Saint-Fons ; sur les polyphényls par synthèse magnésienne, les polysulfures aromatiques, des condensats à base de durène. Aucune de ces voies ne s'impose.

Par ailleurs on apprend que la Direction des Recherches Militaires (D.R.M.E.) porte un intérêt aux matériaux à haute tenue thermique pour les fabrications de nez de fusées, de radome ; elle finance l'Institut Français du Pétrole dans le cadre d'un contrat de recherches sur les polymères thermostables (juillet 1962). Cet institut ne dispose pas de facilités industrielles permettant de déboucher sur une production significative.

C'est à cette époque (1962) que Rhodiaceta décide d'effectuer des recherches sur les fibres pour contretyper les aramides sur lesquelles travaille Du Pont. De son côté, Rhône-Poulenc, entreprend des essais d'orientation sur différents systèmes chimiques dans son centre de recherches de Saint-Fons :

polytéréphtalimides, polypyroméllides (à partir d'anhydride pyromellitique et de NN' bis (amido-4' benzoyl) diamino -4,4' diphénylméthane), polybenzimidazoles, polyméthylquinazolone. On s'inspire des brevets déposés par les chimistes allemands et américains. De ces essais, aucune voie originale intéressante ne se dessine. Parallèlement, il est décidé d'accumuler les informations auprès de sociétés travaillant dans des secteurs industriels engagés dans des recherches de pointes, susceptibles, a priori, d'être intéressées par des polymères exigeants des performances thermomécaniques supérieures à celles des polymères techniques connus à ce jour. On visite les établissements Bertin, Alstom, Sud-Aviation, les Usines Electriques de Delle, Le Fil Isolé Moderne. L'enquête est complétée dans un second temps par des entretiens avec les responsables de la D.R.M.E., le Services des Poudres, la SNECMA. Il en est conclu que :

- 1- au niveau produits, il est clair que les polymères les plus performants, actuellement, au niveau tenue thermique (résines époxydes, résines phénoliques, silicones) ne supportent pas des températures de 200°/250°C en usage continu. Quant aux nouveaux polymères :

"les polybenzimidazole seraient surtout utilisables dans les stratifiés/colles domaine qui recueille le maximum de souffrages, mais le tonnage serait faible

les polypyroméllimides et les polyquinazolones seraient en concurrence entre eux pour les isolants électriques souples".

- 2- au niveau applications : *"les domaines qui semblent les plus intéressants, représentant le plus gros tonnage, seraient les résines d'imprégnation et d'agglomération. Les vernis seraient limités, d'après Delle, à un petit domaine en raison du prix et de la faible tenue à l'abrasion. Delle s'intéresse par contre aux polyesters imides".*

Les conclusions sur ces visites sont assez différentes selon les applications envisagées : stratifié, colle, moulage, agglomérant (freins, industrie électrique), imprégnation sans solvant. Mais, d'une façon générale, on juge qu'il faut :

- une résine sans solvant,
- à mettre en œuvre dans les mêmes conditions que les résines phénoliques,
- à un prix raisonnable."

Une mission aux Etats-Unis, quelques mois plus tard, confirme ces conclusions.

A la fin de l'année 1965, Rhodiaceta et la S.U.C.R.P. décident de créer un groupe de travail commun *"Recherches et applications des thermostables"* en vue de *"coordonner les travaux effectués dans les divers services du groupe et de concentrer les efforts sur les produits ayant le plus de chance d'aboutir rapidement, tant du point de vue recherches que mise en œuvre et marché"*. Il ne s'agit pas d'une décision ex-nihilo. Depuis plusieurs années, les responsables des recherches des deux sociétés se réunissent périodiquement pour échanger leur point de vue sur de nouvelles recherches, voire faire le point sur l'état de ces recherches. La création de ce groupe de travail est la reconnaissance d'une préoccupation commune pour trouver des structures thermostables. Il ne semble pas que cette organisation perdure longtemps. Mais, quoique temporaire, elle va jouer un rôle important en mettant à la disposition de la S.U.C.R.P. les travaux de l'Institut Battelle initiés et financés par Rhodiaceta.

En janvier 1966, quelles structures thermostables retiennent l'attention de ces deux sociétés ?

