

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 485 043

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 12038**

-
- (54) Fibres spandex résistant au chlore et leur préparation.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.³). D 01 F 8/18.
- (22) Date de dépôt..... 18 juin 1981.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 20 juin 1980, n° 161.606.
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 24-12-1981.
- (71) Déposant : Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux EUA.
- (72) Invention de : Kenneth Edward Martin.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.
-

L'invention concerne des fibres spandex destinées à servir dans des milieux aqueux chlorés, comme ceux que l'on rencontre dans les piscines. En particulier, l'invention concerne des fibres de ce genre qui contiennent de l'oxyde de zinc finement divisé.

Les fibres spandex, formées de polymères synthétiques à longue chaîne qui comprennent au moins 85% de polyuréthannes segmentés, sont bien connues. On utilise des fils de fibres de ce genre pour fabriquer des étoffes attrayantes qui sont utiles, entre autres, pour les vêtements de bain comme les maillots. Toutefois, l'eau des piscines est chlorée à un tel point que la teneur en chlore actif est habituellement de 0,5 à 3 ppm (parties par million) ou davantage. L'exposition des fibres spandex de polyuréthane à un tel milieu peut entraîner une dégradation des propriétés physiques (par exemple de la ténacité) de la fibre. Du point de vue pratique, on peut tolérer une certaine dégradation sans que ses effets soient observables pour l'usager des étoffes fabriquées avec ces fibres. Cependant, il est nécessaire d'améliorer la résistance à la dégradation causée par le chlore, spécialement pour les fils à faible titre (par exemple inférieur à 11 tex). Un but de l'invention est d'apporter une telle amélioration.

L'invention concerne une fibre spandex ayant une résistance améliorée à la dégradation causée par le chlore caractérisée en ce qu'elle contient, à l'état dispersé, une quantité efficace d'oxyde de zinc finement divisé et de grande pureté, titrant au moins 99,4% de ZnO; de préférence, une teneur d'au moins 99,7% de ZnO convient particulièrement pour l'invention. Des concentrations d'oxyde de zinc aussi faibles que 0,5% ou aussi fortes que 10% ou davantage peuvent être efficaces mais la concentration préférée d'oxyde de zinc est de 1 à 3% du poids de la fibre. La grosseur moyenne préférée de particules est de 0,1 à 1 μ m.

Le terme "fibre", tel qu'employé ici, comprend

les fibres discontinues et/ou les filaments continu.

Selon l'invention, la quantité efficace d'oxyde de zinc finement divisé peut varier dans une gamme assez large. On obtient des améliorations de la résistance à la dégradation causée par le chlore avec des concentrations d'oxyde de zinc aussi faibles que 0,5%.
5 Toutefois, on obtient de plus grandes améliorations lorsque la concentration est d'au moins 1%. On peut parfois utiliser de fortes concentrations d'oxyde de zinc dans la fibre (par exemple 10% ou davantage) mais on utilise habituellement une concentration inférieure à 5% parce que des quantités excessives de l'additif ont une influence nuisible sur certaines des propriétés physiques de la fibre (telle qu'elle est fabriquée), en comparaison 10 de la même fibre sans l'oxyde de zinc comme additif.
15 La gamme préférée de concentrations d'oxyde de zinc dans la fibre est donc de 1 à 3%.

L'oxyde de zinc utilisé comme additif selon l'invention est finement divisé. Cela permet de distribuer l'oxyde de zinc dans la fibre de façon plus homogène qu'on ne pourrait y arriver si les particules d'oxyde de zinc étaient plus grosses. Généralement, on utilise des particules fines, par exemple d'une grosseur moyenne inférieure à 5 μm . Des particules dont la grosseur moyenne est supérieure à 5 μm peuvent conduire à des difficultés dans le filage des fibres et, par conséquent, on les évite généralement. Des particules d'oxyde de zinc disponibles dans le commerce ayant une grosseur moyenne de 0,1 μm ou même un peu plus petites sont satisfaisantes. 20 La gamme préférée de grosseur moyenne de particules est de 0,1 à 1 μm .

