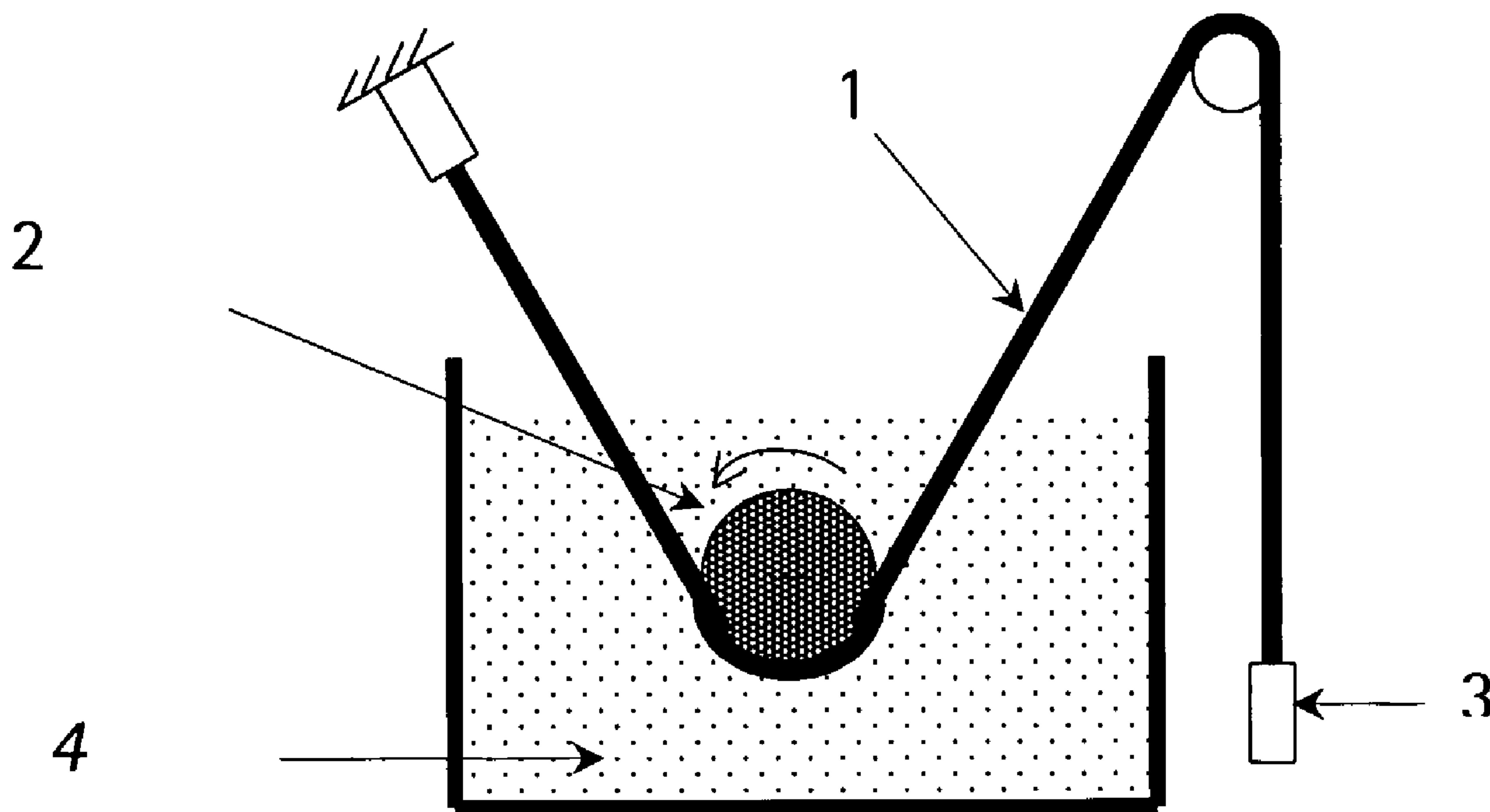




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/07/23
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/03/03
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/06/01
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/01/24
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/001974
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/019510
 (30) Priorité/Priority: 2003/07/25 (FR03/09155)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *D01F 6/80* (2006.01),
D01F 6/84 (2006.01), *D04G 1/00* (2006.01),
D05C 17/00 (2006.01), *D21F 7/08* (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 CLEMENT, FLORENCE, FR;
 BOUQUEREL, FRANCK, FR;
 ROBERT, GILLES, FR;
 THIERRY, JEAN-FRANCOIS, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 RHODIA PERFORMANCES FIBRES, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION.
 (54) Title: ABRASION-RESISTANT WIRES, FIBRES AND FILAMENTS



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
3 mars 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/019510 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : D01F 6/80,
6/84, D21F 7/08, D05C 17/00, D04G 1/00(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001974

(22) Date de dépôt international : 23 juillet 2004 (23.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/09155 25 juillet 2003 (25.07.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA PERFORMANCES FIBRES [FR/FR]; Avenue de
l'Hermitage, F-62223 Saint Laurent Blagny Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CLEMENT, Florence [FR/FR]; 2, Clos de beau Site,
F-69510 Yzeron (FR). BOUQUEREL, Franck [FR/FR];
93, rue du Dauphiné, F-69003 Lyon (FR). ROBERT,
Gilles [FR/FR]; 3, rue de Grange Haute, F-69540 Irigny
(FR). THIERRY, Jean-François [FR/FR]; 3, rue des
Cerisiers, F-69340 Francheville (FR).(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
Recherches de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cedex
(FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

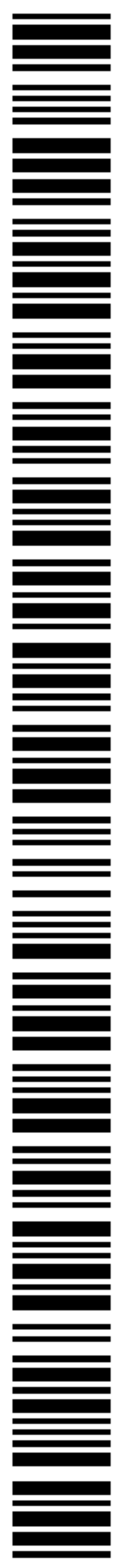
(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 6 mai 2005En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ABRASION-RESISTANT WIRES, FIBRES AND FILAMENTS

(54) Titre : FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION.

