



12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt : **91420380.7**

51 Int. Cl.<sup>5</sup> : **D01F 6/10**

22 Date de dépôt : **24.10.91**

30 Priorité : **31.10.90 FR 9013756**

43 Date de publication de la demande :  
**03.06.92 Bulletin 92/23**

84 Etats contractants désignés :  
**BE CH DE ES GB IT LI NL**

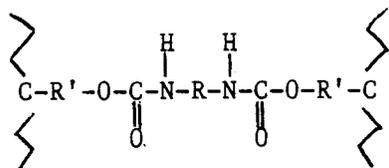
71 Demandeur : **SOCIETE ANONYME DITE**  
**RHOVYL**  
**42, rue d'Enghien**  
**F-75010 Paris (FR)**

72 Inventeur : **Commereuc, Sophie**  
**11, rue du 8 Mai**  
**F-69110 Sainte-Foy Les Lyon (FR)**  
Inventeur : **Michel, Alain**  
**65, rue Henri Gorjus**  
**F-69004 Lyon (FR)**

74 Mandataire : **Esson, Jean-Pierre et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Direction des**  
**Brevets Centre de Recherches des Carrières,**  
**B.P. 62**  
**F-69192 Saint-Fons Cedex France (FR)**

54 **Fils à base de polychlorure de vinyle réticulé par des diisocyanates et leur procédé d'obtention.**

57 La présente demande concerne des fils à base de PVC réticulé et leur procédé d'obtention. Filaments, fibres, fils à base de PVC réticulé comportent des ponts de réticulation de formule I :



dans laquelle R est un reste aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, R' un reste aliphatique ou cycloaliphatique comportant au moins une liaison CO et/ou CN permettant de le relier à la chaîne polymère tel que un reste d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle (alkyle = éthyle, propyle, butyle) ou un reste aminoalkyle [alkyle = di(éthyle), di(propyle), di(butyle)] ou R' est nul, ils possèdent un taux d'insolubles compris entre 28 et 100 % et un taux de retrait dans l'huile à 115°C pendant 30 mn selon la norme ASTM D 210262 T  $\leq$  8 %.

Ils sont obtenus par filage à sec d'une solution conformable de PVC hydroxylé contenant 0,035 à 0,1 mole OH pour 100 g de polymère et 7 à 20 % par rapport à la masse de polymère d'un produit de réaction diisocyanate-oxime, dans un mélange solvant acétone/sulfure de carbone, étirage des filaments à un taux de 3 à 6 x puis traitement thermique à température comprise entre 120 et 145°C pendant 2 à 10 mn, sous contrainte, pour éliminer l'oxime et réticuler les chaînes polymères, puis rétraction dans un métier fluide aqueux à température d'au moins 98°C.

Les fils obtenus ont une tenue thermique très améliorée par rapport aux fils de PVC ordinaire.

La présente invention concerne des fils à base de polychlorure de vinyle réticulé par des groupements diisocyanates et leur procédé d'obtention.

Les fibres à base de polychlorure de vinyle sont appréciées dans le domaine textile en raison de certaines propriétés particulières : ininflammabilité, résistance à la lumière, inertie chimique et pouvoir d'isolation thermique, électrique et acoustique. Malheureusement, le polychlorure de vinyle ordinaire préparé selon le procédé le plus couramment utilisé (à des températures comprises dans l'intervalle de 0 à 80°C) parce que le moins onéreux est un polymère à prédominance atactique substantiellement non cristallisable possédant une température de transition vitreuse (Tg) de l'ordre 80-85°C ; les fils et fibres obtenus à partir de ce polymère possèdent, avant rétraction, des qualités mécaniques suffisantes pour leur transformation textile, (ténacités de 1,60 à 2,20 cN/dtex - allongement 25-35 % - module 4-5 kN/mm<sup>2</sup>) mais les articles terminés possèdent un taux de retrait trop élevé (pouvant aller jusqu'à 60 %). Si on leur fait subir un traitement de rétraction, ces fils et fibres possèdent alors des qualités mécaniques insuffisantes pour certaines applications textiles (ténacité 0,98-1,32 cN/dtex - allongement 100-130 % - module 1,20 kN/mm<sup>2</sup> à 1,8 kN/mm<sup>2</sup>).

Dans le but d'améliorer les propriétés des fibres à base de polychlorure de vinyle, il a été mis au point de nouveaux polymères à partir de chlorure de vinyle par une technique basée sur une polymérisation effectuée à des températures inférieures à 0°C et descendant jusqu'à - 60°C ou même plus bas, en présence de catalyseurs convenables, efficaces à ces basses températures.

Ces nouveaux polymères de structure plus syndiotactique possèdent une température de transition vitreuse (Tg) généralement supérieure à 90°-100°C conférant aux fils et fibres obtenus une meilleure tenue thermique et des propriétés nettement améliorées par rapport aux produits textiles issus de polychlorure de vinyle ordinaire.

La demande française N° 2 161 084 publiée le 6.07.1973 illustre des fibres de bonnes propriétés mécaniques à base de ce type de polymère. Toutefois, un tel procédé de polymérisation à basse température est un procédé extrêmement onéreux qui augmente considérablement le prix de revient des fibres et enlève beaucoup d'intérêt à leur production industrielle.

On a également proposé, selon le brevet français N° 1 359 178 d'améliorer les fibres et fils à base de polychlorure de vinyle (PVC) par mélange de polychlorure de vinyle ordinaire avec du polychlorure de vinyle surchloré. Cette solution qui permet effectivement d'obtenir des fils et fibres de meilleures caractéristiques mécaniques est une solution d'autant plus onéreuse industriellement, que la proportion de polychlorure de vinyle surchloré ajoutée est importante.

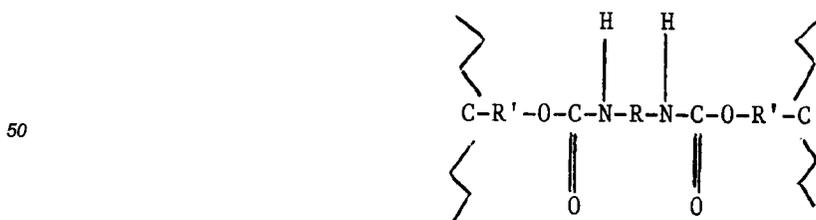
Diverses autres améliorations plus ou moins compliquées ont été expérimentées : par exemple le brevet français N° 2 495 645 décrit l'obtention de fils à base de PVC atactique possédant des propriétés améliorées, tels qu'un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante de l'ordre de 1,5 à 35 % et un allongement à la rupture de l'ordre de 75 à 80 %. Mais de tels fils possèdent encore une tenue thermique insuffisante.