Un oxyde de zinc de grande pureté (par exemple au moins 99,4% de ZnO) convient pour l'utilisation dans l'invention. Bien qu'un oxyde de zinc moins pur puisse 25 donner quelque amélioration de résistance à la dégradation causée par le chlore, la matière de plus grande pureté assure une bien meilleure résistance à la dégra-

dation par le chlore et moins d'effets nuisibles sur les propriétés physiques et la persistance de blancheur de la fibre. On peut fabriquer de l'oxyde de zinc de grande pureté en oxydant le zinc métallique comme dans

5 le procédé "indirect" ou "procédé français" ou analogue; au contraire, le procédé "direct" ou "procédé américain" ne procure pas de l'oxyde de zinc de si haute pureté. Parmi les oxydes de zinc de grande pureté convenables du commerce figurent l'"Azo"-77 (vendu par Asarco de

10 Columbus, Ohio), le "Kadox"-15 (vendu par New Jersey Zinc Company de Bethlehem, Pennsylvanie), l'oxyde de zinc n° 20 ou n° 911 (vendu par St. Joe Zinc Company de Pittsburgh, Pennsylvanie) et l'oxyde de zinc U.S.P. (vendu par Mallinckrodt de St. Louis, Missouri).

15 Une indication de la pureté de l'oxyde de zinc est fournie par sa teneur en soufre. L'analyse élémentaire établit que les impuretés dans l'oxyde de zinc contiennent fréquemment du cadmium, du calcium, du cuivre, du fer, du plomb, du magnésium, du potassium, du sodium, du soufre et autres. Une mesure adéquate du taux général d'impureté de l'oxyde de zinc est sa teneur en soufre. L'oxyde de zinc de haute pureté utilisé dans la présente invention a en général une teneur en soufre ne dépassant pas 0,025% et même de préférence 0,005%.

20

25 Dans le procédé de fabrication de fibres spandex selon l'invention, qui consiste à dissoudre dans un solvant organique un polymère synthétique à longue chaîne comprenant au moins 85% de polyuréthane segmenté, puis à filer la solution à sec à travers des orifices

30 pour former des filaments, on disperse au sein des filaments une quantité efficace de particules d'oxyde de zinc, représentant de préférence au moins 0,5% et jusqu'à 10% ou davantage du poids du polymère. On peut ajouter les particules d'oxyde de zinc à l'un de différents

35 stades de la préparation des fibres spandex. Par exemple, on peut ajouter l'oxyde de zinc sous forme de bouillie à une solution ou à une dispersion d'autres additifs,

puis mélanger le tout à la solution de polymère ou injecter le tout dans celle-ci, en amont des orifices de filage. Bien entendu, on peut ajouter les particules d'oxyde de zinc séparément à la solution de polymère 5 de filage, sous forme de poudre sèche ou de bouillie dans un milieu approprié.

Comme indiqué plus haut, les fibres spandex améliorées de l'invention sont formées à partir de polymères segmentés du type polyuréthane, comme ceux qui 10 sont à base de polyéthers, de polyesters, de polyéthers-esters, etc.. On prépare de telles fibres par des procédés bien connus comme ceux qui sont décrits dans les brevets des E.U.A. n° 2 929 804, 3 097 192, 3 428 711, 3 553 290 et 3 555 115. Certains de ces polymères spandex 15 sont plus sensibles que d'autres à la dégradation causée par le chlore. On peut le voir par exemple en comparant les résultats de l'exemple 1 ci-après, concernant des fibres spandex formées de polyuréthane à base de polyéther, aux résultats de l'exemple 2, concernant des fibres spandex formées de polyuréthane à base de polyester. 20 Comme le montrent ces exemples, les fibres spandex comme celles qui sont formées de polyuréthannes à base de polyéther sont améliorées, plus que d'autres, par l'inclusion de particules d'oxyde de zinc selon l'invention. Pour 25 cette raison, les modes de mise en oeuvre de l'invention qui mettent en jeu des polyuréthannes à base de polyéther sont préférés.