(57) Abstract: The invention relates to wires, fibres and filaments having improved resistance to abrasion, which are suitable, for example, for the production of felts for papermaking machines. In particular, the invention relates to polyamide- or polyester-based wires, fibres and filaments.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.



WO 2005/019510 A3

FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION

La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.

Les propriétés que doivent présenter des articles filés sont différentes selon leur utilisation. Parmi celles-ci, on peut citer par exemple la résistance mécanique, la transparence, la brillance, la blancheur, l'aptitude à la teinture, le retrait, la capacité de rétention d'eau, la résistance au feu, la stabilité et la longévité à la chaleur... Une propriété qui peut être exigée, notamment pour les applications dans les domaines industriels ou les domaines dits de fil technique, est la résistance à l'abrasion.

C'est le cas par exemple des feutres, qui sont des structures composites comprenant un empilement de couches de tissés (obtenus à partir de monofilaments continus) et de couches de non tissés (obtenus à partir de fibres coupées), les couches étant assemblées en général par aiguilletage. L'augmentation de la résistance à l'abrasion permet en général d'augmenter la durée de vie des articles fabriqués à partir des fils, fibres ou filaments. Dans le cas des feutres pour machines à papier, qui sont réalisés à partir de fibres synthétiques, cette propriété est devenue critique pour de nombreuses raisons : remplacement des agents de blanchissage chimique par des particules solides par exemple de carbonate de calcium, augmentation des vitesses de production ou des températures d'utilisation des machines à papier qui sollicitent les feutres de façon plus critique.

C'est également le cas par exemple des tapis et des moquettes, des cordes et courroies, des filets, des tissus utilisés dans le domaine de la sérigraphie ou de la filtration. Dans ce cas, les sollicitations mécaniques de frottement ou abrasion sur ces articles sont telles que la propriété de tenue à l'abrasion caractérise directement leur durée de vie.

Une solution connue pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés est d'augmenter le degré de polymérisation du matériau synthétique à partir duquel ils sont fabriqués. C'est ainsi que sont développées des fibres fabriquées à partir de résines thermoplastiques de masse moléculaire de plus en plus importante. Cette augmentation de la masse moléculaire se traduit par une augmentation de la viscosité fondue du polymère. Le filage de fibres de très haute viscosité fondue nécessite en effet la mise en œuvre de pressions de filage très élevées et/ou de températures de filage très élevées qui peuvent provoquer des dégradations du polymère. Une alternative possible, décrite dans les brevets US 5234644 et US 5783501 consiste à produire des fils ou fibres de

masses moléculaires classiques puis à augmenter, a posteriori (sur la fibre dans le cas de US5234644 ou sur le feutre dans le cas de US5783501), la viscosité des polymères. Cette solution présente toutefois des limites. Ainsi cela ajoute une étape supplémentaire dans le procédé et nécessite l'emploi de solutions chimiques contenant des catalyseurs.

5 Une autre solution connue consiste à filer des polymères de haute masse moléculaire mais dont on cherche à diminuer la viscosité fondue. Cela peut être obtenu grâce à la mise en œuvre de polymères comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles sont par exemple décrits dans les documents FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069,
10 EP 0.632.703, EP 0.682.057 et EP 0.832.149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires de même masse moléculaire. Cependant les fils, fibres ou filaments obtenus à partir de ces polymères ne présentent pas de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion.

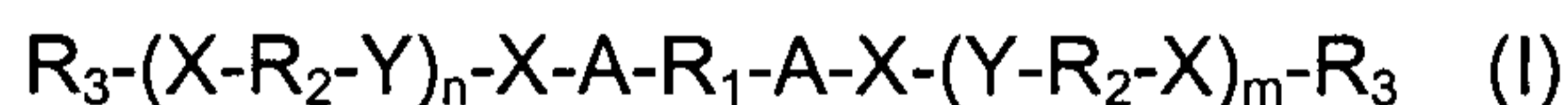
Une autre solution pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles réalisés à
15 partir de fibres consiste à utiliser des articles présentant une frisure tridimensionnelle, telle que décrite dans le brevet CA 2076726.

Il est également connu pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés d'introduire dans les fils des particules de taille nanométrique, telles que de la silice ou une montmorillonite. Ces articles sont notamment décrits dans le document
20 WO01/02629.

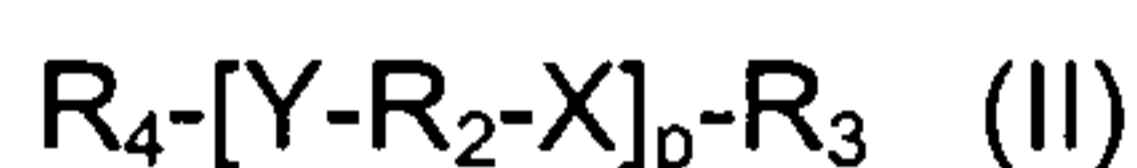
La présente invention a pour objectif de proposer une autre solution pour l'obtention d'articles filés à haute résistance à l'abrasion.

