

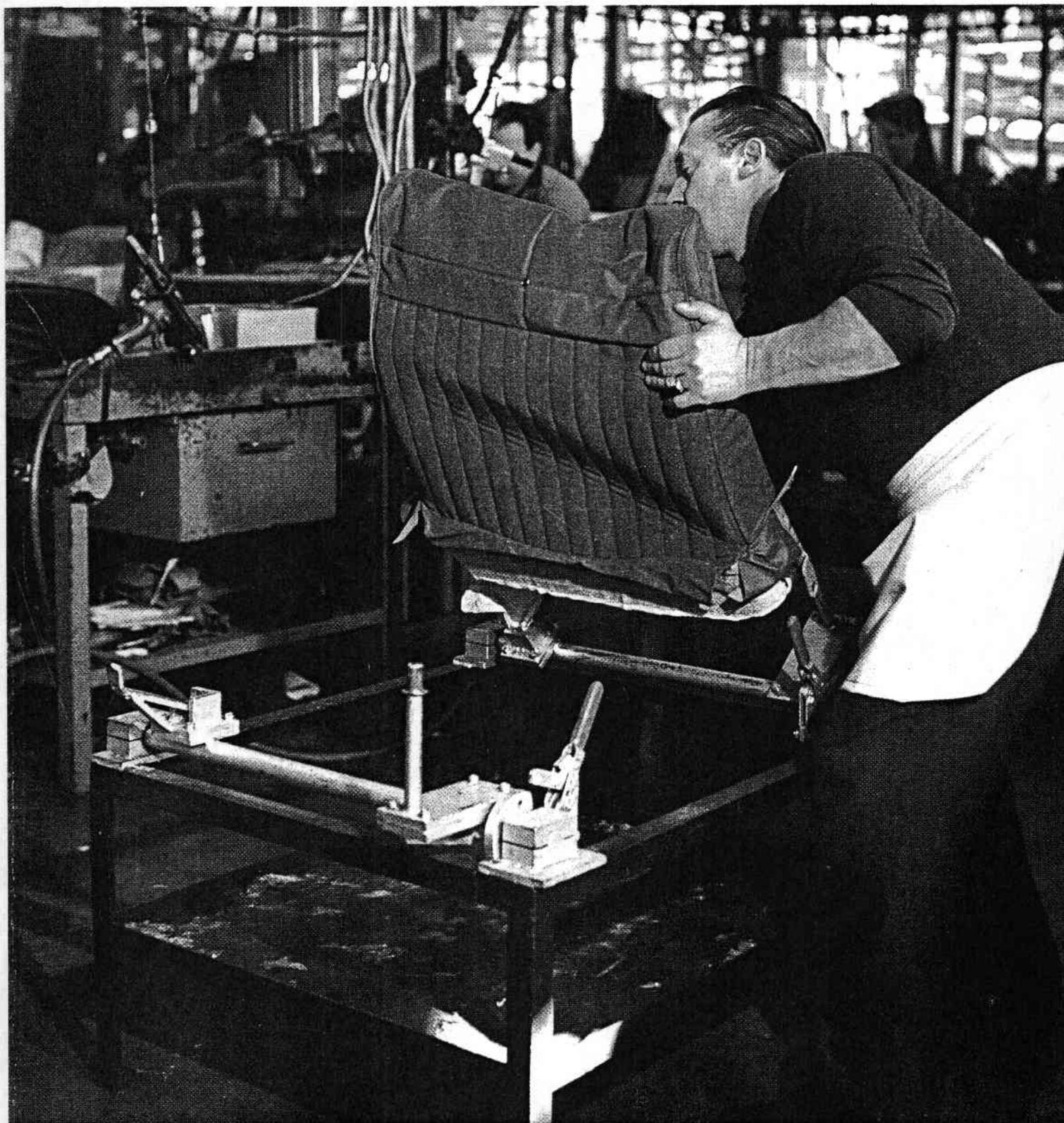
475
484

475

1964/3

Les Cahiers

C I B A



Les polyoléfines

Nouveau!

