

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 608 248 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**30.07.1997 Patentblatt 1997/31**

(21) Anmeldenummer: **92918372.1**

(22) Anmeldetag: **27.08.1992**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **D01F 6/12**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE92/00712**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 93/05213 (18.03.1993 Gazette 1993/08)**

(54) **FASERMATERIAL AUS PTFE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

PTFE FIBRE MATERIAL AND PROCESS FOR MAKING IT

MATIERE FIBREUSE EN PTFE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE FR GB NL**

(30) Priorität: **12.09.1991 DE 4130356**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.08.1994 Patentblatt 1994/31**

(73) Patentinhaber:  
• **Heraeus Elektrochemie GmbH**  
**D-63450 Hanau (DE)**  
• **MAGDEBURGER ENERGIE- UND**  
**UMWELTTECHNIK GMBH**  
**D-39104 Magdeburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **KLATT, Bruno**  
**D-4440 Wolfen (DE)**  
• **HORX, Manfred**  
**D-4440 Wolfen (DE)**  
• **KÖLLING, Hartmut**  
**D-4500 Dessau (DE)**  
• **BERNDT, Karlheinz**  
**D-4400 Bitterfeld (DE)**

- **KRUGER, Gerhard**  
**D-3034 Magdeburg (DE)**
- **KÜNNE, Hans-Joachim**  
**D-3034 Magdeburg (DE)**
- **MÖRL, Lothar**  
**D-3080 Magdeburg (DE)**
- **BACKHAUSS, Lothar**  
**D-3010 Magdeburg (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**  
**Heraeus Holding GmbH,**  
**Stabsstelle Schutzrechte,**  
**Heraeusstrasse 12-14**  
**63450 Hanau (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
• **EP-A- 0 418 155**  
• **WO-A-86/01841**  
• **GB-A- 1 355 373**  
• **US-A- 5 009 971**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

**EP 0 608 248 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Fasermaterial aus PTFE, das durch eine neue Struktur vielfältige Anwendungsmöglichkeiten besitzt, beispielsweise für die Herstellung von Diaphragmen für die Chloralkalielektrolyse sowie für Filterschichten unterschiedlicher technischer Verwendungszwecke. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses neuen Fasermaterials. PTFE-Fasern sind bekannt als monofile Fasern, die sich zur Herstellung von Stapelfasern unterschiedlicher Länge und Durchmesser, Garnen und Geweben, eignen.

Der Nachteil dieser PTFE-Fasern besteht darin, daß es mit ihnen allein nicht gelingt, Filterschichten oder Diaphragmen durch Aufsaugen aus einer geeigneten Dispersion herzustellen. Sie sind für diesen Verwendungszweck zu starr und haben ein zu starkes Rückfederungsverhalten.

Eine andere PTFE-Faser wird hergestellt durch Mahlen von PTFE, Natriumchlorid und anorganischen Zuschlagstoffen, wie z. B.  $ZrO_2$  und  $TiO_2$ , bei erhöhten Temperaturen in einer Kugelmühle (DD-PS 244 365).

Die nach diesem sehr umständlichen und aufwendigen Verfahren hergestellten PTFE-Fasern sind prinzipiell zur Gewinnung von Filterschichten und Diaphragmen geeignet. Es muß jedoch festgestellt werden, daß die aus diesen Fasern hergestellten Diaphragmen hinter den Leistungen asbesthaltiger Diaphragmen, speziell in der Chloralkalielektrolyse, zurückbleiben. Man kann vermuten, daß diese Tatsache durch die im Gegensatz zum Asbest monofile Struktur dieser PTFE-Fasern bewirkt wird. Das Ziel der Erfindung ist ein Fasermaterial aus PTFE, das eine große Anwendungsbreite besitzt und wirtschaftlich herstellbar ist.