Par ailleurs, le brevet français N° 2 609 479 propose l'obtention d'articles à base de chlorofibres constitués de PVC légèrement réticulés en surface qui se rétractent peu et conservent leur propriété de comportement au feu. Mais de tels articles présentent une coloration jaune à brun sur article terminé et perdent une partie de leur souplesse à cause des divers traitements subis. Ces derniers phénomènes limitent fortement leur utilisation textile.

La présente invention concerne des filaments, fils, fibres à base de polychlorure de vinyle (PVC) réticulé conservant leur souplesse et une couleur très claire et possédant un retrait limité à des températures égales ou supérieures à 100°C.

Plus particulièrement, elle concerne des fils de PVC réticulé comportant des ponts de réticulation de formule (1) :

45



50

55 dans laquelle R est un reste aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, R' un reste aliphatique ou cycloaliphatique comportant au moins une liaison C-O et/ou C-N permettant de le relier à la chaîne polymère tel qu'un reste d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle (alkyle = éthyle, propyle ou butyle) ou un reste aminoalkyle alkyle = di(éthyle), di(propyle), di(butyle) ou R' est nul

- possédant un taux d'insolubles compris entre 28 et 100 %, de préférence entre 70 et 100 %
- présentant un taux de retrait résiduel dans l'huile à 115°C pendant 30 mn, mesuré selon la norme ASTM D 210262 T  $\leq 8$  % de préférence  $\leq 6$  %.

Les fils et fibres selon l'invention, possèdent de plus :

- 5 - une résistance aux flux thermiques mise en évidence par la température du début d'écoulement  $\geq 125^\circ\text{C}$ , de préférence supérieure ou égale à  $150^\circ\text{C}$ .

La présente invention concerne également un procédé de filage à sec d'une solution conformable comprenant du polychlorure de vinyle hydroxylé, un produit de la réaction diisocyanate/oxime comportant un faible nombre d'atomes de carbone dans un mélange solvant acétone/sulfure de carbone, après mélangeage du système  
10 mélange solvant/PVC hydroxylé/diisocyanate-oxime, puis étirage en continu, à un taux compris entre 3 et 5 X à température comprise entre  $60$  et  $100^\circ\text{C}$ , les filaments étant ensuite soumis à un traitement thermique permettant l'élimination de l'oxime et la réticulation des chaînes polymères par condensation des groupes isocyanates sur les groupes OH du PVC hydroxylé, dans une enceinte appropriée à une température de réticulation de  $120^\circ$  à  $145^\circ\text{C}$ , sous contrainte, la température de réticulation étant maintenue de 2 à 10 mn, de préférence  
15 environ 5 mn.

Les fils sont ensuite rétractés dans un milieu fluide aqueux à une température égale ou supérieure à  $98^\circ\text{C}$ . Eventuellement, une phase de stabilisation vapeur pendant 1 à 3 secondes, sous tension, à température comprise entre  $105$  et  $130^\circ\text{C}$ , peut être effectuée avant la phase de réticulation. Les fils peuvent être rétractés dans l'eau bouillante ou dans une buse alimentée par de la vapeur sous pression. Les fils sont généralement coupés sous forme de fibres ; les fibres ainsi obtenues possèdent des ponts de réticulation de formule (1), et  
20 présentent de ce fait une réticulation importante évaluée par la mesure du taux d'insoluble : 28 à 100%, de préférence de 70 à 100 %. Cette mesure est effectuée de la façon suivante :

on laisse un échantillon pendant 48 H à température ambiante dans du tétrahydrofurane(THF). La solution est ensuite filtrée. La partie insoluble gonflée de THF est recueillie et pesée puis séchée et pesée de nouveau.  
25 La différence des pesées permet la détermination du taux de gonflement (T . G). La partie soluble est reprécipitée au méthanol, séchée et pesée. La masse insoluble (I) est ramenée à la masse initiale de l'échantillon.

$$\text{Le taux d'insoluble I} = \frac{\text{Masse insoluble}}{\text{Masse initiale de l'échantillon}} \times 100$$

est une caractérisation du taux de réticulation jusqu'à 100 % d'insoluble. Lorsque le taux d'insoluble atteint  
30 100 %, seul le taux de gonflement caractérise le produit réticulé.

$$\text{Le taux de gonflement T . G} = \frac{\text{Volume THF} + \text{V polymère}}{\text{Volume polymère}}$$

citée ultérieurement, donne une indication de la densité des noeuds de réticulation, c'est-à-dire une image de la maille du réseau.

- 35 - Volume THF est mesuré à partir de la détermination de la masse du polymère gonflé - masse polymère sec.

$$\text{- Volume polymère} = \frac{\text{poids polymère sec}}{\text{densité polymère sec}}$$

Le taux de gonflement des fibres réticulées est inférieur à 25 et plus généralement compris entre 6 et 15.  
40 Aux valeurs les moins élevées du taux de gonflement correspondent des valeurs de densité de réticulation les plus élevées.

Les noeuds de réticulation sont répartis de manière régulière ce qui a pour conséquence une meilleure régularité des fils et donc de meilleures propriétés ultérieures en particulier le retrait. La mesure du retrait consiste à déterminer la variation de longueur d'une éprouvette du fil sous prétension standard, après un traitement dans l'huile pendant 30 mn à  $115^\circ\text{C}$  selon la norme ASTM D 210 262 T.  
45

$$\text{Retrait \%} = \frac{\text{Longueur initiale} - \text{Longueur après traitement thermique}}{\text{Longueur initiale}} \times 100$$

Les fils et fibres selon l'invention possèdent des caractéristiques de retrait résiduel tout à fait remarquables :  $\leq 8$  %, de préférence  $\leq 6\%$ .

La mesure de retrait à  $130^\circ\text{C}$  dans l'air a été réalisée dans un four cylindrique, avec montée en température de  $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ . L'échantillon, de longueur initiale ( $l_0$ ) environ 30 cm, est placé dans un four horizontal, une extrémité est maintenue fixe, l'autre mobile avec à son extrémité une masselotte en plomb. Le déplacement (  $\Delta l$  ) est directement lu sur une règle et retranscrit en pourcentage de retrait :  $R = (\Delta l / l_0) 100$ . La masselotte de plomb, nécessaire au positionnement de l'échantillon, est considérée comme négligeable (0,1 mg/dtex) et le retrait enregistré, est assimilé à un retrait libre. On fait subir un recuit préalable, à  $200^\circ\text{C}$ , au fil nylon maintenant la masselotte de plomb, afin de s'affranchir de tout phénomène de retrait parasite. Dans ces conditions, on trace les courbes de retrait % en fonction de la température pour le témoin et les fils réticulés. A partir de ces courbes, on en déduit le retrait à  $130^\circ\text{C}$ .  
55

Ils possèdent en outre une température du seuil d'écoulement  $\geq 125^{\circ}\text{C}$ , de préférence  $\geq 150^{\circ}\text{C}$ , un allongement à la rupture  $\leq 60\%$ , de préférence  $\leq 40\%$ , allongement qui est d'autant plus faible que le taux de réticulation est plus élevé. De même plus le taux de réticulation est élevé, meilleure sera la tenue thermique des fils et donc l'ensemble de leur propriétés aux températures élevées : diminution du retrait et de la force de retrait avant la zone d'écoulement, et recul de la température de seuil d'écoulement à des températures  $\geq 125^{\circ}\text{C}$ .

