

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) № de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 479 742

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 06872**

(54) Stratifié de tissu chimiquement résistant.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). B 32 B 5/02; B 29 H 9/02; B 32 B 7/12, 25/02, 25/04;
B 32 B 27/12, 27/34; B 65 D 85/84, 90/02.

(22) Date de dépôt..... 6 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 7 avril 1980, n° 137.946.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 9-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : GOODYEAR AEROSPACE CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Charles A. Suter.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant pouvant être utilisé comme fermeture supérieure (top enclosure) pour un réservoir de stockage de produits chimiques. Elle concerne 5 aussi un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, présentant une résistance à la perméation des produits chimiques.

Jusqu'à présent, les stratifiés de tissu enduit chimiquement résistants étaient généralement des tissus 10 revêtus sur les deux côtés de caoutchouc nitrile ou de polyuréthane.

Lorsqu'on souhaitait que le taux de perméation d'un produit chimique retenu par le tissu soit faible, on incorporait au stratifié une pellicule barrière en appliquant 15 une pellicule telle qu'un Nylon ou un autre revêtement soluble similaire à partir d'une solution.

On trouvera un exemple d'un stratifié complexe de ce type dans le brevet des E.U.A. N° 3.951.190 relatif à une pile à combustible résistant à la chaleur. Cette invention concerne 20 une couche barrière, par exemple en polyamide ou en époxyde, destinée à retenir le combustible. Une couche de tissu est fixée de chaque côté de la couche barrière au moyen d'un adhésif. On applique ensuite sur la couche de tissu un polyuréthane. Le côté de la couche de tissu collée 25 à l'adhésif est généralement enduit de caoutchouc nitrile.

L'utilisation de barrières appliquées à partir de solutions conformément à cette technique antérieure limite les possibilités d'utilisation de ces stratifiés de tissu 30 enduit chimiquement résistants, car le nombre et la qualité des résines barrières solubles disponibles sont limités. Dans la présente invention, on utilise dans le stratifié des barrières sous forme de pellicules préformées fines ou de matières inertes.

35 L'utilisation comme barrière de pellicules préformées fines de matières inertes est simplifiée en utilisant une couche de caoutchouc, à laquelle est incorporé un

adhésif entre la pellicule et le tissu imprégné. Dans la technique antérieure, il a toujours été soutenu que l'on ne pouvait coller des pellicules inertes à un caoutchouc qu'en utilisant un adhésif à base de solvant appliqué à 5 la pellicule. Le mode opératoire n'est pas désiré dans la production de tissus caoutchoutés en raison de la nature de l'appareillage communément utilisé dans l'industrie.

L'utilisation d'un caoutchouc sec auquel est incorporé un adhésif est décrite comme utile, selon la technique antérieure, pour lier du caoutchouc à certains tissus tissés destinés à être utilisés dans des pneumatiques ou des tuyaux de caoutchouc. La technique antérieure n'a jamais montré qu'une telle technique pouvait être utilisée pour lier des pellicules inertes à du caoutchouc, et en 15 fait, l'intérêt potentiel de ces stratifiés n'a jamais été reconnu.

Un des buts de l'invention est donc de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant qui soit suffisamment tenace et solide.

20 Un autre but de l'invention est de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-dessus, qui soit résistant aux solvants et possède une bonne résistance à la perméation.

Un autre but de l'invention est de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-dessus, dans lequel le tissu est plongé dans une solution caoutchouc-adhésif phénolique ou imprégné de celle-ci.

30 Un autre but de l'invention est de fournir un tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-dessus, dans lequel une couche de caoutchouc est collée sur un côté de ce tissu imprégné, cette couche de caoutchouc contenant un système d'adhésif sec.

Un autre but de l'invention est de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-dessus, qui puisse être produit économiquement.

35 Un autre but de l'invention est de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-

dessus, dans lequel cette couche de tissu est un Nylon, un polyester ou du polypropylène.

Un autre but de l'invention est de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-dessus, dans lequel ce stratifié peut être utilisé dans des domaines tels que couvercles de réservoirs imperméables, etc.

Un autre but de l'invention est de fournir un stratifié de tissu enduit chimiquement résistant, comme ci-dessus, dans lequel cette couche de caoutchouc contient un revêtement préformé chimiquement résistant tel que du fluorure de polyvinyle, du fluorure de polyvinylidène, un Nylon ou du polytétrafluoréthylène.

Les buts de l'invention ainsi que d'autres ressortiront mieux de la description ci-après des modes de réalisation préférés.