A cet effet l'invention propose des fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice
25 polymérique consistant en un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires
30 répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles

-X-Y- est un radical issu de la polycondensation de deux fonctions réactives F₁ et F₂ telles que

- 35 - F₁ est le précurseur du radical -X- et F₂ le précurseur du radical -Y- ou inversement,
- les fonctions F₁ ne peuvent réagir entre elles par condensation

- les fonctions F_2 ne peuvent réagir entre elles par condensation

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

5 - R_2 est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R_3, R_4 représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

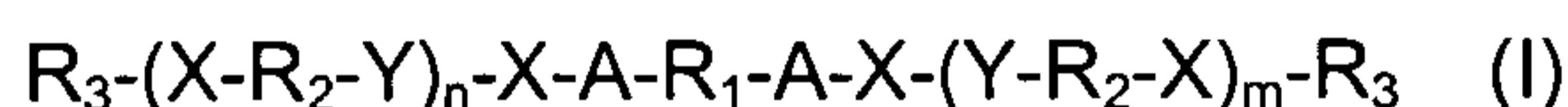
- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

10 - n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

Toutes les fonctions de polycondensation connues peuvent être utilisées dans le cadre de l'invention pour F_1 et F_2 .

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention ; la matrice polymérique est un polyamide A1 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



20 - 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$,

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$,

25 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R_2 est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R_3, R_4 représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

30 comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

- R_5 représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

35 - R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

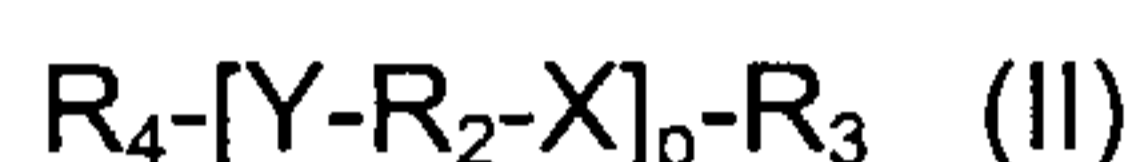
-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice polymérique de l'invention consiste en un polyester A2 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical ---O--- quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ quand X représente le radical ---O---

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ou ---O---

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

La matrice polymérique de l'invention peut également être un copolyesteramide.

Avantageusement m, n et p sont compris entre 100 et 400, notamment entre 100 et 300. m, n et p peuvent par exemple être compris entre 120 et 240. Il est à noter que les valeurs de m et n peuvent être égales. Les valeurs m, n et p peuvent aussi être égales.

Avantageusement, R₂ est un radical pentaméthylénique.

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention comprend avantageusement au moins 45%, de préférence au moins 60%, encore plus préférentiellement au moins 80% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I).

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention présente avantageusement une masse moléculaire en nombre au moins égale à 10000 g/mol, de préférence au moins égale à 20000 g/mol, plus préférentiellement au moins égale à 25000 g/mol.

Par masse moléculaire en nombre du polyamide A1 ou du polyester A2, on entend la masse moléculaire en nombre pondérée par les fractions molaires des deux types de chaînes macromoléculaires des formules (I) et (II).

Les fils, fibres, filaments de l'invention, comprenant dans leur matrice polymérique le polyamide A1 et/ou le polyester A2, présentent de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion. Ils sont en particulier adaptés à la fabrication de feutres pour machines à papier. L'utilisation du polyamide A1 ou du polyester A2 permet de filer à plus basse température et/ou à pression réduite par rapport aux conditions qui seraient nécessaires en l'absence du polyamide A1 ou du polyester A2. On peut ainsi soit obtenir des fils qui résistent mieux à l'abrasion, soit obtenir des fibres dont les propriétés sont similaires, avec un procédé moins contraignant (notamment en température de mise en œuvre ou en pression de filage).

Les fils, fibres et filaments selon l'invention peuvent contenir tous les additifs habituellement utilisés avec de tels polymères, par exemple les stabilisants thermiques, les stabilisants UV, les catalyseurs, les pigments et colorants, les agents antibactériens.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
- b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1



30

b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2



dans lesquelles

- R'₂ représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2

10 Par acide carboxylique ou radical carboxylique dans la présente invention, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters, les nitriles etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

15 Les monomères de formule (III_a) ou (III_b) sont de préférence les monomères de polyamides du type polyamide 6, polyamide 11, polyamide 12 etc. On peut citer à titre d'exemple de monomères de formule (III_a) ou (III_b) pouvant convenir dans le cadre de l'invention le caprolactame, l'acide 6-aminocaproïque, le lauryllactame etc. Il peut s'agir d'un mélange de monomères différents.

20 Comme exemples de monomères de formule (III_a') ou (III_b') pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut citer la caprolactone, la δ -valerolactone, l'acide 4-hydroxybenzoïque etc.

Le mélange de monomères peut également comprendre un monomère monofonctionnel utilisé classiquement dans la production des polymères comme limiteur de chaînes.

25 Le mélange de monomères peut également comprendre des catalyseurs.

Lors de l'opération de mélange des monomères, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieure à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1 %, et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Le taux d'humidité peut être mesuré selon la méthode de K. Fisher.

35 Ces catalyseurs, de préférence introduits en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%, peuvent être choisis parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-

hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171).

Avantageusement le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b'), préférentiellement entre 0,1 et 5 0,5% molaire.

Dans le cas du polyamide A1, la copolymérisation des monomères est réalisée dans des conditions classiques de polymérisation de polyamides obtenus à partir de lactames ou d'acides aminés.

Dans le cas du polyester A2, la copolymérisation des monomères est réalisée dans 10 des conditions classiques de polymérisation de polyesters obtenus à partir de lactones ou d'acides hydroxy-

La polymérisation peut comprendre une étape de finition afin d'obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le 15 polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou acides aminés ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou acides hydroxy- et d'un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les 20 fonctions réactives étant identiques. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12 etc.. Le polyester est par exemple le polycaprolactone, la poly(pivalolactone) etc..