La figure 1 met en évidence le retrait des fibres réticulées avec la température. La courbe N° 1 représente la chlorofibre commerciale (PVC homopolymère). On observe que le retrait augmente rapidement jusqu'à  $130^{\circ}\text{C}$  puis moins rapidement jusqu'à une valeur plafond de l'ordre de  $160\text{-}170^{\circ}\text{C}$ .

Dans cette zone un processus d'écoulement se produit qui aboutit rapidement à la rupture des fils filés aux alentours de  $175\text{-}180^{\circ}\text{C}$ . Le comportement des fibres réticulées est totalement différent. Les courbes 2, 3, 4 (correspondant aux exemples 2, 4, 5) sont déplacées vers les hautes températures et la valeur du retrait est nettement plus faible en tous points. Elle est d'autant plus faible que la fibre est plus réticulée en se basant sur les valeurs des taux de gonflement.

Même aux températures de  $200^{\circ}\text{C}$ , la rupture est complètement éliminée ; la dégradation thermique fige alors les fibres en une structure rigide carbonée.

Le retrait étant un phénomène quasi-instantané, essentiellement régi par la température, la variation du retrait exprimée en pourcentage a été étudiée pour une variation unitaire de la température, soit  $1^{\circ}\text{C}$ .

La grandeur  $\frac{dR}{dT}$  ( $\% / \text{C}^{\circ}$ ) est appelée retrait spécifique.

Le retrait spécifique en fonction de la température est représenté sur la figure 2. Les courbes représentent en fait la dérivée par rapport à la température des courbes montrées sur la figure 1.

Selon cette figure, le retrait spécifique augmente avec la température jusqu'à un maximum correspondant à la température à laquelle apparaît un phénomène d'écoulement que nous nommerons tout au long du texte "température du seuil d'écoulement" (TS).

De fait, il y a compétition entre le retrait pur et l'allongement des fibres dû à l'écoulement :

- jusqu'à TS, on observe un retrait pur correspondant à un comportement élastoplastique du polymère
- au delà de TS, retrait et écoulement sont concomitants, le polymère a un comportement viscoplastique ; la déformation du matériau ne peut plus être compensée.

Sur la figure 2, les courbes 1, 2, 3, 4 représentent les mêmes produits que ceux indiqués sur la figure 1. Sur ces courbes, on peut lire directement les valeurs de température du seuil d'écoulement telle que définie ci-dessus.

Les fils et fibres du PVC connus jusque là cassent à des températures de l'ordre de  $170$  ou  $180^{\circ}\text{C}$  alors que les fils selon l'invention conservent leur structure à ces températures, ceci jusqu'à  $225$  ou  $250^{\circ}\text{C}$ .

Au delà, il se forme une structure carbonée protectrice évitant que les fils ne fuient devant la flamme. Cette caractéristique particulière est très intéressante pour toutes les applications textiles nécessitant une bonne résistance à l'exposition prolongée à de forts flux thermiques.

Contrairement aux articles textiles obtenus selon le brevet français N° 2 609 419, les articles textiles tels que tricots ou tissus obtenus à partir des fils et fibres de la présente invention restent souples et gardent une couleur claire. Cela permet leur teinture dans toutes les teintes selon les procédés habituels de teinture des chlorofibres.

Les fils et fibres selon l'invention sont préparés à partir d'une solution de PVC hydroxylé en présence d'un produit de réaction diisocyanate/oxime dans un mélange solvant habituel.

Par PVC hydroxylé, on entend un polymère contenant 0,035 à 0,1 mole de groupes OH pour 100 g de polymère hydroxylé, en particulier :

- les copolymères de chlorure de vinyle avec au moins un comonomère vinylique comportant des groupes OH tels que les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle par exemple d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle, ou des copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle partiellement hydrolysés.
- les polymères greffés obtenus par substitution nucléophile d'atomes de chlore par un greffon porteur d'au moins un groupe OH tel que les polymères obtenus selon la demande française N° 89/17359 déposée le 28.12.89
- les mélanges d'homopolymère du PVC atactique avec un copolymère ou polymère greffé contenant des groupes OH.

Tout au long de la description, on appellera PVC OH, tous les types de PVC, polymères greffés, copolymères ou mélanges contenant 0,035 à 0,1 mole de groupe OH/100 g de polymère tel que défini ci-dessus. Les solutions de PVC OH utilisables pour le filage à sec contiennent de 28 à 35 % environ de polymère dans un mélange solvant habituel sulfure de carbone/acétone, généralement en proportion 50/50 en volume. Pour les teneurs les plus élevées en unités OH, il est préférable d'utiliser des concentrations de 30 % ou plus.

Outre le PVC OH, la solution de sulfure de carbone/acétone contient le produit de réaction d'un diisocyanate sur un oxime.

Le diisocyanate peut être représenté par la formule :  $\text{OCN-R-NCO}$ , R pouvant être un groupe aliphatique, cyclo aliphatique, aromatique, pouvant porter d'autres fonctions non réactives vis à vis des isocyanates.

5 Parmi les diisocyanates utilisables, on peut citer l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), mais les diisocyanates aromatiques sont préférés, par exemple le diisocyanate 44' diphénylméthane (MDI) et le diisocyanate 44' diphényléther (DIDE), le phénylène diisocyanate (PDI).

Les oximes utilisables sont les cétoximes acycliques de formule :  $\text{R}_1(\text{R}_2)\text{C}=\text{N-OH}$  dans laquelle  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont des groupes aromatiques ou aliphatiques possédant un faible nombre d'atomes de carbone. Parmi les oximes utilisables, on peut citer l'acétone et la butanone oxime.

10 Le produit de réaction du diisocyanate et de l'oxime est un composé (A) de formule :



R,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  possédant les significations indiquées ci-dessus.

La réaction entre l'oxime et le diisocyanate est effectuée séparément à une température comprise entre la température ambiante et  $80^\circ\text{C}$  de préférence entre  $55$  et  $65^\circ\text{C}$  et généralement en présence de catalyseurs à base de métaux de transition tels que les composés de l'étain et en particulier le dibutyldilaurate d'étain (DBDLE) quoique d'autres catalyseurs sont également utilisables, pendant une durée d'au moins 2 H, de préférence 2 H30 à 3 H, selon la réactivité du diisocyanate vis à vis de l'agent bloquant.