**Pour la teinture du polyester
seul ou accompagné de fibres
cellulosiques ou de laine,
un nouveau bleu pur de bon
rendement**

Bleu[®] Terasil brillant 3RL

microdispersé granulé

**Très bonne solidité
à la lumière**

**Bonne réserve des fibres
cellulosiques et de la laine**

Bon rendement

Les polyoléfines

La polymérisation et la production des polyoléfines	2
Polymères à partir d'oléfines symétriques	11
<i>Prof. J. Natta, Institut de Chimie Industrielle de l'Ecole Polytechnique de Milan, prix Nobel de chimie 1963</i>	

La teinture des fibres de polypropylène	29
<i>Ch. Schork, CIBA S.A., Bâle</i>	

Nouvelles de l'organisation mondiale CIBA

Procédé Cilchrome-Print – une nouvelle étape dans la réalisation de copies solides à la lumière	35
---	----

L'actualité coloristique

L'Albégal CL en teinture des bobines croisées	37
Les agents d'unisson de CIBA	38
Uvitex OB – un azurant optique pour polyoléfines	42

Courrier Cibacrone

Nouveaux aspects de la fixation des colorants Cibacrone en chaleur sèche en rapport avec l'emploi de Catalyseur Cibacrone CCI	43
---	----

Le prochain numéro

1964/4, aura pour titre «Physiologie du vêtement».

Couverture

Parmi les produits obtenus à partir de polyoléfines stéréoordonnées, la fibre de polypropylène semble avoir un bel avenir dans des applications tant techniques que textiles. L'emploi de cette fibre dans les garnitures pour sièges automobiles, etc. est des plus prometteurs. Avec l'aimable autorisation de General Motors Suisse S.A., Bienne.

Edité par CIBA Société Anonyme, Bâle, représentée en France par CIBA Société Anonyme, Usines de Saint-Fons, Saint-Fons (Rhône).

Prière de signaler tout changement d'adresse à l'agence CIBA la plus proche

La polymérisation et la production des polyoléfines

Introduction

Dans ce travail, il ne sera question que des polymères à poids moléculaire élevé ou très élevé, relevant du domaine macromoléculaire. Nous ne nous occuperons donc ni des polyoléfines à bas poids moléculaire, employées comme carburants ou lubrifiants, ni des polyoléfines, également à bas poids moléculaire, servant d'intermédiaires dans la fabrication des détergents synthétiques.

L'intérêt que présentent les macromolécules polyoléfiniques provient du fait que les nouveaux processus de polymérisation stéréospécifique permettent de polymériser même les oléfines supérieures à l'éthylène et de les copolymériser avec ce dernier. On obtient ainsi des produits à poids moléculaire élevé qui, selon leur structure et leur composition, trouvent des applications dans les plus importants domaines industriels de la chimie macromoléculaire, telle que la production de matériaux thermoplastiques cristallins à haute température de fusion, de fibres textiles, de films, d'élastomères synthétiques (caoutchoucs élastiques), etc. L'intérêt que pré-

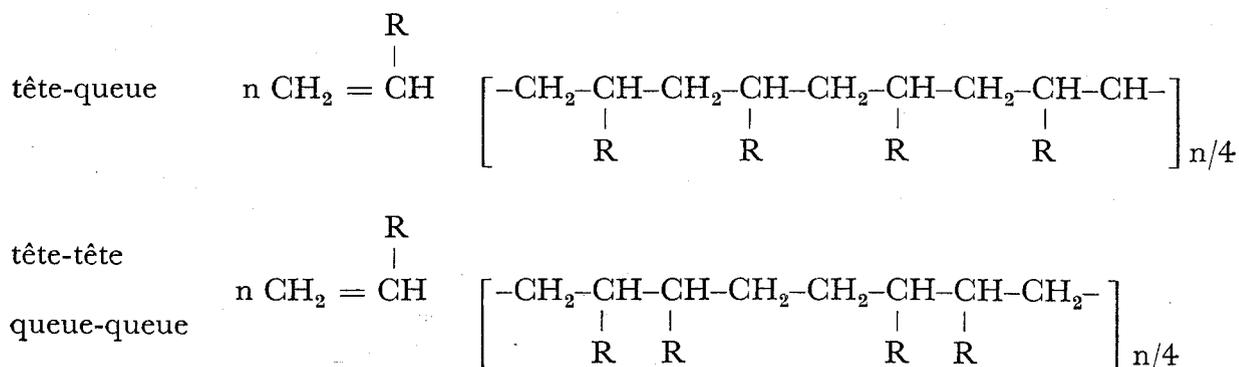
sentent ces produits découle non seulement de leurs propriétés physiques et technologiques, mais aussi du fait qu'on utilise, comme matières premières, les oléfines légères à bas poids moléculaire, c'est-à-dire des sous-produits du cracking du pétrole brut, de ses fractions ou de certains gaz naturels, sous-produits qui ont un bas prix de revient et se trouvent en quantités pratiquement illimitées.