Le composé difonctionnel est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

25 Avantageusement le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé difonctionnel, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence 30 inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence 35 Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171). Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une

matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Le composé difonctionnel de l'invention est de préférence représenté par la formule (IV) :

5 $X''-A-R1-A-X''$. (IV)

dans laquelle X'' représente un radical amine, un radical hydroxyle ou un groupement carboxylique ou leurs dérivés

R1 et A sont tels que décrits ci-dessus.

A titre d'exemple de radical X'' , on peut citer un radical amine primaire, amine
10 secondaire etc.

Le composé difonctionnel peut être un diacide carboxylique. A titre d'exemples de diacides, on peut citer l'acide adipique qui est l'acide préféré, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, les acides phtaliques tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique. Il peut s'agir d'un mélange comprenant des sous-produits issus de la
15 fabrication d'acide adipique, par exemple un mélange d'acide adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique.

Le composé difonctionnel peut être une diamine. A titre d'exemples de diamines, on peut citer l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine.

20 Le composé difonctionnel peut être un dialcool. A titre d'exemples de dialcools, on peut citer le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et polytetrahydrofurane.

Le composé fonctionnel peut être un mélange d'une diamine et d'un dialcool.

Dans le cas du polyamide A1, les fonctions réactives du composé difonctionnel
25 sont généralement des amines ou des acides carboxyliques ou dérivés.

Dans le cas du polyester A2, les fonctions réactives du composé difonctionnel sont généralement des alcools ou des acides carboxyliques ou dérivés.

De préférence le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide
30 isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le
35 polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames

et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acide, avec un composé de formule (V) :



dans laquelle

5 R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons
10 covalentes. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12. Le polyester est par exemple le polycaprolactone ou le poly(pivalolactone).

Le composé de formule (V) est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

Avantageusement le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids
15 par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé de formule (V), les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un
20 composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-
25 hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171). Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Tous les coupleurs de chaînes polymériques ou les agents d'extension de chaînes
30 polymériques connus de l'homme du métier, comprenant généralement deux fonctions identiques ou deux radicaux identiques, et réagissant sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes, peuvent être utilisés comme composé de formule (V).

35 Dans le cas de l'obtention de polyamide A1, le composé (V) peut par exemple réagir sélectivement avec les fonctions amine du polyamide dans lequel il est introduit. Ce composé ne réagira pas avec les fonctions acide du polyamide dans ce cas.

Les articles filés, fils, fibres ou filaments sont réalisés selon les techniques usuelles de filage à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique comprenant au moins le polyamide A1 ou le polyester A2 décrits ci-dessus. Le filage peut être réalisé immédiatement après la polymérisation de la matrice, celle-ci étant sous forme fondue. Il
5 peut être réalisé à partir d'un granulé comportant la composition.

Les articles filés selon l'invention peuvent être soumis à tous les traitements pouvant être effectués dans des étapes ultérieures à l'étape de filage. Ils peuvent en particulier être étirés, texturés, frisés, chauffés, retordus, teints, ensimés, coupés... Ces opérations complémentaires peuvent être réalisées de façon continue et être intégrées
10 après le dispositif de filage ou être réalisées de façon discontinue. Le liste des opérations ultérieures au filage n'a aucun effet limitatif.

L'invention concerne également des articles comprenant des fils, fibres et/ou filaments tels que décrits ci-dessus.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention, peuvent être utilisés sous forme tissée, tricotée ou non tissée.
15

Les fibres selon l'invention sont en particulier adaptées pour la fabrication de feutres pour machines à papier, et notamment pour les non-tissés des feutres pour machines à papier.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention peuvent être utilisés également comme
20 fils pour moquettes.

Ils peuvent aussi être utilisés, notamment les monofilaments, pour l'obtention de tissus dans le domaine de la sérigraphie pour les transferts d'impression, ou dans le domaine de la filtration.

Les fils, fibres, filaments de l'invention, et notamment les multifils, peuvent également être utilisés dans la fabrication de cordes, en particulier des cordes d'escalade, ou de courroies, notamment les courroies de convoyage.
25

Enfin les fils de l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de filets, en particulier les filets de pêche.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des
30 exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Tests de caractérisation :

- **Teneur en groupements terminaux**

Les teneurs en groupements terminaux acide [COOH] et amine [NH₂] sont dosées
35 par potentiométrie.

• **Calcul des taux molaires de chaînes répondant aux formules (I) et (II) précédemment décrites pour les polymères de l'invention**

Dans les exemples 1 à 3 ci-après, les polymères sont constitués d'un mélange de :

- chaînes linéaires correspondant à la formule (II) et comportant 2 extrémités différentes par chaîne (COOH et NH₂)
- de chaînes linéaires correspondant à la formule (I) et comportant 2 extrémités identiques par chaîne (2 fois COOH)

Dans ce cas particulier, R₃ est le radical hydroxyle et R₄ est le radical hydrogène (tels que définis dans le document)

Les taux molaire de chaînes répondant aux formules (I) et (II) sont estimés selon les formules suivantes :

$$\text{taux molaire (I)} = ([\text{COOH}] - [\text{NH}_2]) / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$$

$$\text{taux molaire (II)} = 2 * [\text{NH}_2] / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$$

• **Calcul de la masse moléculaire en nombre**

La masse moléculaire en nombre [M_N] est estimée selon les formules suivantes :

- dans les exemples comparatifs A et les exemples de l'invention, qui correspondent à des polymères linéaires (par polymère linéaire, on entend un polymère constitué de chaînes macromoléculaires comportant chacune 2 extrémités), on utilise la formule classique $[M_N] = 2 \cdot 10^6 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$

- dans les exemples comparatifs B, le polymère est un mélange de chaînes linéaires (2 extrémités par chaîne de polymère) et d'étoiles à 4 branches (4 extrémités par chaîne de polymère étoile), donc on utilise la formule établie dans le brevet WO 97/24388 : $[M_N] = 1 \cdot 10^6 / (Co + [\text{NH}_2])$ où $Co = ([\text{COOH}] - [\text{NH}_2]) / 4$ représente la concentration molaire du composé tétrafonctionnel constituant le motif cœur des étoiles (toutes les fonctions du motif cœur sont identiques : -COOH)

Dans toutes ces formules, les concentrations [COOH], [NH₂] et Co sont exprimées en μmol/g, la masse [M_N] étant exprimée en g/mol.