Dans le cas où l'on utilise un diisocyanate aromatique, la présence du catalyseur n'est pas indispensable.

Le composé A est obtenu en présence d'un solvant convenable tel que le toluène.

Le système diisocyanate/oxime précipite, dans le milieu de réaction puis il est filtré, lavé et séché. On peut vérifier par IR que la réaction est complète par disparition de la bande caractéristique des groupements -NCO libres. Il est également nécessaire de s'assurer de la pureté du système obtenu.

On obtient dans tous les cas (HDI, MDI, DIDE, PDI) une poudre blanche soluble dans le mélange solvant sulfure de carbone/acétone (50/50) qui peut être ajoutée directement à la solution de PVC OH dans le mélange solvant.

Le système mélange-solvant (acétone/ $\text{CS}_2$ ), PVC hydroxylé et le composé A (diisocyanate/oxime) sont mélangés pendant une durée variable selon le procédé de filage pour l'obtention d'une solution directement filable possédant une concentration en polymère, comprise entre 28 et 35 %, de préférence 30 à 35 %.

Par exemple, ils peuvent être mélangés au moyen d'un malaxeur à  $30-35^\circ\text{C}$  avant d'être envoyés aux cellules de filage.

Ils peuvent aussi être mélangés directement au-dessus de la cellule de filage au moyen d'un mélangeur statique connu à une température comprise entre  $70$  et  $120^\circ\text{C}$ .

Les solutions ainsi obtenues sont filées de manière habituelle par filage en solution selon un procédé à sec, soit selon un procédé habituel, c'est-à-dire avec chauffage de la solution à environ  $80^\circ\text{C}$  soit selon le procédé surdissous avec chauffage à environ  $120^\circ\text{C}$  tel que décrit dans le brevet français N° 2524475.

Les solvants les plus utilisés commercialement sont les mélanges benzène/acétone et de préférence sulfure de carbone/acétone dans des proportions appropriées, de préférence 50/50 en volume.

Avant le filage, les solutions sont filtrées pour éliminer toute impureté du type solide ou gels susceptibles d'obstruer les orifices de la filière.

Après le filage, les filaments sont étirés pour leur conférer une orientation moléculaire et améliorer leurs caractéristiques mécaniques à un taux compris entre 3 et 6 X, en un ou plusieurs stades à une température comprise entre  $60$  et  $100^\circ\text{C}$ , mais de préférence dans l'eau bouillante. On préfère généralement élever progressivement la température des filaments, par préchauffage, préétirage dans un bain dont l'eau peut être maintenue entre  $75$  et  $95^\circ\text{C}$  puis étirage en continu dans l'eau bouillante pour obtenir un taux global d'étirage d'au moins 4 X, de préférence 4-6 X.

Les filaments ainsi étirés subissent ensuite une stabilisation sous tension pour limiter le retrait, par exemple en présence de vapeur d'eau sous pression à une température comprise entre  $105$  et  $130^\circ\text{C}$ , de préférence  $110-120^\circ\text{C}$  pendant 1 à 3 secondes.

Après stabilisation, les filaments sont soumis, de préférence en continu, à une rétraction libre qui peut être effectuée dans l'eau bouillante pendant une durée variable, par exemple au moins 10 mn en général 10-20

mn ou même plus, dans la vapeur d'eau saturée, par exemple par passage dans une buse appropriée (telle que décrite dans l'addition N° 83329 au brevet français N°1 289491).

Les filaments doivent à un moment quelconque après filage être soumis à un traitement qui entraîne l'élimination de l'agent bloquant et la réticulation de la fibre par condensation des groupements OH du PVC hydroxylé sur les groupes diisocyanates.

Pour ce faire, le traitement est effectué en discontinu ou en continu, par exemple par passage dans une enceinte appropriée telle qu'une étuve, à une température de réticulation comprise 120 et 145°C, sous contrainte, la température de réticulation étant maintenue de 2 mn à 10 mn selon le diisocyanate et l'oxime utilisés. Toutefois, une durée de 4 à 5 mn est généralement suffisante. La durée de traitement dépend de la température : elle est d'autant plus faible que la température est élevée.

Le traitement de réticulation est réalisé avant la phase de rétraction, c'est-à-dire directement après l'étirage ou la stabilisation. La phase de stabilisation peut aussi être incluse dans la phase de réticulation sous contrainte.

La stabilisation est alors confondue avec la réticulation.

La réticulation est caractérisée par l'insolubilité des fibres ou le taux de gonflement dans le THF comme expliqué ci-dessus.

Les filaments et fibres ainsi obtenus possèdent une meilleure tenue thermique que celle des fils à base de polychlorure de vinyle ordinaire obtenus jusqu'alors. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des filaments à un prix intéressant capables de subir toutes les opérations textiles appropriées pour leur finissage et d'être utilisés pour la réalisation de tissus, tricotés, articles non tissés, etc... seuls ou en mélange avec d'autres fils, pouvant subir les traitements habituels de lavage et nettoyage à sec dans des conditions appropriées sans retrait ultérieur.

Les polymères en solutions filés selon la présente demande peuvent contenir des additifs habituels tels que stabilisants, azurants, pigments, colorants, plastifiants susceptibles d'améliorer certaines de leurs propriétés telles que couleur, affinité tinctoriale, stabilité thermique, résistivité électrique, etc... en particulier ils se teignent bien avec des colorants dispersés.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans la limiter.

#### Exemple 1 :

Dans un réacteur agité, préalablement purgé à l'azote, on introduit sous courant d'azote :

- d'abord l'acétone oxime (AO) en excès (160,6 g) en solution à 25 % dans le toluène anhydre,
- le catalyseur dibutyldilaurate d'étain (1 g environ),

puis on ajoute goutte à goutte une solution de diisocyanato diphényle méthane (MDI) dans le même solvant (1 mole de MDI soit 250 g) (solution à 25 %).

La solution ainsi obtenue est chauffée jusqu'à 60°C et la température est maintenue pendant 2 H. On laisse refroidir en maintenant l'agitation.

On obtient environ 380 g d'un précipité blanc qui est filtré, lavé et séché et séparé du solvant.

On vérifie la pureté du produit ainsi obtenu par analyse élémentaire

- . par IR on constate l'absence de groupements isocyanates libres,
- . la température de déblocage, c'est-à-dire la température à partir de laquelle la réaction est réversible, déterminée par DSC et thermogravimétrie est de l'ordre de 100-120°C.