D'une manière générale, le stratifié de tissu chimiquement résistant comprend : une couche de tissu, cette couche de tissu étant imprégnée d'un mélange liquide d'un caoutchouc et d'un système adhésif, le caoutchouc étant constitué de composés choisis parmi un polymère préparé à partir d'un monomère d'un diène conjugué en C₄ à C₁₀, d'un caoutchouc nitrile et d'un polychloroprène, une couche de caoutchouc, cette couche de caoutchouc étant fixée à et collée sur un côté de ce tissu imprégné, la couche de caoutchouc étant constituée d'un composé choisi parmi le cis-1,4-polyisoprène naturel, un polymère d'un monomère, d'un diène conjugué en C₄ à C₁₀, du caoutchouc nitrile et du polychloroprène, une couche de substrat, cette couche de substrat comprenant un mélange d'un caoutchouc et d'un système d'adhésif phénolique sec, la couche de substrat étant fixée sur l'autre côté de la couche de tissu imprégné, le caoutchouc de couche de support étant constitué d'un composé choisi parmi un polymère constitué d'un monomère qui est un diène conjugué en C₄ à C₁₀, le caoutchouc nitrile et le polychloroprène, et une pellicule préformée chimiquement résistante placée sur la couche de

substrat, la couche de substrat faisant adhérer la pellicule préformée chimiquement résistante à la couche de tissu imprégné.

La figure 1 est une vue en coupe transversale montrant les diverses couches du stratifié de l'invention.

Conformément aux concepts de la présente invention, il est fourni un stratifié chimiquement résistant ayant une bonne résistance chimique aux solvants, aux acides et aussi une très faible perméabilité à divers gaz.

Sur la figure 1, le stratifié de tissu enduit chimiquement résistant est indiqué d'une manière générale par le nombre 10. La couche de tissu 12 peut avoir n'importe quelle armure souhaitée et elle est constituée de polyester ou de Nylon (en particulier pour les applications avec des solvants), de polypropylène (en particulier pour des applications avec des acides) ou d'associations de ceux-ci. Un tissu constitué de ces matières présente une excellente résistance aux acides ainsi qu'aux solvants tout en étant solide.

La couche de tissu 12 est en général imprégnée d'un mélange 14 caoutchouc-adhésif par n'importe quel procédé classique tel que le trempage dans une solution caoutchouc-adhésif. D'une manière générale, on peut utiliser n'importe quel adhésif approprié connu dans la technique, par exemple un système d'adhésif phénolique dissous dans n'importe quel solvant classique, par exemple la méthyl éthyl cétone. Comme le constateront les spécialistes, le choix d'un caoutchouc et d'un adhésif précis est déterminé par les caoutchoucs utilisés pour les couches 16 et 18 ainsi que par l'environnement chimique particulier dans lequel le stratifié de tissu enduit chimiquement résistant sera utilisé. En général, n'importe quelle résine phénolique soluble classique convient.

Bien que l'on puisse généralement utiliser n'importe quel caoutchouc tel qu'un caoutchouc naturel, c'est-à-dire un cis-1,4-polyisoprène, des caoutchoucs préparés à partir de diènes en C₄ à C₁₀ tels que le

butadiène, le cis-1,4-polyisoprène synthétique, l'isoprène, etc, on préfère un caoutchouc ayant une bonne résistance aux solvants et/ou aux acides. On préfère donc des caoutchoucs nitrile, c'est-à-dire des copolymères du butadiène 5 et de l'acrylonitrile. On préfère de même le polychloroprène (néoprène).

La couche de tissu 12 peut être imprégnée de n'importe quelle manière classique telle qu'enduction à la racle, trempage, etc. En outre, la couche de tissu 12 10 peut n'être imprégnée que partiellement, c'est-à-dire de telle sorte que tous ses vides ne soient pas remplis par la solution caoutchouc-adhésif. Cependant, comme le montre le dessin, il est souhaitable qu'une mince couche du système caoutchouc-adhésif 12 revête effectivement les 15 deux faces de la couche de tissu 12. Cette caractéristique favorise l'adhérence des couches 16 et 18 au tissu et apporte à l'ensemble du stratifié une intégrité structurale.