Erfindungsgemäß erhält man eine neue Struktur von PTFE-Fasern, die es ermöglichen, diese neuen Fasern für Diaphragmen bei der Chloralkalielektrolyse bzw. als Filterschichten zu verwenden. Sie bestehen aus Faserbündeln und diese aus einzelnen Mikrofibrillen, die derart zusammengesetzt sind, daß sich zwischen den Mikrofibrillen unregelmäßig geformte Zwischenräume befinden. Diese neuen Strukturen von PTFE-Fasern, denen gegebenenfalls auch hydrophilierende Zusätze beigemischt werden, können nach einem wirtschaftlichen Verfahren hergestellt werden. Erfindungsgemäß wird in einem mit Inertkörpern beschickten Wirbelschichtapparat, der ein Verhältnis der Querschnittsflächen von Austragskammer zu Wirbelkammer im Bereich von 2:1 bis 5:1 und eine Neigung der Wandung der Erweiterungskammer zwischen Austragskammer und Wirbelkammer im Bereich von 20 bis 40° gegenüber der Senkrechten aufweist, wobei die Höhe des Wirbelschichtapparates oberhalb seines Anströmbodens das 5 bis 20fache der Querschnittsabmessung der Wirbelkammer (2) beträgt und der Anströmboden eine freie Querschnittsfläche im Bereich von 5 bis 25% aufweist, eine PTFE-Dispersion, bestehend aus einer Salz-

lösung mit PTFE-Partikeln und gegebenenfalls hydrophilierenden Zusätzen, im heißen Gas/Dampf-Strom bei Temperaturen zwischen 140 °C und 210 °C behandelt. Die PTFE-Dispersion enthält eine Salzlösung, die vorzugsweise aus NaCl besteht und deren Konzentration zwischen 100 g/l und der Sättigungsgrenze liegt. Das Verhältnis von PTFE (als Feststoff gerechnet) zu Natriumchlorid (ebenfalls als Feststoff gerechnet) kann zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegen. Bereits ohne Zusatz besonderer Hydrophilierungsmittel hat das erfindungsgemäße Fasermaterial im Unterschied zu anderen PTFE-Fasern eine gewisse Hydrophilie.

Es kann jedoch für bestimmte Einsatzfälle zweckmäßig sein, das Fasermaterial durch geeignete Zuschlagstoffe weiter zu hydrophilieren. Diese Zuschlagstoffe können aus der Gruppe der seit langem für diesen Zweck bekannten anorganischen Stoffe (wie z. B. Zirkoniumdioxid, Titaniumdioxid, Siliziumdioxid, Kaolin, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumcarbonat usw.) kommen.

In diesen Fällen sollte das Mischungsverhältnis zwischen PTFE (als Feststoff gerechnet) und dem Zuschlagstoff zwischen 20 : 1 und 1 : 5 liegen.

Eine andere Möglichkeit, die hydrophilen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Fasermaterials zu beeinflussen, bietet die Anwendung des Prinzips der polymeridentischen Modifizierung.

Dabei wird der wäßrigen PTFE-Dispersion ein Anteil eines PTFE-Pulvers zugesetzt, das durch Bestrahlung im Elektronenstrahlbeschleuniger oder in einer  $\gamma$ -Strahlenquelle mit einer Dosisleistung von 2 000 bis 10 000 KGy ggf. in Gegenwart von Ammonium- oder Alkalisulfiten, -disulfiten, -hydrogensulfiten -carbonaten, -hydrogencarbonaten oder Bisulfitaddukten von Carbonylverbindungen oder eines Gemisches dieser Substanzen hochfunktionalisiert wurde. Diese polymeridentische Modifizierung hat die Vorteile, daß

- keine Probleme bezüglich der chemischen Beständigkeit bei dem erfindungsgemäßen Fasermaterial auftreten,
- die mechanischen Eigenschaften besser sind als beim Zusatz der anorganischen Hydrophilierungsmittel.