Les fibres spandex de l'invention peuvent aussi contenir divers additifs jouant différents rôles, par 30 exemple des délustrants, des antioxydants, des colorants, des stabilisants contre la chaleur, la lumière, les fumées, etc., du moment que ces additifs ne produisent pas d'effets antagonistes de l'oxyde de zinc. D'autre part, lorsqu'on finit ou lorsqu'on teint des fils ou 35 des étoffes formés des fibres de l'invention, il faut prendre soin de ne pas désactiver ni dissoudre l'oxyde de zinc.

On emploie les méthodes d'essai suivantes pour mesurer les divers paramètres dont il est question plus haut.

- On détermine comme suit la concentration d'oxyde de zinc dans la fibre. On incinère un échantillon pesé de fibre dans une cuvette en platine, dans un four à moufle à 800°C pendant 10 minutes. On dissout le résidu ainsi formé dans une solution de HCl à 50%. On élimine la matière insoluble par filtration. Puis, selon les méthodes décrites dans "Analytical Methods for Atomic Absorptions", Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Connecticut (1973), on analyse le filtrat avec un spectrophotomètre à absorption atomique Perkin-Elmer modèle 370 (ou équivalent), équipé d'une lampe au zinc et étalonné avec un échantillon contenant une quantité connue d'oxyde de zinc. On calcule alors la concentration d'oxyde de zinc, en pourcentage par rapport au poids total de la fibre.

- On mesure la grosseur moyenne des particules d'oxyde de zinc contenues dans la fibre par des techniques à la centrifugeuse à disque Joyce-Loebl, conformément à des méthodes décrites dans "Instruction Manual for ICI-Joyce Loebl Disk Centrifuge Mg-III with Photocolorimeter", Joyce Loebl Co. Ltd., Durham, Angleterre. Habituellement, la grosseur moyenne de particules de la fibule est à peu près égale à la grosseur des particules amenées à la solution de polymère utilisée pour préparer les fibres. Il se produit très peu de diminution de la grosseur de particules dans le processus de fabrication des fibres contenant l'oxyde de zinc.

On peut mesurer la pureté de l'oxyde de zinc par titrage au ferrocyanure de potassium, comme décrit par F.O. Snell et F.M. Biffen dans "Commercial Methods of Analyses", McGraw-Hill Book Cy., (1944), pages 504-506.

- On peut mesurer la teneur en soufre de l'oxyde de zinc par spectroscopie de fluorescence à rayons X. Un spectromètre à rayons X de modèle Philips PW-1400

à cristal de graphite sous vide et tube à rayons X à cible d'argent convient à cet effet. On fait fonctionner le spectrophotomètre sous 50 000 volts et 40 milliampères. La réponse à la raie K alpha du soufre est mesurée selon les directives générales du mode d'emploi du PW-1400 publié par la Société Philips Gloeilampenfabrieken d'Eindhoven, Pays-Bas, (1980). L'instrument est étalonné par analyse d'échantillons d'oxyde de zinc dont on a établi par d'autres moyens qu'ils ne contiennent pas de quantités décelables de soufre et auxquels on a ensuite ajouté des quantités connues de sulfate de potassium.

La ténacité de la fibre spandex est par définition le produit de la charge de rupture par l'allongement à la rupture et on la mesure sur un appareil Instron. On suspend un tronçon de fil de titre connu, de 5,1 cm de longueur, entre les pinces d'un appareil Instron modèle TN équipé d'un extensomètre de capacité "A". On allonge l'éprouvette à raison de 51 cm/mn. On note le pourcentage d'allongement à la rupture du fil et la force de rétraction à la rupture, divisée par le titre initial du fil. On fait tous les essais à 21°C et 65% d'humidité relative après avoir équilibré les fils dans ces conditions. On fait la moyenne de trois mesures pour chaque détermination.

Pour vérifier la résistance des fibres spandex à la dégradation causée par le chlore, on soumet à un "essai d'exposition à l'eau chlorée" un échantillon de fil (par exemple 4 filaments, 4,4 tex) de 20 cm de longueur formée des fibres. Dans cet essai, on allonge le fil à 150% de sa longueur primitive puis, tout en le maintenant allongé, on le plonge pendant 24 ou 72 heures dans un bain d'eau agité d'environ 150 litres, maintenu à environ 22°C, à un pH de 7,5 par addition d'acide chlorhydrique et à une concentration de chlore actif de 3 ppm par addition d'une solution d'hypochlorite de sodium. Après exposition, on sèche l'échantillon et on mesure

ses propriétés physiques de la façon décrite au paragraphe précédent. Les qualités manifestées par les fils dans l'essai d'exposition à l'eau chlorée sont en corrélation avec celles de fils correspondants d'étoffes 5 pour maillots de bain exposés dans des piscines chlorées.