- au niveau de Rhodiaceta : ce sont essentiellement celles dérivées des travaux de l'Institut Battelle (voir chapitre précédent) :

- les polyimides par réaction de diisocyanate sur l'anhydride pyromellitique ou trimellique. Il s'agit de molécules linéaires ou réticulées. Avec les pyroméllimides, les films présentent des propriétés encourageantes, voisines, mais inférieures à celles du Kapton. Avec les polytriméllimides, des essais en application vernis conduisent, comme cela vient d'être vérifié par le laboratoire d'application de Chalampé spécialisé dans les vernis, à des résultats comparables à ceux obtenus avec les résines de la société Amoco

- les bismaléimides (voir ci-dessous).

- au niveau de Rhône-Poulenc.

- les polytriméllimides par réaction du chlorure (ou dichlorure) d'acide de l'anhydride trimellique sur le diamino-4-4' diphénylméthane, pour les applications vernis

- les pyroméllimides par condensation de l'anhydride pyromellitique avec le bis (amino-4' phényl amido-4 phényl méthane pour applications film type Kapton

- les dérivés azo et azoxy à partir des dianhydrides de l'acide azobenzène tétracarboxylique

- les recherches sur les benzimidazoles sont abandonnées : elles sont sous la dépendance des brevets américains de Marvel et Telecomputing.

Quelques mois après la constitution de ce Groupement de Recherche sur les Thermostables, une mission Rhône-Poulenc visite les Etats-Unis (mai 1966) : les fabricants de matières premières, de résines (Union Carbide, Général Electric, Dow Chemicals, Westinghouse), des utilisateurs (Schenectady, Carborundum), des organismes universitaires. On en rapporte les conclusions suivantes :

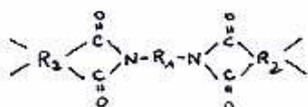
"la position de Du Pont de Nemours est prépondérante avec ses polypyroméllimides, les polybenzimidazoles sont encore au stade développement : on leur reproche une mauvaise tenue à l'oxydation".

Le marché américain est demandeur.

Les dérivés des bismaléimides

Comme on l'a écrit précédemment, Rhodiaceta avait décidé de confier à l'Institut Battelle de Genève une recherche sur les polyamides thermostables. Après les premiers avatars, l'objectif est affiné : les chercheurs suisses s'orientent vers des structures hétérocycliques issues de l'anhydride maléique, en visant toujours les polymères thermostables.

Le premier brevet sur les bismaléimides est déposé en Suisse, le 13 novembre 1964 (14.838-64) aux noms de Joerg Sambeth et Friedrich Grundschober, et en France, le 12 novembre 1965, sous le numéro 1.455.514 (il est complété ensuite par deux brevets d'addition) au nom de Rhodiaceta. Sous le titre *"Polymères tridimensionnels et leur procédé de préparation"* est revendiqué un procédé de fabrication de nouveaux polyimides tridimensionnels sous forme de poudres ou d'objets conformés, notamment par moulage, le dit procédé consistant à chauffer à une température comprise entre 80°C et 400°C le NN' bis imide d'un acide carboxylique non saturé de forme générale "



où R1 est un radical divalent saturé, R2 un radical divalent contenant une double liaison carbone-carbone.

Le N N' bis imide est préparé par couplage de deux moles d'anhydride maléique et d'une mole d'une diamine aromatique. Dans une première phase, on fait réagir l'anhydride avec une diamine. Dans un premier temps, il se forme l'acide maléamique qui, par condensation avec élimination d'eau, se cyclise en donnant le bis maléimide. Ce bis maléimide est un produit soluble. Par chauffage avec ou sans générateur de radicaux libres, la double liaison s'ouvre, le produit se polymérise en formant un polyimide tridimensionnel, insoluble et infusible. Le brevet revendique également la conformation du produit par moulage et polymérisation, entre 80 et 400°C.

L'application textile étant exclue, le sujet de recherches est repris par la S.U.C.R.P. qui engage un premier travail pour évaluer les possibilités d'emploi dans le domaine de l'imprégnation de stratifiés. Les échantillons provenant de Genève sont des bismaléimides de pp' diamino diphényl'éther (l'Institut Battelle a également étudié deux autres diamines aromatiques : métaphénylène diamine, diaminodiphénylméthane, sans modifier ses conclusions).