Das Mischungsverhältnis des PTFE (als Feststoff gerechnet) mit dem hochfunktionalisierten PTFE kann zwischen 100 : 1 und 3 : 1 liegen. Die einzustellenden Parameter im Wirbelschichtapparat betreffen dessen Gestaltung und Ausrüstung, dargestellt in FIG 1 sowie die in ihm ablaufenden Prozesse.

Bei der Gestaltung des Wirbelschichtapparates 1 sind einzuhalten:

- Die Querschnittsfläche der Austragskammer 3 muß 2 bis 5 mal größer als die Querschnittsfläche der Wirbelkammer 2 sein.
- Gegenüber der Senkrechten ist die Wandung der

- Erweiterungskammer 5 um 20 ° bis 40 ° geneigt.
- Die Höhe des Wirbelschichtapparates 1 oberhalb des Anströmbodens 4 beträgt das 5fache bis 20fache der Querschnittsabmessung der Wirbelkammer 2.
- Der Anströmboden hat eine freie Querschnittsfläche von 5 bis 25 %

Für die Ausrüstung des Wirbelschichtapparates 1 mit Inertkörpern 6 gelten vorzugsweise folgende Bedingungen:

- Das spezifische Gewicht der Inertkörper 6 muß größer als 2 g/cm<sup>3</sup> sein und darf 10 g/cm<sup>3</sup> nicht überschreiten.
- Der Durchmesser der Inertkörper liegt zwischen 1 und 10 mm.
- Bezogen auf die Querschnittsfläche des Anströmbodens 4 müssen sich in der Wirbelkammer 2 150 kg/m<sup>2</sup> bis 500 kg/m<sup>2</sup> Inertkörper 6 befinden.

Charakteristisch für die im Wirbelschichtapparat 1 ablaufenden Prozesse sind folgende Parameter:

- Die Temperatur des in die Wirbelkammer 2 eintretenden Gas/Dampf-Stromes ist zwischen 270 ° und 340 °C zu wählen.
- In der Wirbelkammer 2 beträgt der spezifische Gas/Dampf-Strom 2 kg/m<sup>2</sup> . s bis 9 kg/m<sup>2</sup> . s.
- Bezogen auf einen m<sup>2</sup> der Querschnittsfläche der Wirbelkammer 2 werden stündlich 250 kg bis 1 500 kg der zur Faserbildung erforderlichen Dispersion eingebracht.
- In der Wirbelschicht ist eine Temperatur zwischen 140 und 210 °C einzustellen.

Entgegen aller bisherigen Erfahrungen, nach der das getrocknete Gut im Wirbelschichtapparat in Form von Pulver, Granulaten, Agglomeraten oder anderer kompakter Körper anfällt, bilden sich bei der Verwendung von PTFE völlig überraschend faserige Formen unterschiedlicher Länge. Diese faserigen Formen bestehen durchgängig aus Faserbündeln, die ihrerseits aus Mikrofasern zusammengesetzt sind. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind sowohl die Rezeptur der oben beschriebenen Mischung als auch die einzustellenden Parameter im Wirbelschichtapparat von großer Bedeutung.

Überraschend und nicht vorhersehbar war auch die Tatsache, daß mit Hilfe konzentrierter Salzlösung die erfindungsgemäßen Faserstrukturen des PTFE-Materials in einem Wirbelschichtapparat entstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, technologisch elegant und wirtschaftlich das erfindungsgemäße Fasermaterial auch in größeren Mengen herzustellen.

Es hat weiter den Vorteil, daß innerhalb der Grenzen bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Verfahrens-

parameter die mittlere Faserlänge eingestellt werden kann. Die unterschiedliche Länge der Fasern gestattet es, die Eigenschaften der aus diesem Fasermaterial hergestellten Filterschichten und Diaphragmen zu steuern. So kann über das Masseverhältnis lang- zu kurzfasriger Anteile insbesondere die Durchlässigkeit der Filter und Diaphragmen sowie deren mittlerer effektiver Porendurchmesser und die Porengrößenverteilung beeinflusst werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele in ihren typischen Ausführungen beschrieben, ohne daß sie hierdurch begrenzt wird.