Généralités sur les polymères oléfiniques et sur les processus de polymérisation

Par hauts polymères de monomères vinyliques (contenant un groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$) on entend les produits de polyaddition obtenus par ouverture de la double liaison et enchaînement subséquent des unités monomériques ainsi formées par saturation des valences libres du monomère. Ces macromolécules contiennent de longues chaînes d'atomes de carbone. Selon les définitions de Staudinger, qui le premier a reconnu la structure linéaire de nombreux polymères naturels et synthétiques ainsi que l'influence de la longueur des chaînes sur les propriétés, les hauts polymères sont des polymères formés par l'enchaînement d'unités monomériques dont le nombre va de quelques milliers à quelques dizaines de milliers.

Du point de vue chimique, les monomères symétriques fournissent en général des unités monomériques qui, disposées régulièrement dans l'espace, conduisent à la formation de structures polymériques régulières; celles-ci sont cristallines à des températures inférieures à la température de fusion.

Etant donné que la molécule de l'éthylène est symétrique, les problèmes relatifs aux propriétés de polymères se trouvent simplifiés; par contre, dans le cas des monomères asymétriques, on n'obtient des



polymères à structure chimique régulière que si l'enchaînement des molécules du monomère a une orientation déterminée (enchaînement tête-queue ou bien tête-tête, queue-queue).

En général, l'enchaînement tête-queue est le plus probable, mais dans certains processus de polymérisation il peut s'accompagner de quelques irrégularités dues à un enchaînement fortuit tête-tête ou queue-queue. Si les irrégularités qui s'ensuivent dépassent un certain pourcentage, elles peuvent réduire la cristallinité ou même la faire disparaître.

D'autres types d'agencements réguliers dus à des raisons stériques seront mentionnés plus tard.

*Jules Natta (*1903), auteur de l'article principal de ce numéro, dirige l'Institut de Chimie Industrielle de l'Ecole Polytechnique de Milan. Il a découvert la possibilité d'obtenir, à partir d' α -oléfines et de styrène et au moyen de certains catalyseurs hétérogènes de Ziegler, des polymères cristallins ayant un poids moléculaire très élevé. Natta est membre honoraire d'une série d'importantes sociétés savantes, et ses travaux dans le domaine de la chimie des polymères lui ont valu, en 1963, le prix Nobel de chimie, partagé avec Ziegler.*