La concentration de chlore dans l'eau "chlorée" est ici par définition la concentration de chlore qui est capable d'oxyder l'ion iodure en iodé. On mesure cette concentration par titrage à l'iodure de potassium 10 et au thiosulfate de sodium et elle est indiquée en parties par million de chlore actif (Cl_2). La méthode de titrage consiste à ajouter 20 cm^3 d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10%, 10 cm^3 d'acide acétique glacial et 5 cm^3 de solution d'amidon à 0,5% à 200 cm^3 15 de l'eau chlorée à analyser, et à titrer le mélange jusqu'au virage iodométrique de l'amidon avec du thiosulfate de sodium 0,1N.

L'invention est illustrée de façon non limitative par les exemples suivants dans lesquels tous les 20 pourcentages sont donnés par rapport au poids total des fibres, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la diminution de la dégradation causée par le chlore que l'on obtient lorsqu'une 25 dispersion de particules d'oxyde de zinc est présente dans un fil spandex formé d'un polyuréthane linéaire segmenté à base de polyéther.

On prépare une solution de polyuréthane segmenté dans du N,N-diméthylacétamide selon le procédé 30 général décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3 428 711 (par exemple, première phrase de l'exemple 2 et description de l'exemple 1). On prépare un mélange intime de diisocyanate de p,p'-méthylènediphényle et de polyoxytétraméthylène glycol (poids moléculaire environ 1800) 35 en un rapport molaire de 1,70 et on le maintient à 80-90°C pendant 90 à 100 minutes pour obtenir un polyéther à groupes isocyanate terminaux (c'est-à-dire un glycol

coiffé) que l'on refroidit alors à 60°C et que l'on mélange à du N,N-diméthylacétamide pour former un mélange contenant environ 45% de solides. Puis, en maintenant un brassage vigoureux, on fait réagir le glycol coiffé

5 pendant 2 à 3 minutes, à une température d'environ 75°C, sur de la diéthylamine et sur un mélange 80/20 molaire d'éthylènediamine et de 1,3-cyclohexylènediamine comme agents d'allongement de chaîne. Le rapport molaire entre les agents d'allongement de chaîne du type diamine et

10 la diéthylamine est de 6,31 et le rapport molaire entre les agents d'allongement de chaîne du type diamine et l'isocyanate n'ayant pas réagi dans le glycol coiffé est de 0,948. La solution de polyuréthane segmenté obtenue contient environ 36% de solides et a une viscosité

15 d'environ 210 Pa.s à 40°C. Ce polymère a une viscosité intrinsèque de 0,95, mesurée à 25°C dans du N,N-diméthylacétamide à une concentration de 0,5 g/100 cm³ de solution.

A la solution visqueuse de polymère obtenue,

20 on ajoute du dioxyde de titane, un copolymère de méthacrylate de diisopropylaminoéthyle et de méthacrylate de n-décyle (en un rapport de poids de 70/30), du 1,1-bis-(3-tertiobutyl-6-méthyl-4-hydroxyphényl)-butane, et un pigment bleu outremer (vendu par Reckitts, Ltd., North

25 Humberside, Angleterre), outre les quantités d'oxyde de zinc indiquées au tableau ci-après, de façon que les additifs représentent respectivement 4,7%, 4,7%, 1,0%, et 0,01% du poids des fibres finales. L'oxyde de zinc St. Joe 20 fabriqué par la St. Joe Zinc Cy. avait une

30 pureté de 99,4% de ZnO, une teneur en soufre de 185 ppm et une grosseur moyenne de particules de 0,4 μ m.