#### Beispiel 1

Der Wirbelschichtapparat 1 mit zylindrischer Wirbelkammer 2 von 150 mm Durchmesser und die in ihm ablaufenden Prozesse werden durch folgende Parameter charakterisiert:

- Die Querschnittsfläche der Austragskammer 3 beträgt 0,47 m<sup>2</sup>
- Gegenüber der Senkrechten ist die Wandung der Erweiterungskammer 5 um 30 ° geneigt.
- Oberhalb des Anströmbodens 4 ist der Wirbelschichtapparat 2 m hoch.
- Der Anströmboden besitzt eine spezifische freie Querschnittsfläche von 10 %.
- Verwendet werden 5 kg Inertkörper (283 kg/m<sup>2</sup>) mit 3 mm Durchmesser und 7,8 g/cm<sup>3</sup> spezifischem Gewicht.
- In die Wirbelkammer treten 283 kg/h eines Gas/Dampfstromes (Luft) mit 290 °C ein, der die Inertkörper in den Wirbelzustand versetzt.
- In die Wirbelschicht werden 12 kg/h (679 kg/m<sup>2</sup> . h) einer wäßrigen PTFE-Dispersion, in der 0,6 kg PTFE-Teilchen (Teilchengröße < 1 µm), 3,8 kg Natriumchlorid und 0,72 kg Zirkoniumdioxid enthalten sind, eingebracht.
- In der Wirbelschicht stellt sich eine Temperatur von 160 °C ein.
- Aus der Wirbelschicht werden stündlich ca. 5 kg PTFE-faserhaltiges Material ausgezogen.

Wie eine rasterelektronenmikroskopische Analyse zeigt, besteht dieses PTFE-Fasermaterial aus Faserbündeln, die ihrerseits aus Mikrofasern mit unregelmäßig geformten Zwischenräumen gebildet werden.

#### Beispiel 2

Wie Beispiel 1, aber 7. Anstrich verändert:

- In die Wirbelschicht werden 12 kg/h (679 kg/m<sup>2</sup> . h) einer wäßrigen PTFE-Dispersion, in der 1,2 kg PTFE-Teilchen (Teilchengröße < 1 µm) 3,8 kg Natriumchlorid und 0,1 kg hochfunktionalisiertes PTFE enthalten sind, eingebracht.

## Beispiel 3

Wie Beispiel 1, aber 7. Anstrich verändert:

- In die Wirbelschicht werden 12 kg/h (679 kg/m<sup>2</sup> · h) einer wäßrigen PTFE-Dispersion, in der 1,3 kg PTFE-Teilchen (Teilchengröße < 1 µm) und 3,8 kg Natriumchlorid enthalten sind, eingebracht.

Bezugszeichen zu FIGUR 1

- 1 - Wirbelschichtapparat
- 2 - Wirbelkammer
- 3 - Austragskammer
- 4 - Anströmboden
- 5 - Erweiterungskammer
- 6 - Inertkörper
- 7 - eintretender Dampf
- 8 - PTFE-Dispersion
- 9 - austretender Gas/Dampf-Strom

**Patentansprüche**

1. Fasermaterial aus PTFE und gegebenenfalls hydrophilierenden Zusätzen, gekennzeichnet dadurch, daß es aus Faserbündeln besteht und diese wiederum aus einzelnen Mikrofibrillen derart zusammengesetzt sind, daß sich zwischen den Mikrofibrillen unregelmäßig geformte Zwischenräume befinden.