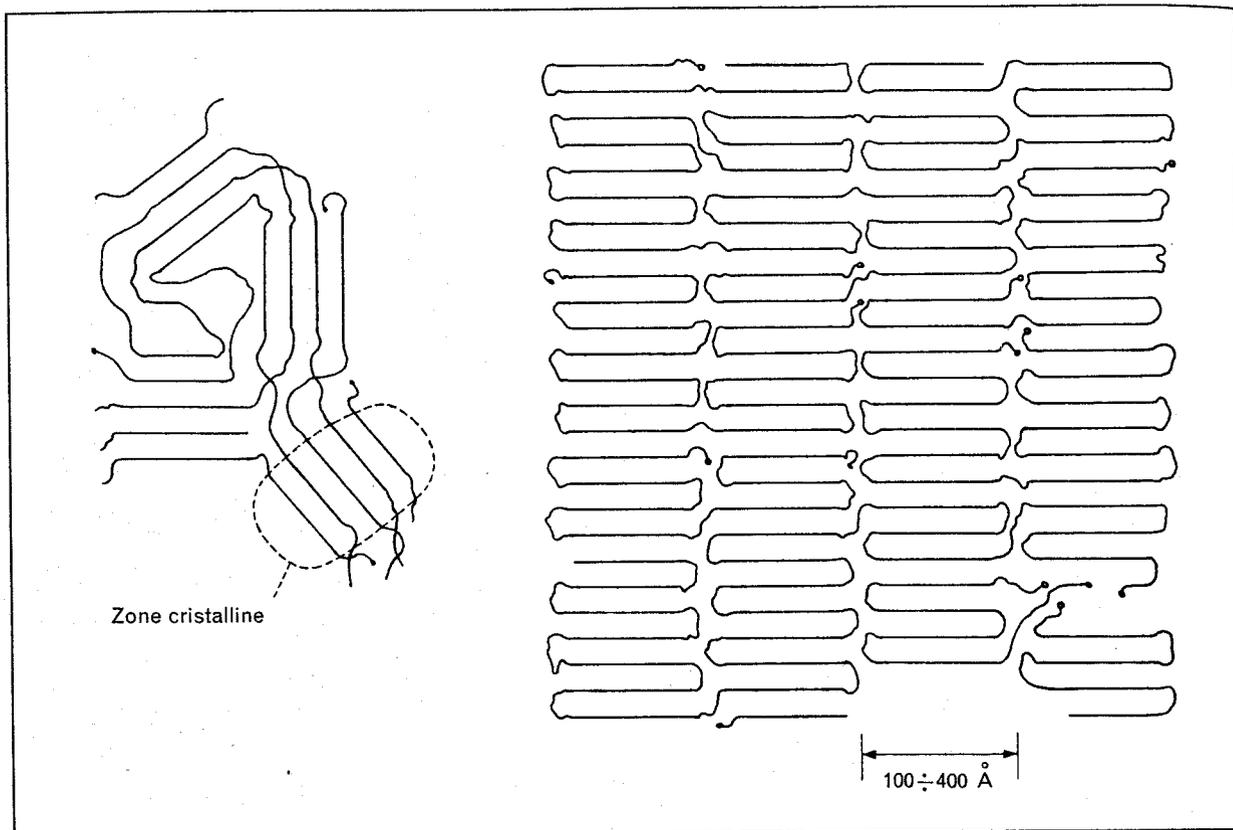


Les propriétés des polyoléfines à structure régulière varient avec le poids moléculaire et la température, de façon analogue à ce qui se passe pour tous les polymères linéaires à structure cristalline.

Dans un haut polymère cristallin ayant une structure donnée, la cristallinité diminue généralement lorsque le poids moléculaire augmente. C'est que pour un haut polymère linéaire le concept de cristal est bien différent de celui des substances à bas poids moléculaire. En effet, la cellule élémentaire de ces dernières (qui représente la plus petite unité cristalline, se répétant le long de certains axes cristallographiques à l'intérieur du cristal) contient un nombre fini de molécules. D'autre part, les cristaux des hauts polymères comportent également une cellule élémentaire qui correspond aux caractéristiques de symétrie des cristaux, mais elle est beaucoup plus courte que n'importe quelle macromolécule. Celle-ci peut être plus longue que la cellule élémentaire et même le cristal entier. Par conséquent une chaîne peut occuper des zones différentes du même cristal, puisque des segments successifs de la chaîne de la même macromolécule s'enchevêtrent souvent et se replient sur eux-mêmes. Il se forme alors des zones de transitions amorphes (fig. p. 4).

La cristallinité se trouve réduite en outre par la présence d'irrégularités telles que les ramifications de chaînes et par la présence de groupes terminaux ayant une composition différente (la proportion de ces derniers est d'autant plus élevée que le poids moléculaire moyen est bas). Plusieurs de ces irrégularités provoquent un abaissement de la température de fusion par rapport à celle du polymère idéal. En conséquence, la température de fusion est moins nette que dans les substances pures à bas poids moléculaire, et dans cet intervalle, la fusion commence par les cristaux plus petits et moins réguliers et se termine, dans le cas des polymères structurellement plus purs, parfois de façon plus nette par les cristaux plus gros.

Avant la découverte des processus de polymérisation stéréospécifique (voir p. 14), la production de hautes polyoléfines linéaires était limitée aux oléfines à structure symétrique (éthylène, isobutylène). L'isobutylène dont la double liaison est plus réactive à cause de la conjugaison des deux groupes méthyliques peut se polymériser par les méthodes classiques de polymérisa-



tion cationique (p.ex. par des catalyseurs à base de AlCl_3 ou mieux encore BF_3 et BF_3 étheré), même à de basses températures. Comme dans de nombreux processus cationiques, le poids moléculaire du polymère augmente lorsque la température de polymérisation diminue.