La couche extérieure 16 est constituée d'un caoutchouc qui peut être n'importe lequel des caoutchoucs énumérés ci-dessus qui sont utilisés dans le mélange adhésif-caoutchouc 14. Comme le montre le dessin, la couche 16 20 est généralement plus épaisse que la couche de tissu imprégné ou trempé 12 et la couche d'enduction 14 sur chaque côté de ses côtés. La couche externe 16 est avantageusement résistante aux solvants et/ou aux acides, et par conséquent, il est souhaitable d'utiliser du polychloroprène, ou mieux du caoutchouc nitrile. En raison de la nature adhésive de la couche 14, on obtient une bonne adhérence 25 entre la couche 16 et la couche 14. Comme la couche externe 16 sera en général exposée aux intempéries, on peut ajouter une faible quantité de divers composés connus des spécialistes, parmi lesquels le polychlorure de vinyle, pour lui conférer une bonne résistance à l'ozone et une 30 bonne résistance aux rayons ultra-violets.

Sur l'autre côté de la couche de fibres à laquelle est fixé le mélange caoutchouc-adhésif 14, et qui en fait

l'imprègne, on applique une couche de caoutchouc de substrat 18. Comme pour la couche externe 16, le but de la couche de substrat 18 est de conférer une intégrité structurale à la couche de tissu 12 et de la protéger. Cette 5 couche est donc assez épaisse, comme le montre le dessin, et elle a avantageusement une épaisseur globale supérieure à la combinaison de la couche de tissu 12 et des couches caoutchouc-adhésif dont elle est imprégnée et revêtue. Le caoutchouc peut être constitué de l'un quelconque des 10 caoutchoucs énumérés ci-dessus, et, compte tenu des exigences d'utilisation, ce sera avantageusement le chloroprène, et de préférence le caoutchouc nitrile. Comme la couche chimiquement résistante 20 doit être collée au stratifié, la couche de substrat 18 contient un adhésif 15 sec. En d'autres termes, tandis que le mélange de caoutchouc 14 utilise un système de résine ou d'adhésif du type humide, c'est-à-dire du type à solvant, la couche 18 contient un adhésif sec.

Une classe particulière de résines adhésives sèches 20 qui s'est révélée donner une bonne adhérence est celle des résines phénoliques. Ces résines sont bien connues des spécialistes. Par chauffage, elles donnent lieu à un durcissement ou à une réticulation entre les divers polymères, conduisant à la force d'adhérence voulue. Un type préféré 25 de système adhésif phénolique utilise des constituants phénoliques typiques, qui sont indiqués dans n'importe quel manuel de chimie ou traitant des adhésifs, par exemple le résorcinol et le formaldéhyde. Ainsi, on peut faire réagir le résorcinol et le formaldéhyde pour donner un monomère 30 méthylol. La condensation du monomère au cours de la vulcanisation produit une résine résorcinol-formaldéhyde par formation de ponts méthylène. La silice catalyse la formation de monomère tout en retardant la formation de résines réticulées de masse moléculaire élevée. On pense que la 35 forte adhérence qui en résulte est due au fait que la résine résorcinol-formaldéhyde forme des liaisons hydrogène avec le substrat. Comme exemples de ces systèmes phénoli-

ques contenant de la silice, on citera des produits de la Mobay Chemical Corp. tels que le Cohedur A et le Cohedur RL avec de la silice. On peut également utiliser le Cohedur RS, mélange de résorcinol et d'acide stéarique. Comme 5 accélérateur et donneur de formaldéhyde, on peut utiliser le Rhenogran Hexa, une hexaméthylène tétramine dispersée dans un copolymère éthylène-acétate de vinyle contenant des agents dispersants spéciaux. On peut aussi utiliser le Cohedur RK, diacétate de résorcinol absorbé sur silice, 10 en association avec de la silice et des donneurs de formaldéhyde tels que le Cohedur A. Une autre résine phénolique contenant de la silice est le système HRH, système de compoundage du caoutchouc de PPG Industries. Le système HRH utilise essentiellement de la silice hydratée, du résor- 15 cinol et de l'hexaméthylène tétramine que l'on peut faire réagir en divers stades pour former un adhésif puissant. Naturellement, la présente invention n'est pas limitée à ces composés ou systèmes particuliers. La quantité de résine phénolique est comprise entre environ 1 et environ 20 50 parties, de préférence entre environ 2 et environ 10 parties, par rapport au poids total du caoutchouc nitrile et de la résine phénolique.