2. Verfahren zur Herstellung des Fasermaterials aus PTFE und gegebenenfalls hydrophilierenden Zusätzen, gekennzeichnet dadurch, daß in einem mit Inertkörpern beschickten Wirbelschichtapparat, der ein Verhältnis der Querschnittsflächen von Austragskammer zu Wirbelkammer im Bereich von 2:1 bis 5:1 und

eine Neigung der Wandung der Erweiterungskammer zwischen Austragskammer und Wirbelkammer im Bereich von 20 bis 40° gegenüber der Senkrechten aufweist, wobei die Höhe des Wirbelschichtapparates oberhalb seines Anströmbodens das 5 bis 20fache der Querschnittsabmessung der Wirbelkammer (2) beträgt und der Anströmboden eine freie Querschnittsfläche im Bereich von 5 bis 25% aufweist, eine PTFE-Dispersion, bestehend aus einer Salzlösung mit PTFE-Partikeln und gegebenenfalls hydrophilierenden Zusätzen, im heißen Gas/Dampf-Strom bei Temperaturen zwischen 140° C und 210°C behandelt wird.

3. Verfahren zur Herstellung des Fasermaterials nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß die

Salzlösung vorzugsweise aus NaCl besteht, deren Konzentration zwischen 100 g/l und der Sättigungsgrenze liegt.

4. Verfahren zur Herstellung des Fasermaterials nach Ansprüchen 2 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Masseverhältnis PTFE:NaCl zwischen 1:1 und 1:10 liegt.

5. Verfahren zur Herstellung des Fasermaterials nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß als hydrophilierende Zusätze vorzugsweise

- anorganische Stoffe, wie z.B. Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, Kaolin, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, oder

- hochfunktionalisiertes PTFE aus PTFE-Pulver oder PTFE-Abfallmaterialien, die durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung einer γ-Strahlenquelle oder eines Elektronenbeschleunigers bei gleichzeitiger Vermischung mit Ammonium- oder Alkalisulfiten, -disulfiten, -hydrogencarbonaten oder Bisulfidaddukten von Carbonylverbindungen bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 10000 kGy hergestellt wurde, enthalten sind.

6. Verfahren zur Herstellung des Fasermaterials nach Ansprüchen 2 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Masseverhältnis von

- PTFE zum anorganischen hydrophilierenden Zusatz zwischen 20:1 und 1:5 und von
- PTFE zu hochfunktionalisiertem PTFE zwischen 100:1 und 3:1 liegt.

7. Verfahren zur Herstellung des Fasermaterials nach Ansprüchen 2 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß ein Wirbelschichtapparat, bei dem

- die Querschnittsfläche der Austragskammer (3) 2 bis 5mal größer als die Querschnittsfläche der Wirbelkammer (2) ist,
- gegenüber der Senkrechten die Wandung der Erweiterungskammer (5) um 20° bis 40° geneigt ist,
- die Höhe des Wirbelschichtapparates (1) oberhalb seines Anströmbodens (4) das 5fache bis 20fache der Querschnittsabmessung der Wirbelkammer (2) beträgt,
- der Anströmboden (4) eine freie Querschnittsfläche im Bereich von 5 bis 25% aufweist, wobei
- der Durchmesser der Inertkörper (6) im Bereich zwischen 1 mm und 10 mm und
- das spezifische Gewicht der Inertkörper (6) im Bereich zwischen 2 und 10 g/cm<sup>3</sup> liegt, beauf-

schlagt wird mit einer PTFE-Dispersion und gegebenenfalls hydrophilisierenden Zusätzen, wobei

- die Temperatur des in die Wirbelkammer eintretenden Dampf/Gas-Stromes 270 bis 340° C, 5
- der spezifische Durchsatz zwischen 2 kg/m<sup>2</sup> · s bis 9 kg/m<sup>2</sup> · s, 10
- der spezifische Mengeneintrag der PTFE-Dispersion pro m<sup>2</sup> Querschnittsfläche der Wirbelkammer zwischen 250 kg/h und 1500 kg/h
- und die Wirbelschichttemperatur zwischen 140° und 210° C beträgt.