L'éthylène et les α -oléfines, beaucoup moins réactifs que l'isobutylène, ne polymérisent pas si l'on emploie les processus ioniques classiques à des températures inférieures à 0°C et, dans ce cas, ne donnent pas de polymères à poids moléculaire élevé. Cela explique le grand retentissement, peu avant la seconde guerre mondiale, de la nouvelle selon laquelle les I.C.I. étaient parvenues à obtenir de hauts polymères thermoplastiques par polymérisation de l'éthylène au moyen de processus à mécanisme radicalaire et à des pressions très élevées (encore inusitées à cette époque) de 1000 à 2000 kg/cm^2 . Comme initiateurs on employait des quantités minimales d'oxygène dont la présence provoque la formation, à la température de $150\text{--}200^\circ\text{C}$, de radicaux libres. Dans les mêmes conditions, les α -oléfines supérieures, plus réactives que l'éthylène, donnent, avec l'éthylène, des homopolymères ou des copoly-

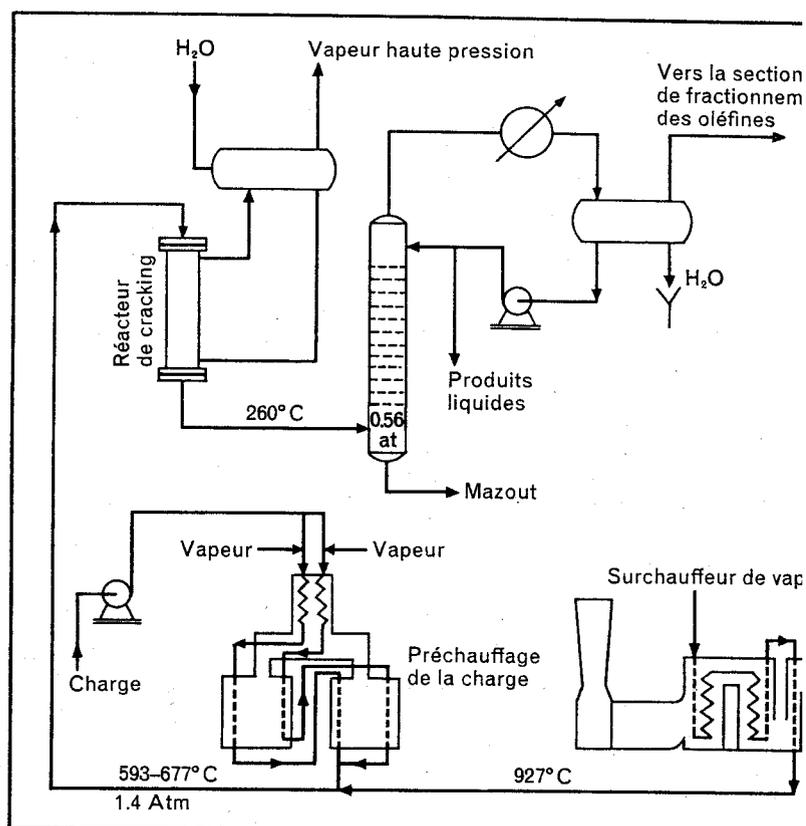
mères, dont le poids moléculaire est trop faible pour avoir un intérêt pratique.

La conduite d'un processus s'effectuant à une pression supérieure à 1000 kg/cm^2 a rencontré au début des difficultés remarquables. Bien que les I.C.I. et d'autres sociétés eussent perfectionné la polymérisation à pressions très élevées de façon à réaliser une réduction considérable du prix du polyéthylène à haute pression, l'obtention, en 1954, par le prof. Ziegler, de hauts polymères linéaires hautement cristallins par traitement de l'éthylène à pression ordinaire sous addition d'initiateurs organométalliques, eut une grande répercussion dans le monde entier.