Les résultats de cette recherche sommaire sont positifs :

- stabilité thermique supérieure à celle des résines époxyde
- permanence des propriétés électriques à 200-250°C, en régime continu.
- maintien des propriétés mécaniques jusqu'à 240°C

Pour intéressantes que soient ces propriétés, les possibilités d'application sont limitées, la matière polymérisée est trop réticulée ; les produits coulés conduisent à des moulages fragiles. Le programme de recherches Rhodiaceta-Battelle prévoyait, à l'origine, d'étudier également la modification des bismaléimides par addition nucléophile de diamine aromatique primaire (hexaméthylène diamine). On espérait, en incorporant des chaînes paraffiniques, introduire dans la molécule des éléments de flexibilité et former un réseau plus lâche, moins rigide, donc une matière moins cassante. On sait en effet, d'après la littérature que la fonction amine peut réagir avec la double liaison maléique et s'y fixer. Cette réaction entre donc en compétition avec l'ouverture radicalaire de la double liaison : elle ne l'exclut pas. Malheureusement les produits obtenus dans ces conditions, avec l'hexaméthylène diamine se révélèrent quand même cassants quoique filmogènes.

Abandonné par Rhodiaceta qui demande aux chercheurs du Battelle de réorienter leurs recherches vers des polymères thermoplastiques, le thème est repris par la S.U.C.R.P. avec, bien évidemment, des objectifs différents. Dans un premier temps, il est décidé de procéder à une étude systématique de la transformation thermique des bismaléimides préparés à partir de différentes diamines aromatiques (4-4' diaminodiphénylméthane, 3-3' diaminodiphénylméthane, 4-4' diamino diphényloxyde) et moulés à l'état pur ou mélangés avec des charges. Les conclusions sont les suivantes : les bismaléimides préparés au laboratoire conduisent à des réseaux tridimensionnels de forte rigidité. Ils peuvent être moulés par compression ou coulés. La résistance chimique est excellente, mais

les objets se craquellent systématiquement après un séjour de 150 heures à 250°C. L'étude n'a donc pas progressé : le bismaléimide ne présente pas d'intérêt pratique.

Dans un second temps, les chercheurs s'intéressent aux produits de la réaction du bismaléimide dérivé du 4-4' diamino diphénylméthane, avec cette même diamine. Cette dernière, on l'a écrit précédemment, peut se fixer sur la double liaison maléique par la fonction amine par une réaction nucléophile et concurrencer ainsi la réaction d'ouverture radicalaire. Si le rapport moléculaire correspond à la stœchiométrie, la résine présente une dégradation rapide de ses propriétés mécaniques et ne peut donc être utilisée comme produit thermostable. "Par contre, lorsque l'on met en œuvre des quantités de diamine aromatique et de bismaléimides différentes de la stœchiométrie, en opérant soit en solution, soit à l'état fondu, à température élevée, on réalise simultanément deux types de réactions :

- une réaction d'addition de la diamine sur la double liaison,
- une réaction d'ouverture de la double liaison et polymérisation de celle-ci par voie radicalaire, conduisant à une structure réticulée parfaitement contrôlée et de thermostabilité inattendue."

En jouant sur le rapport bismaléimide/diamine et sur les conditions opératoires, on peut donc obtenir un polymère réticulé dont les propriétés sont remarquables. Le rapport bismaléimide/diamine apparaît critique : l'optimum des propriétés correspond au rapport molaire de 2,5. Le contrôle de ces deux réactions permet de maîtriser le degré d'avancement du processus chimique et de proposer au transformateur une gamme de produits adaptés soit au moulage, par compression pour la fabrication de pièces massives, soit à l'imprégnation pour la confection de produits stratifiés, à partir de prépolymères de degré d'avancement déterminé.

Kérimid (Résine) et Kinel (Compounds)

Les produits précédents sont revendiqués dans le brevet français 1.555.564 déposé par la S.U.C.R.P., aux noms de chercheurs de la S.U.C.R.P. et de Rhodiaceta, le 13 juillet 1967 : "Nouvelles résines thermostables dérivées de bisimides d'acides carboxyliques non saturés". Il décrit le mode de préparation du produit d'addition de la diamine et du bis maléimide, à partir de solutions ou par mélange des poudres et chauffage. Le prépolymère obtenu peut être utilisé en solution, en suspension, par coulée à chaud ou encore sous forme de poudre. Le durcissement est assuré par chauffage jusqu'à 350°C. Son brevet d'addition du 19 décembre 1968 décrit l'emploi d'additifs permettant de contrôler le déroulement de la réaction : acide fort associé à un initiateur de polymérisation radicalaire pour moulage à cadence élevée, inhibiteur de radicaux libres associé à un acide fort pour le moulage par coulée.