## Claims

1. Fibre material of PTFE and if necessary hydrophilising additives, characterised in that it consists of fibre bundles and these in turn are composed of individual micro-fibrils, such that between the micro-fibrils irregularly formed intermediate spaces are situated. 20
2. Method for the production of the fibre material of PTFE and if necessary hydrophilising additives, characterised in that in a fluidized bed apparatus charged with inert bodies, which apparatus has a ratio of the cross-sectional areas of discharge chamber to turbulence chamber of 2:1 to 5:1 and has an inclination of the wall of the expansion chamber between the discharge chamber and turbulence chamber in the range from 20 to 40° with respect to the vertical, in which the height of the fluidized bed apparatus above its approach flow base amounts to 5 to 20 times the cross-sectional dimension of the turbulence chamber (2) and the approach flow base has a free cross-sectional area in the range of 5 to 25%, a PTFE dispersion, consisting of a saline solution with PTFE particles and if necessary hydrophilising additives, is treated in the hot gas/vapour flow at temperatures between 140°C and 210°C. 40
3. Method for the production of the fibre material according to Claim 2, characterised in that the saline solution preferably consists of NaCl the concentration of which lies between 100g/l and the saturation point. 45
4. Method for the production of the fibre material according to Claims 2 and 3, characterised in that the mass ratio of PTFE:NaCl lies between 1:1 and 1:10. 50
5. Method for the production of the fibre material according to Claim 2, characterised in that it contains as hydrophilising additives, preferably 55
  - inorganic substances such as, for example, zirconium dioxide, titanium dioxide, silicon diox-

ide, kaolin, aluminium oxide, magnesium oxide, calcium carbonate, or

- highly functionalised PTFE of PTFE powder or PTFE waste materials, produced by irradiation with high-energy radiation of a  $\gamma$ -ray source or of an electron accelerator with simultaneous mixing with ammonium- or alkali sulphites, -disulphites, -hydrogen carbonates or bisulphite adducts of carbonyl compounds up to an absorbed dose of 2000 to 10000 kGy.
6. Method for the production of the fibre material according to Claims 2 and 5, characterised in that the mass ratio of 15

- PTFE to the inorganic hydrophilising additive lies between 20:1 and 1:5 and of
- PTFE to highly functionalised PTFE lies between 100:1 and 3:1.

7. Method for the production of the fibre material according to Claims 2 to 6, characterised in that a fluidized bed apparatus, in which 25

- the cross-sectional area of the discharge chamber (3) is 2 to 5 times greater than the cross-sectional area of the turbulence chamber (2),
- the wall of the expansion chamber (5) is inclined by 20° to 40° with respect to the vertical, 30
- the height of the fluidized bed apparatus (1) above the approach flow base (4) amounts to 5 to 20 times the cross-sectional dimension of the turbulence chamber (2),
- the approach flow base (4) has a free cross-sectional area in the range from 5 to 25%, 35

in which

- the diameter of the inert bodies (6) lies in the range between 1mm and 10mm and
- the specific gravity of the inert bodies (6) lies in the range between 2 and 10g/cm<sup>3</sup>, 40