On savait déjà que dans le groupe des composés organométalliques simples (p.ex. métal-alcoyls) il y avait des dérivés d'éléments très électropositifs (lithium, sodium, aluminium, etc.) capables de polymériser les dioléfines et même l'éthylène, la polymérisation de ce dernier donnant seulement des produits qui ont un poids moléculaire de l'ordre de quelques milliers. En ajoutant de petites quantités de composés de métaux de transition (p.ex. TiCl_4), Ziegler a obtenu, à la fin de l'année 1953, de très hauts polymères éthyléniques ayant

Page précédente: Schéma de la morphologie de polymères cristallins. A gauche: Entre les domaines cristallins il se forme des zones de transition amorphes. A droite: Une seule chaîne peut occuper des zones différentes du même cristal, puisque des segments successifs de la chaîne de la même macromolécule s'enchevêtrent souvent et se replient sur eux-mêmes.

A droite: Schéma du cracking de fractions lourdes du pétrole, en présence de vapeur. Celle-ci a la fonction de diluant assurant la réduction de la pression partielle des hydrocarbures, et, dans certains cas, de transporteur de chaleur.



un poids moléculaire compris entre quelques dizaines de milliers et le million. De nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes du type Ziegler polymérisent l'éthylène en fournissant des polymères cristallins, mais il y en a qui ne se prêtent pas à la polymérisation des homologues supérieurs de l'éthylène (propylène, butène, etc.) et à la production de polymères ayant un intérêt pratique; en effet, la plupart des catalyseurs homogènes capables de polymériser l'éthylène ne polymérisent généralement pas le propylène ou ne font que le dimériser.

Les recherches faites à l'Ecole polytechnique de Milan par J. Natta et ses collaborateurs (début de 1954) ont montré que certains catalyseurs hétérogènes du type Ziegler étaient en état de polymériser les α -oléfines et le styrène. Les polymères à poids moléculaire élevé ou très élevé ainsi obtenus sont cristallins ou amorphes selon la nature chimique et l'état physique des catalyseurs utilisés.

Matières premières pour la production d'oléfines

Dans les installations de cracking qui servent à produire de l'essence à partir de

produits lourds, on obtient des quantités remarquables de produits à bas poids moléculaire, contenant des oléfines. Dans le tableau I, p. 10, figurent certaines compositions typiques de ces gaz obtenus par cracking thermique et catalytique; leur contenu en oléfines (éthylène, propylène, butène) est plutôt limité et il n'est pas facile de les récupérer. Comme les processus catalytiques de cracking à lit fluide, fournissant des gaz moins riches en oléfines sont largement répandus, il y aurait intérêt, surtout en Europe, de produire directement des oléfines par pyroscission du pétrole brut, ou mieux de certaines fractions légères ou moyennes à prix de revient relativement bas.

La pyroscission peut s'effectuer avec une essence (intervalle d'ébullition 40-180°C), un distillat moyen (intervalle d'ébullition 100-200°C) ou un gas oil préférablement de nature paraffinique. Le choix dépend souvent de considérations économiques et l'on achète soit le distillat fourni par la raffinerie selon son cycle productif, soit un produit offert sur le marché aux prix les plus avantageux.

Le cracking de fractions lourdes a souvent lieu en présence de vapeur. Celle-ci a



*Charles Ziegler (*1898), directeur de l'Institut Max Planck de Recherches charbonnières à Mulheim sur la Ruhr. Il réussit, le premier, à obtenir, au moyen d'initiateurs organométalliques et à pression normale, de hauts polymères hautement cristallins de l'éthylène. Ce savant reçut, outre de nombreuses distinctions pour ses mérites scientifiques, le prix Nobel de chimie (1963) en même temps que Jules Natta.*

la fonction de diluant assurant la réduction de la pression partielle des hydrocarbures et, dans certains cas, aussi de transporteur de chaleur (fig. p. 5). Nous prenons comme exemple la composition moyenne des gaz de pyroscission, tels qu'on les obtient dans la production d'oléfines pour des applications chimiques, par cracking thermique en présence de vapeur (voir tableau II, p. 10). Ces processus offrent l'avantage de faire fonctionner l'installation avec une élasticité considérable, ce qui permet de varier le rapport entre les divers composants des gaz (p.ex. éthylène/propylène). De même, certains gaz naturels contenant des pourcentages suffisants d'hydrocarbures supérieurs au méthane (en particulier les gaz les plus riches en propane et en butane) peuvent se prêter à la production d'oléfines (voir le tableau III, p. 10). Du point de vue pratique, la sépa-

ration des hydrocarbures C_2-C_4 n'est pas économique, à moins que le contenu en hydrocarbures supérieurs au méthane ne dépasse 6 % du total (fig. p. 7).