Procédé de fabrication.

Pratiquement, très vite, le 4-4'-diamino diphénylméthane a été retenu tant pour la synthèse du bismaléimide que pour celle du produit d'addition aminé, pour des raisons économiques.

1- Synthèse du bismaléimide (code M3)

Les premières préparations se sont appuyées sur les travaux publiés dans la littérature en 1944.

• Réaction de l'anhydride maléique et du diaminodiphénylméthane en milieu diméthylformamide, à 100°C, conduisant à l'acide bismaléamique,

• Cyclodéshydratation de ce dernier en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium.

Des améliorations sont apportées vers 1970 :

- le diméthylformamide est remplacé par l'acétone. L'acide bismaléamique précipite au fur et à mesure de sa formation. La réaction est très rapide
- les rendements ont été améliorés en remplaçant l'acétate de soude par l'acétate de nickel.

2- Préparation du prépolymère (code M33). C'est le produit d'addition du bismaléimide et du diaminodiphénylméthane dans le rapport molaire M3/diamine de 2,5. Plusieurs techniques ont été expérimentées et pratiquées successivement pour cette phase de condensation :

- réaction dans un solvant, diméthylformamide ou N-méthylpyrrolidone, vers 100°C, sous azote. La solution est coulée dans l'eau. Le produit solide est filtré et lavé
- chauffage du mélange des deux constituants, en poudre, en couche mince, dans une étuve. Ce procédé a été rendu continu, par la suite, en opérant dans un four tunnel. L'avantage de cette technique est la possibilité de fabriquer différents types de résines en jouant sur le temps de séjour dans le four et la faculté d'incorporation d'additifs divers : catalyseurs (acide maléique, azoisobutyronitrile), agents anti-adhérents (anhydride trimellique), retardateur de gélification (terphényle).

Production industrielle

En 1970, le M3 est fabriqué à l'usine de Saint-Fons, au niveau pilote. La 4' phénylène diamine est achetée à la B.A.S.F. qui le commercialise sous le nom de durcisseur B 250, pour les résines époxydes. Les résines M33 sont produites à l'Atelier d'Applications de Vénissieux (AAV). La capacité de production, "en plateaux", est alors de 2 tonnes/mois. La procédure industrielle est la suivante :

- mélange des composants (M3 et diamine) dans un appareil Henschel de 50 litres, à petite puis grande vitesse
- dépôt du mélange sur plateau par une trémie
- les plateaux recouverts d'une feuille d'aluminium sont chauffés à 185°C, dans un four tunnel, durant 18 à 20 minutes, selon le degré d'avancement désiré
- la résine est concassée puis broyée dans un broyeur Alpine.

L'état d'avancement permet de jouer sur les propriétés du prépolymère notamment sa solubilité (imprégnation des toiles pour stratifiés), son point de fusion (résines pour moulage). Plus tard, l'Atelier d'Application de Vénissieux étudie et met au point un nouveau procédé d'élaboration du prépolymère en boudineuse, en continu, qui s'imposera par la suite.

En 1972, on envisage de porter l'installation pilote à 100-200 tonnes/an et prévoit 300-400 tonnes en 1973. Les objectifs sont excessivement ambitieux : 20 ans plus tard la production ne dépasse pas, semble-t-il, quelques centaines de tonnes par an.

Produits commerciaux

Rhône-Poulenc commercialise les polyaminomaléimides sous deux présentations.

Kerimid. C'est la résine pure (M33). Elle est utilisée soit directement par le transformateur pour la préparation de com-

pounds selon ses propres formulations (Kerimid série 1000, soit pour la préparation de toiles préimprégnées (Kerimid 601). Les qualités diffèrent par les taux d'avancement de la réaction.