On file la solution de polymère à sec de façon classique à travers des orifices pour former des fils coalescés de 4 filaments et 4,4 tex. On soumet alors

35 ces fils à un traitement de finissage simulé pendant lequel on plonge les fils (habituellement un échantillon de 20 cm) pendant 30 minutes à la pression atmosphérique

dans 3 litres d'eau à une température de 85 à 96°C contenant 4,5 g de pyrophosphate tétrasodique et 4,5 g de "Duponol EP" (un détergent principalement formé de laurylsulfate de diéthanolamine, vendu par E. I. Du Pont 5 de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, E.U.A.).

On soumet alors les fils finis, appelés fils "a" à "g", à l'essai d'exposition à l'eau chlorée. Les résultats de l'exposition à l'eau chlorée sont récapitulés au Tableau ci-après.

10 On notera que le fil "a" et le fil "b", qui sont des fils de comparaison et contiennent respectivement 0% et 0,26% d'oxyde de zinc, sont fortement dégradés quant à leurs propriétés physiques en un temps très court. Par exemple, en 24 heures d'exposition à l'eau 15 chlorée, ces deux fils sont dégradés à moins de 10% de leur ténacité initiale et en 72 heures, à 2% ou moins. Par contre, au bout de 24 heures d'exposition, le fil "c" de l'invention, qui contient 0,7% d'oxyde de zinc, conserve plus de 30% de sa ténacité initiale et le fil 20 "d" de l'invention, qui contient 1,3% d'oxyde de zinc, conserve plus de 80% de sa ténacité. Les fils "e", "f" et "g", qui contiennent respectivement 1,5%, 2,1% et 2,7% d'oxyde de zinc, manifestent aussi une grande résistance à la dégradation causée par le chlore. Ainsi, 25 les données du tableau montrent que ces fils de l'invention ayant des teneurs en oxyde de zinc dans la gamme préférentielle de 1 à 3%, conservent leur ténacité initiale, au bout de 24 heures d'exposition à l'eau chlorée, 8 à 10 fois plus que de telles fibres spandex à base 30 de polyéther ne contenant pas d'oxyde de zinc ou en contenant des quantités inefficaces, et environ 40 fois plus au bout de 72 heures d'exposition.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la diminution de la dégradation causée par le chlore que l'on obtient lorsqu'une dispersion de particules d'oxyde de zinc est présente dans un fil spandex formé d'un polyuréthane segmenté 35

linéaire à base de polyester.

On forme un polyester à groupes terminaux hydroxyle d'un poids moléculaire d'environ 3400 en faisant réagir 17,3 parties d'éthylèneglycol et 14,9 parties de 5 butanediol sur 67,8 parties d'acide adipique. On forme alors un polyester à groupes terminaux isocyanate en faisant réagir, à 80°C, 100 parties du polyester à groupes terminaux hydroxyle sur 13,0 parties de diisocyanate de p,p'-méthylènediphényle. On dissout alors le polyester 10 à groupes terminaux isocyanate dans 163,2 parties de N,N-diméthylacétamide et on le fait réagir avec 1,30 parties d'éthylènediamine et 0,19 partie de diéthylamine dissoutes dans un supplément de 54,6 parties de N,N-diméthylacétamide. On mélange la solution de polymère 15 obtenue (a) au polyuréthane formé de la façon décrite dans le brevet des E.U.A. n° 3 555 115 par la réaction de la tertiobutyl-diéthanolamine et du méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate) et (b) au polymère de condensation du p-crésol et du divinylbenzène tel que décrit dans 20 le brevet des E.U.A. n° 3 553 290, ces additifs représentant respectivement 1,0% et 0,5% du poids des fibres finales obtenues par filage. On file à sec de la façon classique la solution de polymère ainsi préparée, à travers des orifices, pour former un fil à quatre filaments 25 coalescés de 4,4 tex (fil "h"). On prépare un deuxième fil (fil "i"), de la même façon que le fil "h", si ce n'est que l'on mélange à la solution, avant le filage, des particules d'oxyde de zinc d'une grosseur moyenne d'environ 1 μ m, de fabrication Mallinckrodt, ayant une 30 pureté de 99,7% de ZnO et une teneur en soufre de 24 ppm. La teneur en oxyde de zinc du fil "i" est de 1,1%.