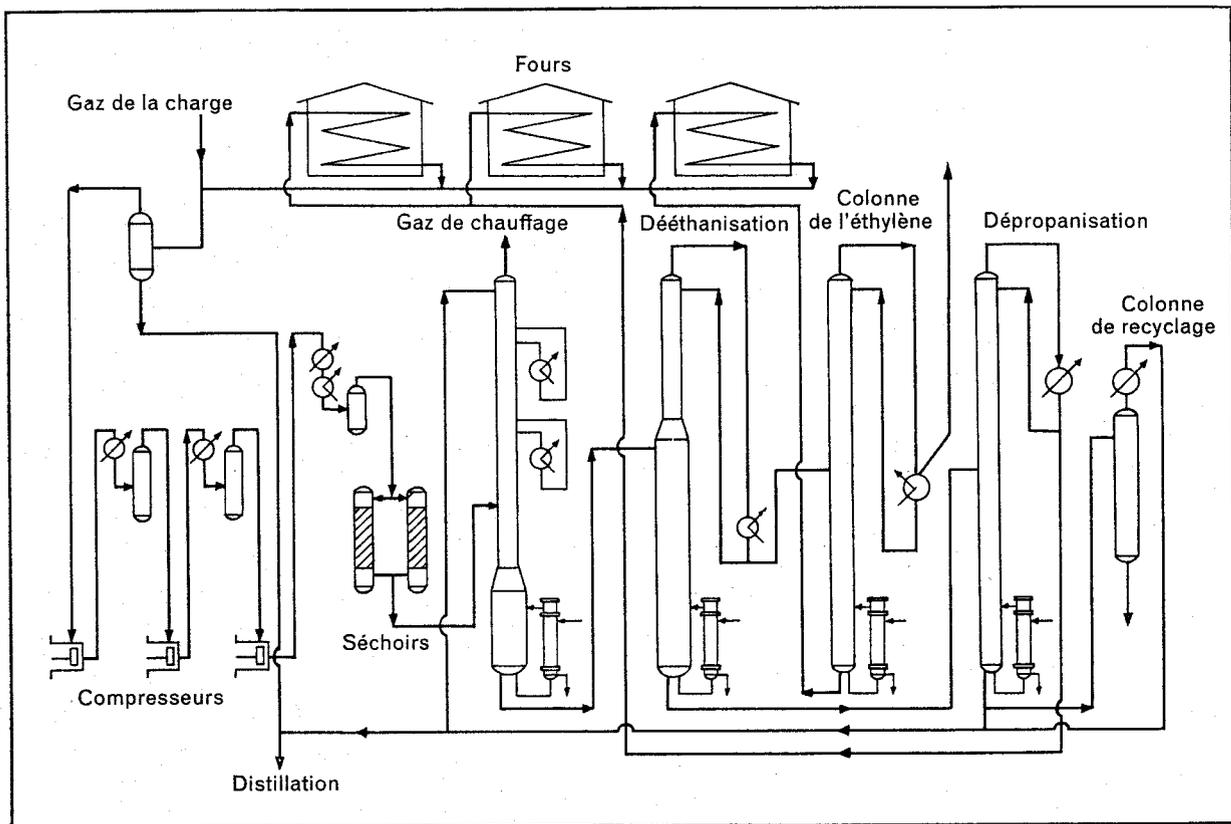
Des gaz d'échappement des raffineries donnent également des mélanges d'éthane, de propane, ou de butane utilisables dans la production d'oléfines. Dans certains cas, l'éthane ou le propane s'emploient seuls, dans d'autres on utilise tout le mélange. Le tableau IV, p. 10, indique des compositions typiques du mélange initial et du produit final obtenu par le processus « Pebbles Heater » de la Phillips Petroleum Co. (fig. p. 7, en bas). Dans tous les processus de cracking, il faut transmettre la chaleur à des températures élevées, ce qui est assez difficile surtout dans le cracking de fractions gazeuses et exige des matériaux spéciaux pour la construction des échangeurs de chaleur. Aussi les processus autothermiques ont-ils acquis une certaine importance, puisqu'ils réalisent une combustion partielle de la charge. Celle-ci peut se faire avec de l'air et, dans ce cas, les gaz de cracking sont dilués avec l'azote, la teneur en oléfines se trouvant alors abaissée. L'emploi d'oxygène conduit à l'effet opposé: ce processus consomme de l'hydrogène et produit de l'eau facilement séparable; par conséquent, la teneur en oléfines des gaz secs est plus élevée. Dans le tableau V de p. 10, nous indiquons les pourcentages en volume des gaz obtenus à partir du cracking autothermique de l'éthane avec l'oxygène.