Pour la fabrication des préimprégnés, la résine est dissoute dans la N-méthylpyrrolidone, à température ambiante, à la concentration de 45/50% environ. Le tissu de renfort (tissus de verre) est trempé dans cette solution, essoré, séché pour éliminer la majeure partie du solvant. Les conditions de séchage (temps, température) sont choisies de façon que la résine, chimiquement réactive, évolue peu. Il doit rester cependant suffisamment de solvant (15 à 20%) pour faciliter le moulage ultérieur. Le reste est éliminé soigneusement lors de la mise en forme finale. (Rhône-Poulenc se limite à la production de poudre mais dans le cadre de ses essais d'assistance à la clientèle réalisés à l'atelier pilote de Vénissieux le tissu imprégné est séché dans une tour verticale de 2,6 mètres de hauteur, où il circule à la vitesse de 10 à 50 mètres/heure. Il s'agit là d'une première étape. Le prepreg obtenu est emballé dans des sacs en polyéthylène dans lesquels il peut être conservé quelques semaines. Ensuite plusieurs techniques peuvent être appliquées pour la mise en forme définitive : elles se résument à des traitements thermiques suivis, in fine, par un post traitement à 250°C.

Kinel. Ce sont des poudres à mouler formulées par Rhône-Poulenc à partir de la résine M33. Ces mélanges sont destinés à différents types d'application :

- des pièces de structure. La résine est renforcée par de la fibre de verre de 3 ou 6 mm, aux taux de 20 à 65 %, associée, dans certains cas, à des billes de verre (taux de 20%, rapport fibre/bille de verre 1/1). Ces formulations sont justiciables de transformation par transfert, injection, compression.
- des pièces de frottement. La charge est constituée par du graphite associé éventuellement à des fibres aramides, du sulfure de molybdène, du téflon toujours associé à du sulfure de molybdène et éventuellement, en plus des fibres aramides. Selon la composition du compound le moulage est effectué par injection, compression, extrusion.

Les Kinels sont classés en série 3000 pour moulage par transfert, série 4000 pour moulage par injection, 5000 pour moulage par compression, 6000 pour moulage par extrusion.

Propriétés

Les polymères dérivés des résines M33 sont des matières infusibles et insolubles. Leur mise en œuvre est justiciable des techniques de transformation couramment appliquées aux phénoplastes et aux résines époxydes (coulée, compression, compression transfert). La condensation et la polymérisation se font sans élimination de petites molécules, ce qui présente un grand intérêt en évitant la formation de défauts nuisant à l'homogénéité donc aux propriétés mécaniques du matériau fini. De plus, la réaction étant peu exothermique, les polybismaléimides autorisent la fabrication de stratifiés épais de plusieurs centimètres.

- les bismaléimides (M33) sont d'excellents liants. Les résines correspondants aux degrés d'avancement les plus faibles sont solubles dans le diméthylformamide ; elles acceptent des taux de charges élevés pouvant atteindre 70 à 90%
- les propriétés mécaniques sont conservées à 250°C, en régime continu. Elles acceptent des pointes thermiques

transitoires plus élevées. La température de transition vitreuse se situe selon les compositions aux environs de 240°C

- la résilience est faible, mais elle est augmentée par l'addition de fibres de verre
- les propriétés électriques sont bonnes
- la résistance chimique est excellente ainsi que la tenue aux radiations ionisantes
- les compounds sont classés ininflammables ou à l'épreuve du feu
- le coefficient de dilatation linéaire est proche de celui des métaux.

Applications

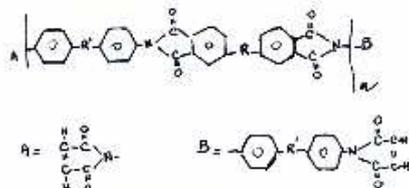
- liant pour préimprégnés, à base de divers substrats : fibres de verre, amiante, fibres de carbone, mica, fibres aramides par imprégnation, avec et sans solvant, pour la fabrication de structures composites. (Structure pour l'aéronautique et l'aérospatiale, radomes, pièces de réacteurs, nids d'abeilles, éléments de cellules d'avions, éléments de fusées)
- liant pour tissus de verre destinés à la fabrication d'éléments de circuits imprimés multicouches
- pièces massives, chargées.

Brevets

On a déjà cité le brevet de base. Sur le tableau ci-joint est rapportée la liste des brevets déposés avant 1971 (Battelle-Rhodiaceta, Rhodiaceta, S.U.C.R.P.). Le portefeuille a été complété par la suite par de nombreux autres dépôts couvrant :

- les formulations particulières
- des résines voisines : polyphthalimide, azophthalimide etc.
- les associations d'aminomaléimides et d'autres résines, en particulier les résines époxydes.