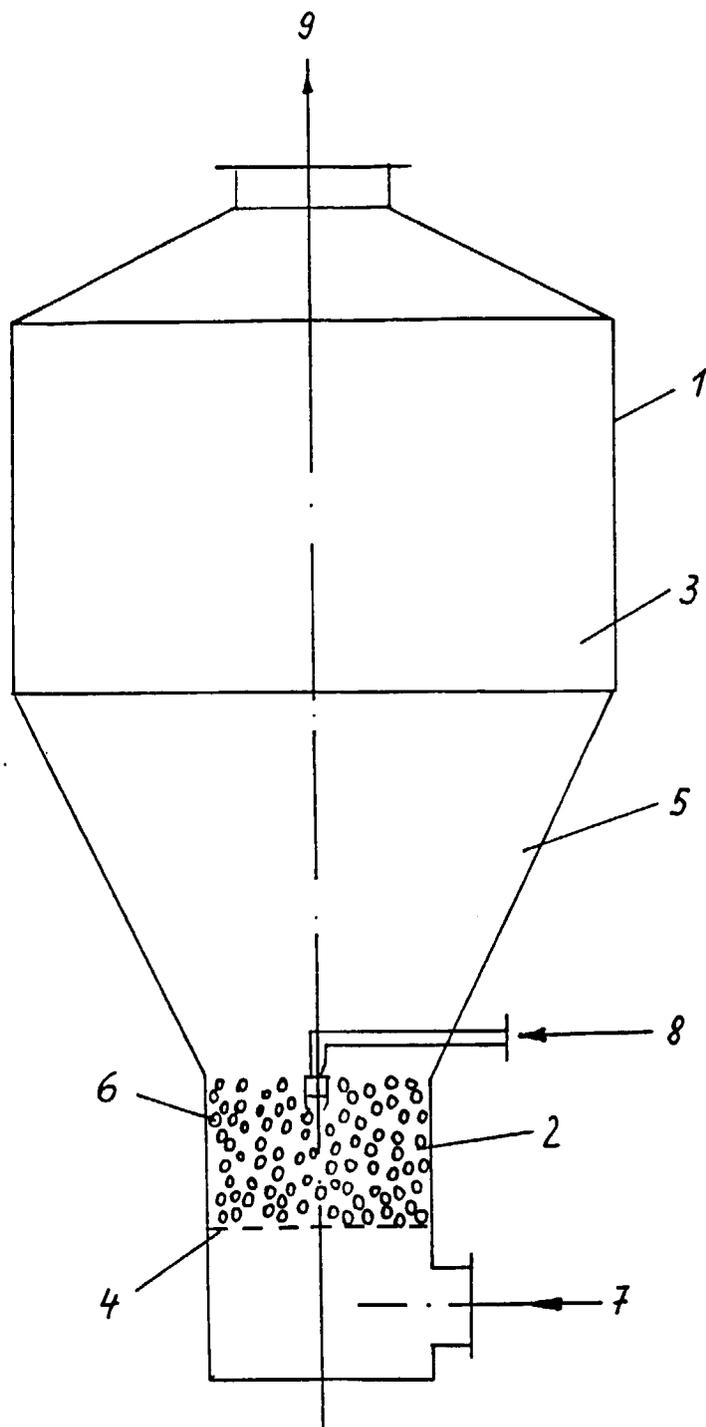
is acted upon by a PTFE dispersion and if necessary hydrophilising additives, in which 45

- the temperature of the vapour/gas flow entering the turbulence chamber amounts to 270 to 340°, 50
- the specific throughput amounts to between 2 kg/m<sup>2</sup>·s, and 9 kg/m<sup>2</sup>·s,
- the specific quantity input of the PTFE dispersion per m<sup>2</sup> cross-sectional area of the turbulence chamber amounts to between 250 kg/h and 1500 kg/h 55

- and the fluidized bed temperature amounts to between 140° and 210°C.