• **Normalisation de la Perte de Charge dans le pack (tête de filière)**

Dans les différents exemples décrits ci-après, on mesure une Perte de Charge (exprimée en bars) lors de la traversée du pack (tête de filière), composé d'éléments de filtration et des capillaires. Toutefois, selon la nature du polymère, il est nécessaire d'ajuster la température du pack et du polymère. Cela a pour effet de changer la valeur de la Perte de Charge. Il est bien connu que la viscosité fondue des polymères, ou dans ce cas, la Perte de Charge, varie avec la température selon une loi de type Arrhenius, qui permet par exemple, à partir des valeurs expérimentales (température T₁ et Perte de Charge ΔP₁) d'estimer la valeur de la Perte de Charge ΔP₂ à une autre température,

quelconque, T_2 . Ce calcul peut par ailleurs être étendu aux cas où les deux conditions de filage correspondent en plus à des débits différents (lorsque la variation en valeur absolue $|\Delta Q/Q|$ est inférieure à 50%), respectivement Q_1 et Q_2 :

$$\Delta P_2 = Q_2 / Q_1 \times \Delta P_1 \times \text{Exp} [E \times (1 / T_2 - 1 / T_1) / R]$$

- 5 Dans cette formule, T_1 et T_2 sont exprimés en degrés Kelvin, E l'énergie d'activation, exprimée en J/mol et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31$ J/mol/K).

Dans cette formule, le débit Q peut être mesuré, de façon totalement équivalente à plusieurs niveaux. Le plus simple est de mesurer le titre (l'unité étant le dtex, égale à la masse en g de 10000m de multifilament).

- 10 Dans ces conditions, Q s'obtient aisément en écrivant :

$$Q = t * v / 10000$$

Dans cette formule, le débit Q est exprimé en g/min, le titre t est exprimé en dtex=g/10000m et la vitesse v est exprimée en m/min.

- 15 Comme tous les essais ont été réalisés avec la même vitesse d'appel, il suffit dès lors de remplacer dans la formule précédente le rapport des débits Q_2/Q_1 par le rapport des titres t_2/t_1 .

Dans le cas du Polyamide, l'énergie d'activation E est égale à 60 kJ/mol (M.I. Kohan, Nylon Plastics, page 140, ed. John Wiley & Sons, Inc., 1973).

- 20 Afin de procéder à une comparaison des différentes conditions de filage (T_1 , ΔP_1) des exemples détaillés ci-après, il est procédé à une normalisation, c'est à dire que les valeurs de pertes de charges ΔP_1 mesurées à T_1 (variable d'un essai à l'autre) pour un débit de Q_1 (produit du titre en dtex par la vitesse en m/min, variables d'un essai à l'autre), sont toutes ramenées à la même température T_2 choisie égale à 250°C et au même débit Q_2 (équivalent à 200 dtex à 800 m/min) selon la formule précédente. Les
25 valeurs ΔP_2 des différents exemples peuvent dès lors être comparées entre elles.

- **Test de résistance à l'abrasion**

- 30 La figure 1 représente schématiquement l'appareillage utilisé pour le test de résistance à l'abrasion. La référence 1 représente le fil, la référence 2 un barreau en céramique, la référence 3 une masse de 3g, la référence 4 de l'eau.

- 35 Dans ce test, déjà décrit dans la littérature (conférence "Abrasion Resistant PA fiber", Man-Made Fiber Congress, Dornbirn, Sept 2002), un filament unitaire est soumis à une pré-tension de 3 g. Le fil est immergé dans un bain d'eau à 23°C . Le filament frotte contre un barreau de céramique de diamètre 10mm, commercialisé par la société Rothschild pour le test FFAB (« Felt Fiber Abrasion Tester ») de rugosités de surface $R_a=1,7\mu\text{m}$, $R_z=8,9\mu\text{m}$ et $R_{\text{max}}=11,3\mu\text{m}$. Le barreau est en rotation à 300 tours/minutes avec un angle de contact du fil sur le barreau (embarrage) de 90°.

Avant le test, le filament est tout d'abord préalablement désensimé pendant 1 heure dans un montage à Soxhlet dans de l'éther de pétrole puis conditionné pendant 24h dans un bain d'eau à 25°C.

On note le nombre total de tours avant la rupture du filament. Ce nombre est divisé
5 par le titre unitaire du brin afin de s'affranchir du titre du brin qui peut varier d'un essai à l'autre.

Au total, l'expérimentation est renouvelée 30 fois et on fait la moyenne des résultats.