La couche 20, qui doit fréquemment venir au contact de solvants, d'acides ainsi que de divers autres composés 25 chimiques, est constituée d'une matière inerte ayant une bonne résistance aux solvants, une bonne résistance aux acides, et elle est imperméable à la plupart des gaz. Comme matières représentatives, on citera les Nylons (par exemple le Nylon 66 ou le poly- ϵ -caprolactame), le poly- 30 tétrafluoréthylène, le fluorure de polyvinylidène ou le fluorure de polyvinyle. L'épaisseur de la couche peut être très faible du moment que cette couche suffit pour obtenir la résistance aux solvants, la résistance à la perméation, etc, désirées.

35 Le stratifié 10 est donc un stratifié très solide, très durable et très résistant chimiquement, qui peut être utilisé dans des dessus de réservoirs pour éviter la perte

du solvant ou du constituant qui s'y trouve. Par exemple, le stratifié peut être appliqué sur le dessus d'un réservoir à chlorure de vinyle, ses extrémités étant fixées au réservoir de manière à assurer l'étanchéité aux gaz de
5 n'importe quelle manière classique. En outre, le stratifié peut avoir une taille quelconque pour permettre la dilatation au moyen d'une disposition appropriée telle que plis accordéon, ondulations, plis, etc, de façon à ce qu'il puisse s'adapter à des niveaux variables dans le
10 réservoir. Une autre application intéressante est constituée par les dispositifs d'étanchéité dans l'industrie chimique. Il existe évidemment de nombreuses autres utilisations, chaque fois que l'on désire un matériau solide, résilient et imperméable.

15 Il est clair que l'on peut faire varier les épaisseurs des divers stratifiés en fonction des besoins et des applications. Comme exemples représentatifs de produits chimiques dans lesquels le stratifié 10 peut être utilisé, on citera le chlorure de vinyle monomère, le benzène, les
20 produits pétroliers, les solvants chlorés, par exemple le trichloréthylène, le perchloréthylène, etc.

En outre, on peut ajouter divers additifs classiques aux diverses couches, comme le savent les spécialistes. Par exemple, les diverses couches de caoutchouc peuvent contenir des matières de compoundage, par exemple des accélérateurs, des quantités variables de noir de carbone, d'acide stéarique, etc, de l'oxyde de zinc, des plastifiants tels que le phtalate de dioctyle, des agents de vulcanisation soufrés, etc. Ainsi, les diverses couches
25 de caoutchouc peuvent être vulcanisées après formation du mélange pour former une structure solide et cependant résiliente.

On a fabriqué un stratifié ayant la structure suivante :

COMPOSE	Poids en G/M ²
Caoutchouc nitrile (NRCG-4908, copolymère butadiène-acrylonitrile à teneur élevée (43 %) en acrylonitrile, ayant une viscosité de polymère M/L - 4 à 100°C de 82-94, fabriqué par la Goodyear Tire and Rubber Company, auquel on ajoute des ingrédients normaux de compoundage.	719,4
Mélange caoutchouc nitrile-adhésif phénolique dans la méthyl éthyl cétone contenant du Chemigum N-5, un copolymère butadiène-acrylonitrile à teneur élevée (39 % en poids) en acrylonitrile, ayant une viscosité de polymère de M/L - 4 à 100°C de 91-109, fabriqué par la Goodyear Tire and Rubber Company, auquel on ajoute des ingrédients normaux de compoundage et 30 parties en poids, pour 100 parties en poids de caoutchouc nitrile, d'une résine phénolique 7040 fabriquée par l'Emhart Corporation.	67,87
Tissu de Nylon fabriqué par la Burlington Industrial Fabrics Co.	203,6
Couche de substrat contenant 100 parties en poids de NRCG-4908 tel que décrit ci-dessus, contenant les ingrédients de compoundage, à laquelle on a ajouté 6,5 parties en poids de Cohedur RL, fabriqué par la Mobay Chemical Co. et 55 parties en poids de Hi-Sil (silice en fines particules fabriquée par PPG Industries) pour 100 parties en poids de caoutchouc nitrile.	719,4
Fluorure de polyvinyle (pellicule Tedlar fabriquée par DuPont).	56,3

Le stratifié est fabriqué de la manière suivante :

On commence par tremper le tissu de Nylon dans la solution de mélange caoutchouc nitrile-adhésif phénolique.