On introduit 84 g de produit préparé précédemment (MDI/AO) avec 1200 g de PVC hydroxylé dans 2800 g de mélange solvant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50), 7,2 g de thioglycolate d'étain comme stabilisant, la concentration de la solution étant de 30 % en polymère. Le PVC hydroxylé est constitué d'un copolymère chlorure de vinyle/acrylate d'hydroxyéthyle (4,06 % en poids) soit 0,035 mole OH pour 100 g de polymère.

La solution est chauffée à 120°C puis filée à travers une filière comportant 80 trous de diamètre 0,06 mm à une vitesse de 200 m/mn. Les filaments sont ensuite étirés dans l'eau bouillante à différents taux : 3 X, 4 X puis tous stabilisés dans les mêmes conditions à 110°C en présence de vapeur sous tension pendant 2 secondes.

La réaction de réticulation est ensuite effectuée sur les filaments secs, sous contrainte à une température de 145°C pendant 5 mn. Ils ont été ensuite rétractés dans l'eau bouillante pendant 20 mn.

Le tableau ci-dessous indique le titre des filaments ainsi que les ténacité, allongement, retrait dans l'huile à 115°C pendant 30 mn, et à 130°C dans l'air pour divers taux d'étirage, ceci par rapport à des fils à base de PVC atactique non réticulés obtenus selon le procédé décrit dans le brevet français N° 2524475.

ETIRAGE					
		3 X		4 X	
		Témoïn	Invention	Témoïn	Invention
<u>CARACTERISTIQUES</u>					
5	- Titre dtex.....	6,1	4,3	4,2	4,1
10	- Ténacité en cN/tex....	15	16,1	18,5	16,5
15	- Allongement à la Rupture %.....	80	54	78	54

ETIRAGE					
		3 X		4 X	
		Témoïn	Invention	Témoïn	Invention
20	- Retrait 115°C %.....	18	6,0	19	6,0
25	- Retrait 130°C.....	45	12	45	12
30	- Taux d'insolubles %....		86		86
35	- Taux de gonflement.....		14		14
40	- Température début d'écoulement °C.....	111	151	111	151

#### 45 Exemple 2 :

Dans un réacteur agité, préalablement purgé à l'azote, on introduit sous courant d'azote :

- l'acétone oxime en excès (160,6 g) en solution à 25 % dans le toluène anhydre

- environ 1 g dibutyldilaurate d'étain comme catalyseur

50 - 168 g d'hexaméthylène diisocyanate (1 mole) ajoutés goutte à goutte.

La solution ainsi obtenue est chauffée jusqu'à 60°C et maintenue à cette température pendant 4 H.

On obtient un précipité blanc qui est filtré, lavé et séché puis séparé du solvant.

La pureté du produit est vérifiée par analyse élémentaire :

- par IR, on constate l'absence de groupements isocyanates libres,

55 - par thermogravimétrie la température de déblocage a été déterminée à 100-120°C.

On introduit 84 g du produit préparé précédemment avec 1200 g de PVC hydroxylé, 2800 g de mélange solvant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50), 7,2 g de thioglycolate d'étain comme stabilisant, la concentration de la solution étant de 30 %.

Le PVC hydroxylé utilisé est le même que celui utilisé dans l'exemple 1.

La solution est chauffée à 80°C, puis filée à travers une filière comportant 80 trous de diamètre 0,06 mm, à une vitesse de 200 m/mn.

5 Les filaments sont ensuite étirés dans l'eau bouillante à un taux de 4 X, puis stabilisés à 110°C en présence de vapeur d'eau sous tension pendant 2 secondes.

La réaction de réticulation est effectuée sur les fibres sèches sous contrainte, à une température de 145°C pendant 5 mn.

Ils sont ensuite rétractés dans l'eau bouillante pendant 20 mn.

Les filaments sont ensuite coupés sous forme de fibres.

10 Le tableau ci-après indique le titre des fibres ainsi que les ténacité, allongement, retrait dans l'eau bouillante et dans l'huile à 115°C, ceci par rapport à des fils de PVC non réticulés obtenus selon le brevet français N° 2495645.

ETIRAGE 4 X			
	Invention	Témoin	
<u>Caractéristiques</u>			
20	- Titre dtex.....	3,8	3,8
	- Ténacité en cN/tex.....	17,2	17,5
	- Allongement à		
25	la rupture %.....	73	74
	- Retrait 115°C %.....	6	19,2
<hr/>			
	Invention	Témoin	
30	- Retrait 130°C.....	13,5	45
	- Taux d'insolubles %.....	83	-
35	- Taux de gonflement .....	22	-
	- Température début d'écoulement °C	139	110

40 Exemple 3 :

On prépare un agent bloquant à partir d'acétone oxime et MDI de la manière indiquée dans l'exemple 1 et on vérifie sa pureté. On introduit comme indiqué dans l'exemple 1, 84 g de ce même produit avec 1200 g  
45 de PVC hydroxylé identique à celui utilisé dans l'exemple 1 dans 2800 g de mélange solvant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50) et 7,2 g de thioglycolate d'étain comme stabilisant de manière à obtenir une concentration en polymère d'environ 30 %.

La solution est chauffée à 80°C puis filée à travers une filière comportant 80 trous de diamètre 0,06 mm à une vitesse d'appel de 200 m/mn. Les filaments sont ensuite étirés, stabilisés, réticulés, rétractés de la manière  
50 indiquée dans l'exemple 1.

Le tableau ci-dessous indique le titre des fils, les ténacité, allongement et retrait dans l'huile à 115°C pendant 30 mn et à 130°C dans l'air par rapport à des fils témoins à base de PVC atactique non réticulés obtenus selon le brevet français N° 2494645.

		ETIRAGE	
		Invention	Témoin
5			
	<u>Caractéristiques</u>		
	- Titre au brin dtex.....	4	3,8
10	- Ténacité en cN/tex.....	15,2	17,5
	- Allongement à la rupture %.....	59	74
15			
		Invention	Témoin
20	- Retrait 115°C.....	8	19,2
	- Retrait 130°C air.....	12	45
	- Taux d'insolubles %.....	86	-
	- Taux de gonflement.....	14	-
25	- Température début d'écoulement °C.....	151	110

30

Exemple 4

Le produit de réaction MDI/AO est préparé de la manière indiquée dans l'exemple 1.

120 g de produit de réaction MDI/AO et 1200 g de PVC hydroxylé sont introduits dans 3086 g de mélange sol-  
 vant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50 en volume), 7,2 g de thioglycolate d'étain comme stabilisant, la concentration de la  
 solution ainsi obtenue étant de 28 % environ de PVC hydroxylé. Celui-ci est un copolymère chlorure de  
 vinyle/acrylate d'hydroxyéthyle contenant 0,05 mole OH pour 100 g de polymère (11,6 % en poids d'acrylate).  
 La solution est ensuite chauffée à 80°C puis filée à travers une filière comportant 80 trous de diamètre 0,06  
 mm de diamètre à une vitesse de 200 m/mn.