10 Exemples :

Exemples Comparatifs A = polyamide 6

Synthèse

Les polyamides 6 appelés A1, A2, A3 et A4 sont synthétisés. Ils présentent les
15 caractéristiques suivantes :

Polyamide 6	[NH ₂]* μmol/g	[COOH]* μmol/g	[M _N]** g/mol
A1	44	53	20600
A2	31	51	24360
A3	36	39	26600
A4	35	35	28570

* mesures réalisées a posteriori sur le fil

** $[M_N] = 2 \cdot 10^6 / ([NH_2] + [COOH])$

20 **Filage**

Ces polyamides 6 sont filés dans les conditions suivantes :

- extrudeuse double-vis,
- température ajustée afin d'obtenir une filabilité satisfaisante
- filière de 10 trous
- 25 - refroidissement air
- vitesse d'appel de 800 m/min
- titre global de l'ordre de 200 à 240 dtex

Dans ces conditions de température et de débit, on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » (bloc filière comprenant les éléments de filtration et les
30 capillaires). Le tableau suivant précise les valeurs brutes (température, titre, perte de charge) ainsi que les valeurs renormalisées, c'est-à-dire ramenées à une température

constante (250°C) et un débit constant (correspondant à un titre de 200dtex pour une vitesse d'appel de 800m/min). La renormalisation est réalisée conformément à la formule précédemment décrite.

Polyamide 6	T ₁ °C	ΔP ₁ bars	t ₁ dtex	ΔP ₂ bars
A1	248	123	209	112
A2	264	143	240	171
A3	301	125	243	350
A4	307	151	240	488

5

Etirage

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture : environ 80%. Le fil ainsi obtenu est toujours composé de 10 filaments.

10

Exemples Comparatifs B = Polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoile

Synthèse

Les polyamides étoile B1, B2, B3 sont obtenus par copolymérisation à partir de caprolactame en présence d'environ 0,5% molaire de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

15

Polyamide 6 étoile	[NH ₂]* μmol/g	[COOH]* μmol/g	[M _N]** g/mol
B1	15	169	18690
B2	30	58	27080
B3	22	79	27720

* mesures réalisées a posteriori sur le fil

20

** $[M_N] = 1.10^{+6} / (([COOH]-[NH_2])/4 + [NH_2])$

Filage

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est de l'ordre de 240 dtex.

Comme précédemment, ces polymères sont filés dans les conditions de température et de débit telles que l'on ait une bonne filabilité. Dans ces conditions, on observe une perte de charge que l'on renormalise à température et débit constant, comme précédemment.

Polyamide 6 étoile	T ₁ °C	ΔP ₁ bars	t ₁ dtex	ΔP ₂ bars
B1	232	58	240	30
B2	287	148	242	304
B3	281	130	239	235

10 **Etirage**

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments.

Exemples 1-3 selon l'invention15 **Synthèse**

Ces polymères sont obtenus par polycondensation de caprolactame en présence d'acide adipique. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

Polyamide	Teneur en acide adipique mol. %	[NH ₂]* μmol/g	[COOH]* μmol/g	Taux molaire (I)	Taux molaire (II)	[M _N]** g/mol
1	0,6	8	122	88	12	15360
2	0,27	12	62	68	32	27030
3	0,18	15,5	50,5	53	47	30300

* mesures réalisées a posteriori sur le fil

20 ** $[M_N] = 2 \cdot 10^6 / ([NH_2] + [COOH])$

Filage

Les fils ainsi obtenus sont toujours composés de 10 filaments dont le titre global est de l'ordre de 200dtex.

Comme précédemment, ces polymères sont filés dans les conditions de température et de débit telles que l'on ait une bonne filabilité. Dans ces conditions, on observe une perte de charge que l'on renormalise à température et débit constant, comme précédemment.

Polyamide	T ₁ °C	ΔP ₁ bars	t ₁ dtex	ΔP ₂ bars
1	225	67	212	32
2	277	128	220	229
3	298	191	212	574

10 Etirage

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9,9 dtex.

15 Exemple 4 : Mesure de la résistance à l'abrasion

Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques en termes de fluidité et de tenue à l'abrasion des exemples comparatifs A, B ainsi que des exemples conformes à l'invention.

20

Tableau 1

	ΔP _{normalisée} (bars)	[M _N] (g/mol)	Abrasion (cycles/dtex)
Ex comparatif A1	112	20 600	185
Ex comparatif A2	171	24 360	211
Ex comparatif A3	350	26 600	283
Ex comparatif A4	488	28 570	335
Ex comparatif B1	30	18 690	130
Ex comparatif B2	304	27 080	214
Ex comparatif B3	235	27 720	182
Ex 2	229	27 030	272
Ex 3	574	30 300	385

La Figure 2 est un graphique représentant en abscisse la perte de charge lors de la traversée du pack (exprimée en bars), et en ordonnée la résistance à l'abrasion

(exprimée en cycle/dtex). Sur cette Figure 2, les polymères A sont représentés par des losanges, les polymères B sont représentés par des carrés, et les polymères 2-3 sont représentés par des triangles.

Il apparaît que pour les polymères testés, la résistance à l'abrasion est directement liée à la perte de charge (elle-même directement liée à la masse moléculaire). En d'autres termes, l'amélioration de cette propriété d'usage n'est possible qu'aux dépens de l'augmentation de la perte de charge, c'est-à-dire la dégradation de la processabilité. Or, cette perte de charge (ou viscosité fondue) ne peut infiniment être augmentée sans induire de dégradation thermique du polymère, par exemple.

10 Par rapport à la corrélation résistance à l'abrasion – perte de charge des exemples comparatifs A, il apparaît que les exemples comparatifs B, obtenus ici par mélange avec des étoiles à 4 branches se traduisent par une dégradation du compromis.

En revanche, les exemples conformes à l'invention, se traduisent par une amélioration du compromis, c'est-à-dire par la possibilité d'obtenir des résistances à l'abrasion supérieures pour une même processabilité.