On finit alors les fils "h" et "i" comme dans l'exemple 1. On soumet alors les fils à l'essai d'exposition à l'eau chlorée. Les résultats sont indiqués au 35 tableau ci-après. On notera que le fil "i", qui contient 1,1% d'oxyde de zinc, est très supérieur au fil "h" (qui ne contient pas d'oxyde de zinc) par son aptitude à résister à la dégradation causée par le chlore.

TABLEAU

Effets de l'exposition à l'eau chlorée
sur les propriétés des fils

Echan- tillon	ZnO (%)	Expo- sition (h)	Allon- gement (%)	Charge de rupture (mN/tex)	Téna- cité (N/tex) (%)*	% de la ténacité initiale
a	0	0	560	97,1	53,8	100
		24	340	13,2	4,4	8
		72	150	4,4	0,7	1
b	0,26	0	520	75,0	38,8	100
		24	270	13,2	3,5	9
		72	170	6,2	0,9	2
c	0,70	0	550	91,8	51,2	100
		24	440	37,1	16,8	34
		72	290	12,4	3,5	7
d	1,3	0	440	81,2	36,2	100
		24	430	69,7	30,0	83
		72	470	64,4	30,0	83
e	1,5	0	510	75,9	38,8	100
		24	460	75,0	35,3	91
		72	460	65,3	30,0	77
f	2,1	0	460	89,1	40,6	100
		24	430	72,4	30,9	76
		72	450	68,0	30,0	74
g	2,7	0	570	86,5	49,4	100
		24	470	90,0	42,4	86
		72	450	70,6	31,2	64
h	0	0	760	48,5	37,1	100
		24	700	27,4	19,4	52
		72	610	13,2	7,9	21
i	1,1	0	810	43,2	35,3	100
		24	750	39,7	30,0	85
		72	750	36,2	27,4	77

* produit de la charge de rupture par le pourcentage d'allongement.

Il va de soi que le mode de réalisation décrit n'est qu'un exemple et qu'il serait possible de la modifier, notamment par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Fibre spandex caractérisée en ce que, pour accroître sa résistance à la dégradation causée par le chlore, la fibre contient une quantité efficace d'oxyde de zinc finement divisé et ayant une pureté d'au moins 99,4%.
2. Fibre selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde de zinc a une teneur en soufre ne dépassant pas 0,025%.
- 10 3. Fibre selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde de zinc a une pureté d'au moins 99,7% et une teneur en soufre ne dépassant pas 0,005%.
- 15 4. Fibre selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que la concentration d'oxyde de zinc est de l'ordre de 0,5 à 10% en poids de la fibre.
- 20 5. Fibre selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que la concentration d'oxyde de zinc est de l'ordre de 1 à 3% en poids de la fibre et en ce que la grosseur moyenne des particules d'oxyde de zinc est de l'ordre de 0,1 à 1 μm .
- 25 6. Procédé de préparation d'une fibre spandex selon lequel on dissout dans un solvant organique un polymère synthétique à longue chaîne comprenant au moins 85% de polyuréthane segmenté et on file alors à sec la solution obtenue à travers des orifices pour obtenir une fibre, caractérisé en ce que l'on disperse dans la fibre une quantité efficace de particules d'oxyde de zinc de haute pureté.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de zinc ont une pureté d'au moins 99,4% et une teneur en soufre ne dépassant pas 0,025%, et donnent une concentration d'oxyde de zinc de l'ordre de 0,5 à 10% en poids de la fibre.
- 35 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les particules d'oxyde de zinc ont une pureté d'au moins 99,7% et une teneur en soufre ne dépassant pas 0,005%, présentent une grosseur moyenne de

l'ordre de 0,1 à 1,4 m et donnent une concentration d'oxyde de zinc de l'ordre de 1 à 3% en poids de la fibre.

9. Procédé selon la revendication 6, 7 ou 8, caractérisé en ce que l'on ajoute les particules 5 d'oxyde de zinc à un mélange d'autres additifs et en ce qu'on injecte ensuite le tout dans la solution de polymère en amont des orifices.

10. Procédé selon la revendication 6, 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on forme une bouillie de particules 10 d'oxyde de zinc dans un milieu compatible et on l'ajoute alors à la solution de polymère en amont des orifices.