## Revendications

1. Matériau fibreux constitué par du PTFE et éventuellement par des additifs conférant un caractère hydrophile, caractérisé en ce qu'il consiste en faisceaux de fibres et en ce que ceux-ci sont constitués à leur tour par des microfibrilles individuelles de telle manière qu'il existe entre les microfibrilles des interstices formés de manière irrégulière. 5
  2. Procédé de fabrication du matériau fibreux constitué par du PTFE et éventuellement par des additifs conférant un caractère hydrophile, caractérisé en ce qu'une dispersion de PTFE consistant en une solution de sel avec des particules de PTFE et éventuellement des additifs conférant un caractère hydrophile est traitée dans un courant gaz/vapeur chaud à des températures comprises entre 140°C et 210°C dans un appareil à couche fluidisée chargé de corps inertes, qui présente un rapport des aires de la section de la chambre d'extraction et de la chambre de fluidisation dans le domaine de 2:1 à 5:1 et une inclinaison de la paroi de la chambre d'extension entre la chambre d'extraction et la chambre de fluidisation dans le domaine de 20 à 40° par rapport à la verticale, la hauteur de l'appareil à couche fluidisée au-dessus de son fond de soufflage étant égale à 5 à 20 fois la dimension transversale de la chambre de fluidisation (2) et le fond de soufflage présentant une aire de la section libre dans le domaine de 5 à 25%. 10 15 20 25 30 35
  3. Procédé de fabrication du matériau fibreux selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution de sel consiste de préférence en NaCl dont la concentration est située entre 100 g/l et la limite de saturation. 40
  4. Procédé de fabrication du matériau fibreux selon les revendications 2 et 3, caractérisé en ce que le rapport massique PTFE:NaCl est situé entre 1:1 et 1:10. 45
  5. Procédé de fabrication du matériau fibreux selon la revendication 2, caractérisé en ce que les additifs conférant un caractère hydrophile contenus sont de préférence des substances inorganiques telles que le dioxyde de zirconium, le dioxyde de titane, le dioxyde de silicium, le kaolin, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de magnésium, le carbonate de calcium, par exemple, ou du PTFE hautement fonctionnalisé consistant en une poudre de PTFE ou en des matériaux de déchets de PTFE qui ont été préparés par irradiation avec un rayonnement riche en éner- 50 55
- gie d'une source de rayonnement gamma ou d'un accélérateur d'électrons et mélange simultané avec des sulfites, disulfites, hydrogénocarbonates d'ammonium ou alcalins ou des produits d'addition de bisulfites et de composés carbonyles jusqu'à une dose absorbée de 2000 à 10000 kGy.
6. Procédé de fabrication du matériau fibreux selon les revendications 2 et 5, caractérisé en ce que le rapport massique :
    - du PTFE à l'additif inorganique conférant un caractère hydrophile est situé entre 20:1 et 1:5 et
    - du PTFE au PTFE hautement fonctionnalisé est situé entre 100:1 et 3:1.
  7. Procédé de fabrication du matériau fibreux selon les revendications 2 à 6, caractérisé en ce qu'un appareil à couche fluidisée dans lequel :
    - l'aire de la section de la chambre d'extraction (3) est supérieure de 2 à 5 fois à l'aire de la section de la chambre de fluidisation (2),
    - la paroi de la chambre d'extension (5) est inclinée de 20 à 40° par rapport à la verticale,
    - la hauteur de l'appareil à couche fluidisée (1) au-dessus de son fond de soufflage (4) est supérieure de 5 à 20 fois à la dimension transversale de la chambre de fluidisation (2),
    - le fond de soufflage (4) présente une aire de la section libre dans le domaine de 5 à 25%,
      - et dans lequel :
    - le diamètre des corps inertes (6) est situé dans le domaine de 1 mm à 10 mm et
    - la masse spécifique des corps inertes (6) est située dans le domaine de 2 à 10 g/cm<sup>3</sup>,
      - est chargé avec une dispersion de PTFE et éventuellement des additifs conférant un caractère hydrophile,
      - la température du courant vapeur/gaz pénétrant dans la chambre de fluidisation étant de 270 à 340°C,
      - le débit spécifique étant compris entre 2 kg/m<sup>2</sup>.s et 9 kg/m<sup>2</sup>.s,
      - l'introduction massique spécifique de la dispersion de PTFE par m<sup>2</sup> d'aire de la section de la chambre de fluidisation étant comprise entre 250 kg/h et 1500 kg/h et
      - la température de la couche fluidisée étant comprise entre 140 et 210°C.



Figur 1