15

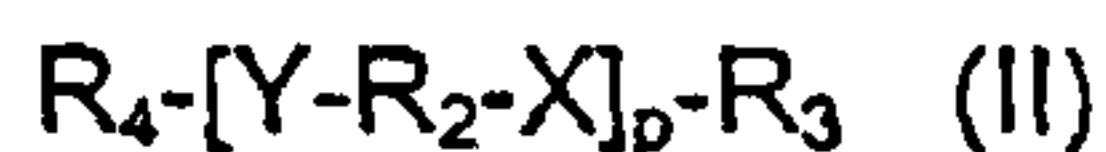
REVENDEICATIONS

1. Fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice polymérique consistant en un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire bornes comprises, de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante:



- 0 à 70% molaire bornes comprises, de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante:



10 dans lesquelles

-X-Y- est un radical issu de la condensation de deux fonctions réactives F₁ et F₂ telles que

- F₁ est le précurseur du radical -X- et F₂ le précurseur du radical -Y- ou inversement,

- les fonctions F₁ ne peuvent réagir entre elles par condensation

- les fonctions F₂ ne peuvent réagir entre elles par condensation

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

20

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

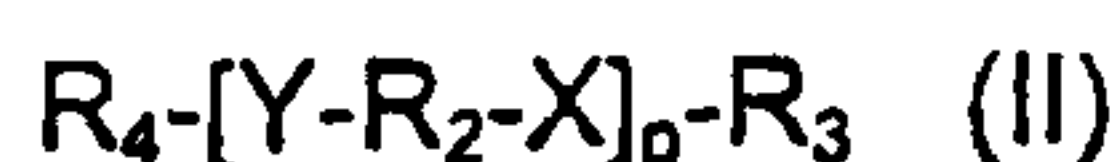
- n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500.

2. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyamide A1 constitué de :

- 30 à 100% molaire bornes comprises, de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante:



- 0 à 70% molaire bornes comprises, de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante:



dans lesquelles :

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

10 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

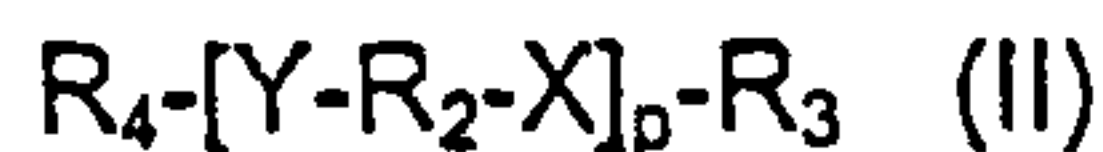
20 - n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500.

3. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyester A2 constitué de :

- 30 à 100% molaire bornes comprises, de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante:



- 0 à 70% molaire bornes comprises, de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante:



dans lesquelles :

- Y est le radical ---O--- quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ quand X représente le radical ---O---

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

10 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ou ---O---

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

- n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500.

4. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 3; caractérisés en ce que n, m et p sont compris entre 100 et 300.

5. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 comprend au moins 45% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I).

20 6. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 présente une masse moléculaire en nombre au moins égale à 25000 g/mol.

7. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que R₂ est un radical pentaméthylénique.

8. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant:

- a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
- b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1



10 b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2



dans lesquelles

- R'₂ représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- 20 • Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2.

9. Fils, fibres et filaments selon la revendication 8, caractérisés en ce que le

composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b').

10. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides avec un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques.

10 11. Fils, fibres et filaments selon la revendication 10 caractérisés en ce que le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

12. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est représenté par la formule (IV):



dans laquelle X'' représente un radical amine, un radical hydroxyle, un groupement carboxylique ou leurs dérivés.

20 13. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane.

14. Fils, fibres et filaments selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides, avec un composé de formule (V):



dans laquelle

- R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 10 • G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes.

15. Fils, fibres et filaments selon la revendication 14, caractérisés en ce que le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

16. Article comprenant des fils, fibres et/ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

20 17. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un feutre pour machine à papier.

18. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tapis ou d'une moquette.

19. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une corde ou d'une courroie.

20. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tissu pour transfert d'impression ou pour filtration.

21. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un filet.