Plusieurs n'ont pas donné lieu à un développement industriel. Parmi eux il faut citer les macrobisimides



dont les polymères correspondants présentent une remarquable stabilité thermique, supérieure à celle des dérivés du M33, voisine de celle des Vespels de Du Pont de Nemours.

Les chercheurs qui ont été à l'origine de cette réussite scientifique, ont été honorés, en 1990, en recevant la médaille Fauler décernée par la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.

Contrat

Dès 1966, la société américaine General Electric s'intéresse aux travaux de Rhodiaceta (visite en octobre 1966). D'autres visites suivent en 1967, 1968. Un contrat de fourniture est signé le 22 décembre 1968.

Le fonds de commerce et le procédé sont vendus à la société CIBA vers 1991. En reprenant les polyimides, CIBA pouvait maîtriser un petit produit concurrent (en tonnage) aux résines époxydes qui mettait en évidence les caractéristiques très moyennes de ses résines. CIBA a cédé ultérieurement l'activité Kinel à la société suisse Neopreg A.G., qui est maintenant spécialiste des compounds à longues fibres à base d'époxyde et de polyimides (commercialisés, pour ces derniers, sous le nom de marque Kinel).

Sources documentaires :

Archives de la Société Rhône-Poulenc

¹ FR 1.199.458 Du Pont de Nemours 27 février 1958, Procédé pour la préparation de polymères de point de fusion élevé ; FR 1.199.460 Du Pont de Nemours 27 février 1958, Procédé de préparation de polyimides (priorités américaines du 28 mars 1957)

² FR 1.199.459 Du Pont de Nemours 27 février 1958, Structure en polyamides et leurs procédés de préparation (priorité américaine du 28 mars 1957)

³ FR 1.455.514 Rhodiaceta 12 novembre 1965. Déposé en Suisse par Joerg Sambeth et Friedrich Grunschöber

⁴ FR 1.485.931, Rhodiaceta, 30 juin 1966. Déposé en Suisse par Joerg Sambeth ; FR 1.498.015, Rhodiaceta, 28 octobre 1966. Déposé en Suisse par Joerg Sambeth; FR. 1.578.154, Rhodiaceta, 22 mai 1968.

⁵ FR 1.600.067, Rhodiaceta, 30 décembre 1968 ; FR.2.027.541, Rhodiaceta, 17 novembre 1969.

⁶ FR 2 685 354 , RP Fibres 25 juin 1993 ; FR 2 694 012 SNC Kermel 28 janvier 1994

⁷ Dans un premier temps les circuits imprimés classiques se développant en XY sont réalisés par gravure d'un "copper clad" (pré-imprégnés tissus de verre/résine+feuilles de cuivre de 35µ de part et d'autre, pressés à chaud). Un empilement de ces doubles circuits (recto-verso) avec des prepregs intercalaires, sont à nouveau, dans un 2^e temps, pressés à chaud, pour constituer une multicouche de circuits imprimés (4 à 16 couches de circuits ou davantage). Les interconnexions de ces divers circuits sont réalisées dans la direction Z, par des trous métallisés (parois des trous métallisés par une méthode additive). Les composants actifs, semi-conducteurs, sont soudés sur les faces externes de la multicouche. C'est cette technologie qui a permis la miniaturisation des équipements électroniques (combinée avec la densification des semi-conducteurs). Les caractéristiques principales de la résine Kermid mises en valeur dans cette application sont la Tg élevée et le faible coefficient de dilatation, qui permet le process et surtout la "soudure à la vague" sans rupture de la métallisation dans la direction Z (un seul trou détérioré et tout le multicouche est perdu)

⁸ MM. Michel Bargain, Maurice Balme

⁹ www.kermel.com

¹⁰ www.kermel.com

¹¹ Archives de la Société Rhône-Poulenc. Centre de Recherches de Saint-Fons

¹² Mallet troisième conférence européenne des Plastiques Paris 2 juin 1970

¹³ Notices techniques commerciales

Cet historique a pu être rédigé grâce aux témoignages et à la participation de MM. Balme, Bargain, Buisson, Cassat, Laurent, Richard (usine de Colmar)

Nous tenons à remercier M. Michel, ingénieur ENSCP, spécialiste des polymères à la direction scientifique de Rhône-Poulenc. Son article sur les thermostables, d'un haut niveau scientifique comblera, sans aucun doute, tous les passionnés de ces produits révolutionnaires. Ne dit-on pas que nous sommes entrés dans l'ère des polymères ?