40 Les filaments sont ensuite étirés dans l'eau bouillante à un taux de 4 X puis réticulés sous contrainte à une  
 température de 145°C pendant 5 mn, la stabilisation s'effectue pendant le traitement de réticulation.

Les filaments sont ensuite rétractés dans l'eau bouillante pendant 20 mn puis coupés.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs de ténacité, allongement, retrait à 115°C, 130°C ainsi que les taux  
 d'insoluble et gonflement.

45 Le fil témoin est obtenu selon le procédé du brevet français N° 2499648 à partir de PVC atactique ayant subi  
 un traitement de stabilisation vapeur sous contrainte à une température de 120°C pendant 2 secondes.

50

55

	FIL TEMOIN	FIL INVENTION	
	Titre du brin (dtex).....	3,8	7
5	Ténacité cN/tex.....	17,5	14,6
	Allongement à la rupture %...	74	46
	Retrait 115°C %.....	19,2	4
	Retrait 130°C.....	45	9
10	Taux d'insolubles %.....	-	97
	Taux gonflement.....	-	9
	Température début d'écoulement °C.....	110	160
15			

Exemple 5

On reproduit l'exemple 4 mais en utilisant un PVC contenant 0,1 mole d'OH pour 100 g de polymère et en utilisant 240 g du produit de réaction MDI/AO avec 1200 g du PVC hydroxylé et 2230 g de solvant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50 en volume) et 7,2 g de thioglycolate d'étain. La concentration de la solution est de 35 % environ. La solution est filée et les fils traités de la manière indiquée dans l'exemple 4. Les fils obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

25	Titre au brin (dtex).....	5
	Ténacité (cN/tex).....	12,2
	Allongement à la rupture %.....	30
30	Retrait 115°C.....	2
	Retrait 130°C.....	4
	Taux insoluble %.....	99
35	Taux gonflement.....	7,5
	Température de début d'écoulement.....	170°C

Exemple 6

On prépare un agent bloquant à partir d'acétone oxime et MDI de la manière indiquée à l'exemple 1 et on vérifie sa pureté. On introduit 84 g du produit de réaction MDI/AO avec 1200 g d'un mélange de polymère PVC atactique et PVC OH en proportion de 70/30 dans 3086 g de mélange solvant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50 en volume), 7,2 g de thioglycolate d'étain comme stabilisant, la concentration de la solution étant de 28 %.

Le PVC OH utilisé contient, seul, 0,15 mole OH/100 g de sorte que le mélange PVC/PVCOH contient 0,050 mole OH pour 100 g de mélange polymère.

La solution du polymère obtenu est chauffée à 80°C puis filée à travers une filière comportant 80 trous de diamètre 0,06 mm à une vitesse de 200 m/mn. Les filaments sont ensuite étirés dans l'eau bouillante à un taux de 4 X. Les fibres sèches subissent ensuite une réticulation sous contrainte à température 145°C pendant 5 mn.

Le traitement de réticulation tient lieu de la stabilisation .

La rétraction libre dans l'eau bouillante est effectuée sur fils réticulés pendant 20 mn. Les fils sont ensuite coupés de manière habituelle.

Les caractéristiques des fils par rapport à des fils témoins à base de PVC atactique obtenus selon le brevet français N° 2499648 ayant subi un traitement de stabilisation vapeur à 120°C pendant 2 secondes, sont données dans le tableau ci-dessous :

	FIL TEMOIN	FIL INVENTION
	3,8	3,1
5	17,5	19
	74	40
	19,2	6
	45	11,2
10	-	28
	-	24
15	111	128

### Exemple 7

On reproduit l'exemple 6 mais en utilisant un mélange de polymère contenant 40 % de PVCOH de teneur en OH 0,15 mole/100 g de manière à obtenir un mélange de polymères contenant : 0,060 mole OH/100 g du mélange de polymères.

Les solutions de polymères sont obtenues en utilisant 144 g du produit de réaction MDI/acétone-oxime, 1200 g de polymère dans 3086 g de mélange solvant en présence de 7,2 g de thioglycolate d'étain à concentration en polymère est de 28 %.

Les fils obtenus ont été filés et traités de la manière indiquée dans l'exemple 8. Leurs caractéristiques sont réunies dans le tableau ci-dessous :

	Invention	Témoïn
30	3,2	3,8
	18,9	17,5
	38	74
	5	19,2
35	14,4	45
	36	
	18	
40	128	111

### Exemple 8

Dans un réacteur agité, préalablement purgé à l'azote, on introduit sous courant d'azote :

- 45 - l'acétone oxime (160,6 g) en solution à 25 dans le toluène anhydre
- environ 1 g de dibutyldilaurate d'étain comme catalyseur
- 252 g de diphényléther 44' diisocyanate (1 mole) ajoutés goutte à goutte.

La solution ainsi obtenue est chauffée jusqu'à 60°C et maintenue à cette température pendant 4 H.

On obtient un précipité blanc qui est filtré, lavé et séché puis séparé du solvant.

50 La pureté du produit est vérifiée par analyse élémentaire,

- par IR, on constate l'absence de groupements isocyanates libres
- la température de déblocage déterminée par thermogravimétrie, s'étale entre 80-120°C.

On introduit 84 g du produit préparé précédemment avec 1200 g de PVC hydroxylé, 2800 g de mélange solvant CS<sub>2</sub>/acétone (50/50), 7,2 g de thioglycolate d'étain comme stabilisant, la concentration de la solution étant de 30 %.

55 Le PVC hydroxylé utilisé est le même que celui indiqué dans l'exemple 1.

La solution est chauffée à 80°C, puis filée à travers une filière comportant 80 trous de diamètre 0,06 mm à une vitesse de 200 m/mn.

Les filaments obtenus sont ensuite étirés dans l'eau bouillante à un taux de 4 X puis réticulés sous contrainte à 140°C pendant 10 mn, et rétractés pendant 20 mn dans l'eau bouillante, les caractéristiques des fibres obtenues sont les suivantes :

5	Titre dtex.....	5,2
	Ténacité en cN/tex.....	13,3
	Allongement à la rupture %.....	49
10	Retrait 115°C %.....	7
	Retrait 130°C %.....	11
	Taux d'insoluble %.....	87
	Taux de gonflement.....	13
15	Début de température d'écoulement °C.	155

20 **Revendications**

1) Filaments, fibres, fils à base de PVC réticulé comportant des ponts de réticulation de formule I :



30 dans laquelle R est un rest aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, R' un reste aliphatique ou cycloaliphatique comportant au moins une liaison CO et/ou CN permettant de le relier à la chaîne polymère tel que un reste d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle (alkyle = éthyle, propyle, butyle) ou un reste aminoalkyle [alkyle = di-(éthyle), di(propyle), di(butyle)] ou R' est nul

- possédant un taux d'insolubles compris entre 28 et 100 % et
- 35 - un taux de retrait dans l'huile à 115°C pendant 30 mn selon la norme ASTM D 210262 T ≤ 8 %.