On applique ensuite le caoutchouc nitrile sur un côté de

5 tissu au moyen d'une calandre. Puis on applique la couche de substrat contenant le mélange de caoutchouc nitrile et d'adhésif sec sur l'autre côté avec une calandre. On colle enfin la pellicule de polyfluorure de vinyle en la faisant passer avec la structure de tissu enduit entre des cylindres presseurs. On enroule alors le stratifié ainsi fabriqué,

10 ayant le tissu enduit imprégné comme couche centrale, sur un grand tambour d'acier et on le place dans un autoclave où le stratifié est durci par la vapeur à 138°C pendant 90 minutes.

15 On retire le stratifié durci du tambour et on le soumet à un essai d'imperméabilité à la vapeur de chlorure de vinyle de la manière suivante :

Le stratifié est utilisé comme fermeture sur une coupe contenant du chlorure de vinyle monomère gazeux sous

20 3,43 kPa. Les déterminations des quantités de chlorure de vinyle diffusant à travers le stratifié ont été effectuées en dosant le chlorure de vinyle dans l'atmosphère adjacente au stratifié au moyen d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse. On trouve une perméabilité de

25 100 ml/24 h.m²/3,43 kPa contre 1100 ml/24 h.m²/3,43 kPa lorsqu'on utilise un stratifié de tissu enduit. Comme le montrent ces essais, la structure conforme à l'invention n'est pas seulement solide et durable, elle conduit à une diminution spectaculaire de la perméation de la vapeur de

30 chlorure de vinyle, soupçonnée d'être cancérogène.

REVENDICATIONS

1. Stratifié de tissu chimiquement résistant, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une couche de tissu, cette couche de tissu étant imprégnée d'un mélange liquide d'un caoutchouc et d'un système adhésif, le caoutchouc étant constitué de composés choisis parmi un polymère préparé à partir d'un monomère, d'un diène conjugué en C_4 à C_{10} , le caoutchouc nitrile et le polychloroprène,

- une couche de caoutchouc, cette couche de caoutchouc étant fixée et collée sur un côté de ce tissu imprégné, la couche de caoutchouc étant constituée d'un composé choisi parmi le cis-1,4-polyisoprène naturel, un polymère préparé à partir d'un monomère, d'un diène conjugué en C_1 à C_4 , le caoutchouc nitrile et le polychloroprène,

- une couche de substrat, cette couche de substrat comprenant un mélange de caoutchouc et d'un système d'adhésif phénolique sec, la couche de substrat étant fixée à l'autre côté de la couche de tissu imprégné, le caoutchouc de cette couche de support étant constitué d'un composé choisi parmi un polymère préparé à partir d'un monomère d'un diène conjugué en C_4 à C_{10} , le caoutchouc nitrile et le polychloroprène, et

- une pellicule préformée chimiquement résistante placée sur la couche de substrat, la couche de substrat faisant adhérer la pellicule préformée chimiquement résistante à la couche de tissu imprégné.

2. Stratifié de tissu chimiquement résistant suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le tissu est choisi parmi les polyesters, le Nylon et le polypropylène, en ce que l'adhésif du mélange adhésif-caoutchouc imprégnant le tissu est un adhésif phénolique, la proportion de cet adhésif phénolique étant d'environ 1 à environ 50 parties en poids par rapport à l'adhésif et au caoutchouc, la proportion de caoutchouc dans la couche de substrat allant d'environ 1 à environ 50 parties en poids, et en ce que la pellicule chimiquement résistante est choisie

parmi le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, le polytétrafluoréthylène et les Nylons.

3. Stratifié de tissu chimiquement résistant suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le caoutchouc du mélange d'imprégnation du tissu constitué de caoutchouc et d'adhésif phénolique est choisi parmi le caoutchouc nitrile et le polychloroprène, en ce que le caoutchouc de la couche de caoutchouc est choisi parmi le caoutchouc nitrile et le polychloroprène, et en ce que 10 le caoutchouc de la couche de substrat est choisi parmi le caoutchouc nitrile et le polychloroprène.

4. Stratifié de tissu chimiquement résistant suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le système d'adhésif phénolique sec présent dans la couche de substrat contient de la silice.

5. Stratifié de tissu chimiquement résistant suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le système adhésif de la couche de support, avant durcissement, contient du résorcinol.
- 20 6. Stratifié de tissu chimiquement résistant suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le caoutchouc de la couche de substrat est présent à raison d'environ 2 à environ 10 parties en poids.

7. Stratifié de tissu chimiquement résistant suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le caoutchouc imprégnant le tissu est du caoutchouc nitrile, en ce que ce caoutchouc présent dans la couche de support est du caoutchouc nitrile, et en ce que la pellicule chimiquement résistante est du fluorure de polyvinyle.