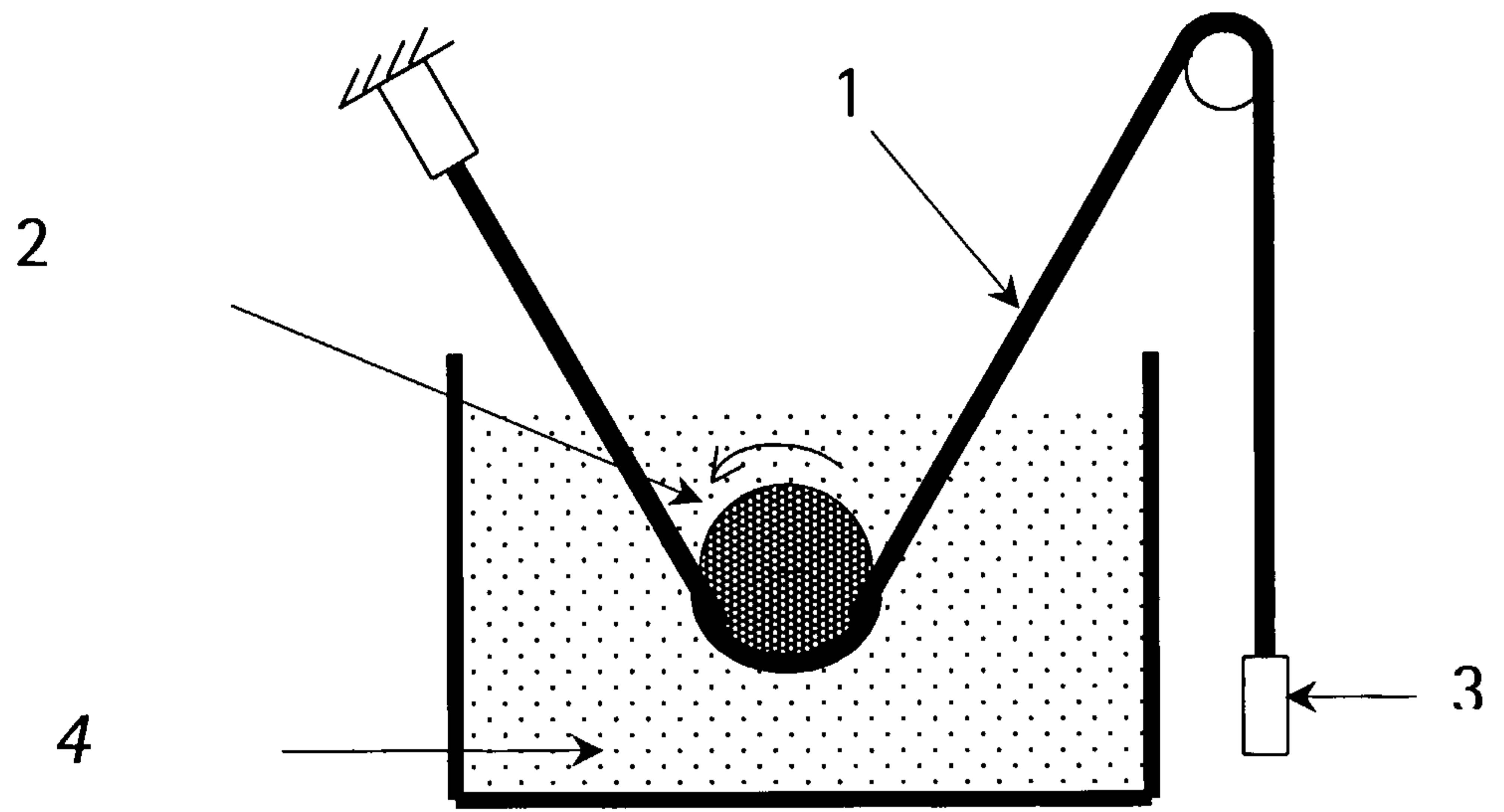


FIGURE 1

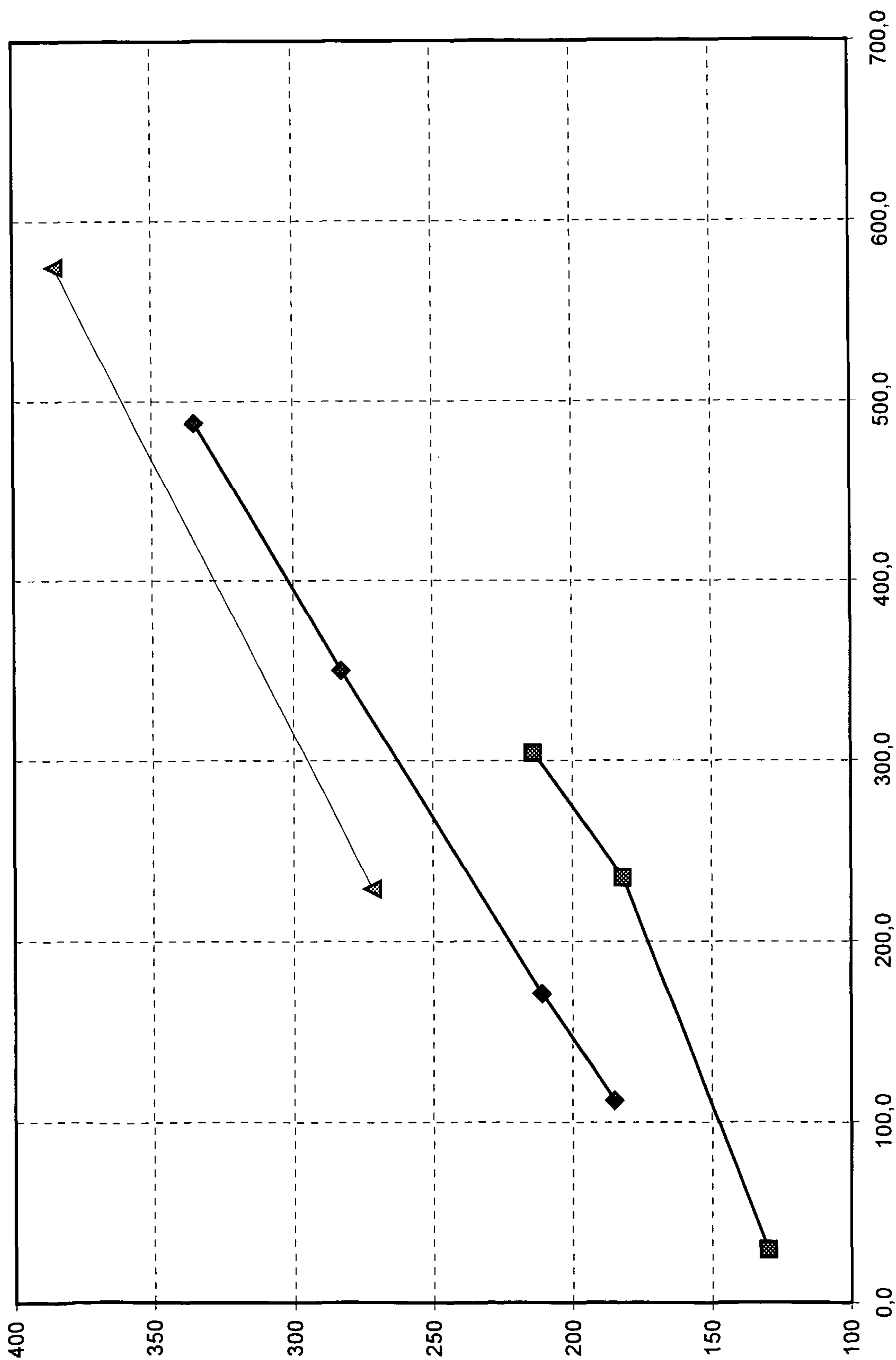


FIGURE 2