2) Filaments, fils, fibres selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le taux de gonflement est inférieur à 25.

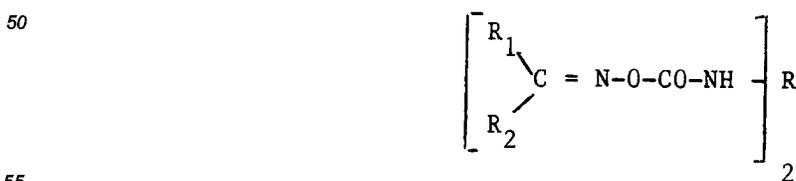
3) Filaments, fils, fibres selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le taux d'insolubles est compris entre 70 et 100 %.

40 4) Filaments, fils, fibres selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le taux de retrait à 115°C dans l'huile est ≤ 6 %

5) Filaments, fils, fibres selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le début de température d'écoulement est ≥ 125°C

6) Filaments, fils, fibres selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le taux de retrait dans l'air à 45 130°C est ≤ 15 %.

7) Procédé de filage à sec d'une solution conformable comprenant du polychlorure de vinyle (PVC) hydroxylé contenant 0,035 à 0,1 mole OH pour 100 g de polymère et 7 - 20 % par rapport à la masse de polymère d'un produit de réaction diisocyanate/oxime de formule :



avec R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> groupes aliphatiques comportant un faible nombre d'atomes de carbone, R groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, dans un mélange solvant acétone/ sulfure de carbone, après mélangeage du

système mélange solvant/PVC hydroxylé/diisocyanate-oxime, puis étirage des filaments à un taux total compris entre 3 et 6 X à température comprise entre 60 et 100°C, les filaments étant ensuite soumis à un traitement thermique à une température comprise entre 120 et 145°C, pendant 2 à 10 mn, sous contrainte, permettant l'élimination de l'oxime et la réticulation des chaînes polymères par condensation des groupes isocyanates sur les groupes OH du PVC hydroxylé, dans une enceinte appropriée, puis à une rétraction en milieu fluide aqueux à température d'au moins 98°C.

8) Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le PVC OH contient 0,035 à 0,1 mole d'OH pour 100 g de polymère.

9) Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que l'oxime utilisé est l'acétone oxime.

10) Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le diisocyanate a pour formule OCN-R-NCO avec R = groupe aliphatique, cycloaliphatique, aromatique.

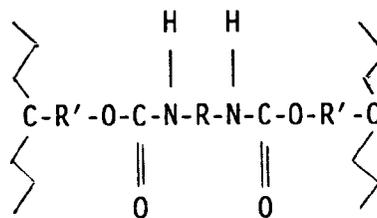
11) Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le taux d'étirage est 4 X.

12) Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'avant la réticulation, les filaments sont stabilisés sous tension en présence de vapeur à température comprise entre 105 et 130°C, pendant 1 à 3 secondes.

13) Procédé selon les revendications 7 et 11, caractérisé par le fait que la phase de stabilisation est confondue avec la phase de réticulation.

**Revendication pour l'Etat contractant suivant : ES**

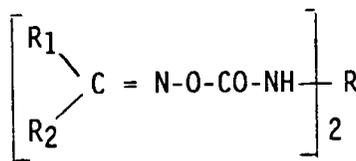
1. Procédé pour l'obtention de filaments, fibres, fils à base de PVC réticulé comportant des ponts de réticulation de formule I :



dans laquelle R est un reste aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, R' un reste aliphatique ou cycloaliphatique comportant au moins une liaison CO et/ou CN permettant de le relier à la chaîne polymère tel que un reste d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle (alkyle = éthyle, propyle, butyle) ou un reste aminoalkyle [alkyle = di(éthyle), di(propyle), di(butyle)] où R' est nul

- possédant un taux d'insolubles compris entre 28 et 100 % et

- un taux de retrait dans l'huile à 115°C pendant 30 min selon la norme ASTM D 210262 T ≤ 8 %, par filage à sec d'une solution conformable comprenant du polychlorure de vinyle (PVC) hydroxylé contenant 0,035 à 0,1 mole OH pour 100 g de polymère et 7 - 20 % par rapport à la masse de polymère d'un produit de réaction diisocyanate/oxime de formule :



avec R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> groupes aliphatiques comportant un faible nombre d'atomes de carbone, R groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, dans un mélange solvant acétone/sulfure de carbone, après mélangeage du système mélange solvant/PVC hydroxylé/diisocyanate-oxime, puis étirage des filaments à un taux total compris entre 3 et 6 X à température comprise entre 60 et 100°C, les filaments étant ensuite soumis à un traitement thermique à une température comprise entre 120 et 145°C, pendant 2 à 10 min, sous contrainte, permettant l'élimination de l'oxime et la réticulation des chaînes polymères par condensation des groupes isocyanates sur les groupes OH du PVC hydroxylé, dans une enceinte appropriée, puis à une rétraction en milieu fluide aqueux à température d'au moins 98°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le PVC OH contient 0,035 à 0,1 mole d'OH

pour 100 g de polymère.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'oxime utilisé est l'acétone oxime.
- 5 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le diisocyanate a pour formule OCN-R-NCO avec R = groupe aliphatique, cycloaliphatique, aromatique.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le taux d'étirage est 4 X.
- 10 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'avant la réticulation, les filaments sont stabilisés sous tension en présence de vapeur à température comprise entre 105 et 130°C, pendant 1 à 3 secondes.
7. Procédé selon les revendications 1 et 5, caractérisé par le fait que la phase de stabilisation est confondue avec la phase de réticulation.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

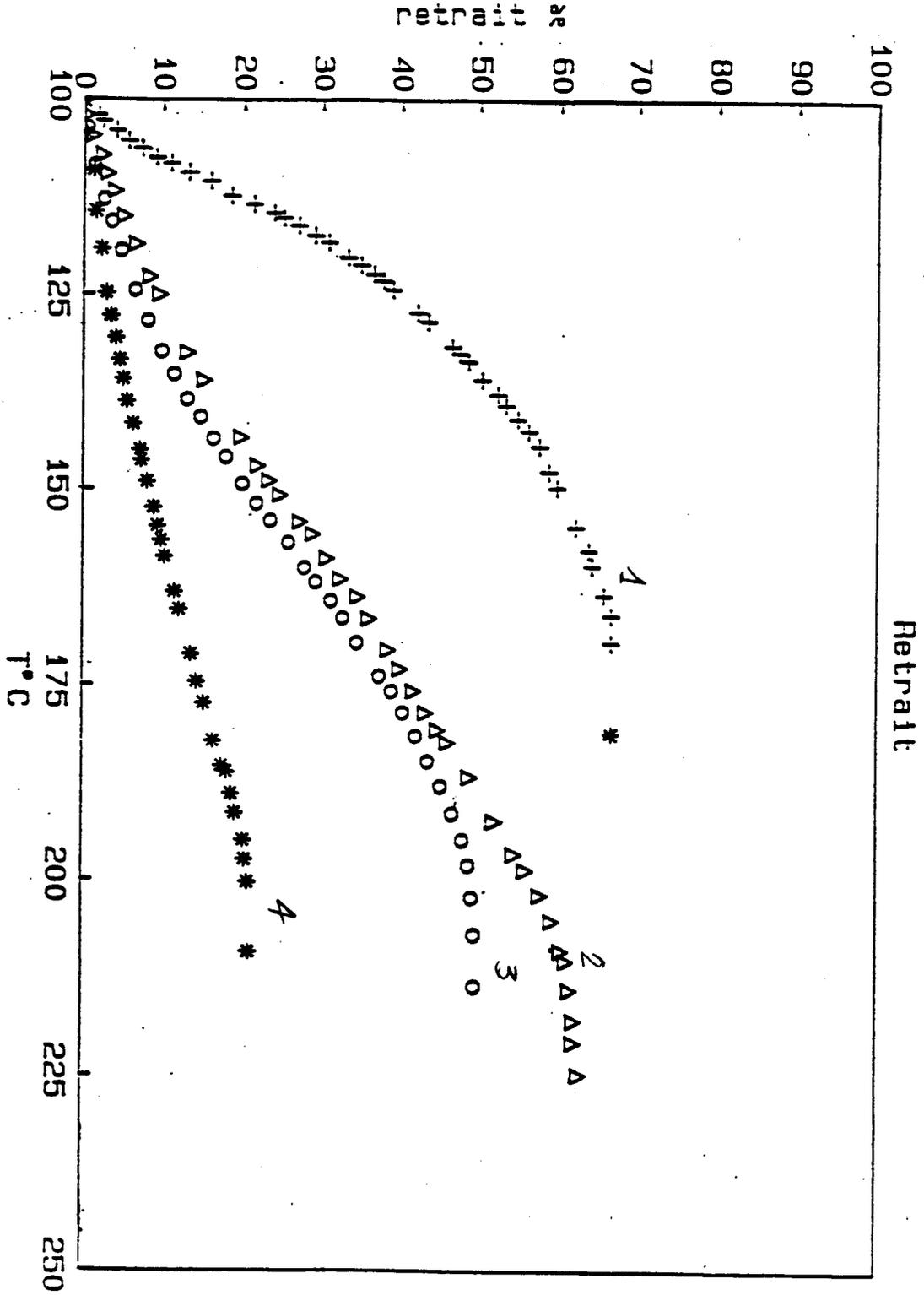


Fig. 1

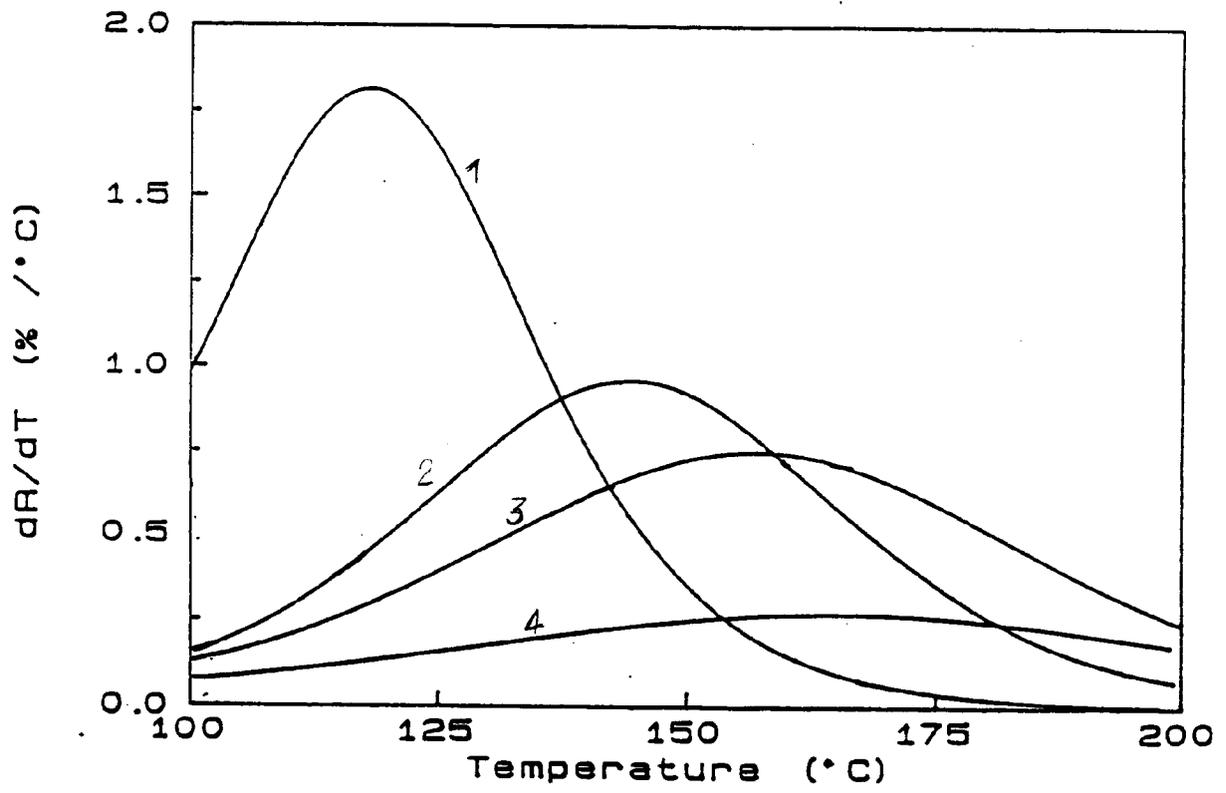


Fig. 2



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 42 0380

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-2 923 598 (J.J. REIS, Jr. et al.) * Revendications *	1	D 01 F 6/10
A	GB-A- 853 726 (MONTECATINI)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D 01 F C 08 F C 08 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20-02-1992	Examineur VAN GOETHEM G.A.J.M.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)