Production et purification des oléfines

Les gaz provenant des divers types de cracking sont constitués par un mélange de plusieurs composants gazeux et liquides contenant des oléfines, des dioléfines, des hydrocarbures saturés et d'autres composés. Leur séparation peut s'effectuer par plusieurs méthodes permettant:

- 1° le fractionnement à basse température;
- 2° l'extraction à l'aide de solvants sélectifs;
- 3° le processus de « l'hypersorption », c'est-à-dire d'adsorption sur un lit mobile de charbon actif à températures et pressions spéciales.

La première méthode est sans doute la plus largement employée, les autres étant réservées à des cas spéciaux. Le tableau VI,



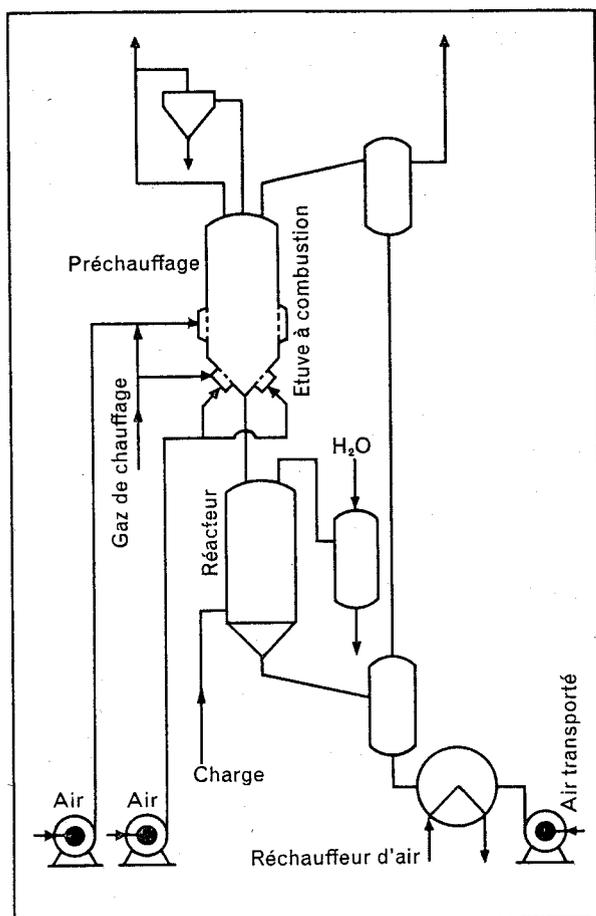
p.10, indique les températures d'ébullition de divers composants du mélange de cracking. Le gaz provenant du cracking est soumis à un premier fractionnement pour éliminer les hydrocarbures lourds, y compris la fraction C_4 . Le gaz passe ensuite par un système de refroidissement où le mélange résiduel est liquéfié (température d'environ -100°C , à des pressions de 2 à 5 atm.). Dans le cycle frigorifique de l'installation on utilise d'habitude, comme liquides de réfrigération, les hydrocarbures du processus même. Pour des températures d'environ -100°C on emploie un cycle frigorifique en cascade, au propylène, à l'éthylène et au méthane. Le processus de rectification à basse température exige toutefois la déshydratation totale des gaz de cracking pour éviter la formation de glace qui pourrait boucher les tubes ou les plats des colonnes de rectification. En particulier, le gaz de cracking est séché, avant son passage dans la section de refroidissement, sur de l'alumine ou sur d'autres déshydratants, jusqu'à une concentration d'humidité comportant une température de saturation d'au moins -70°C .

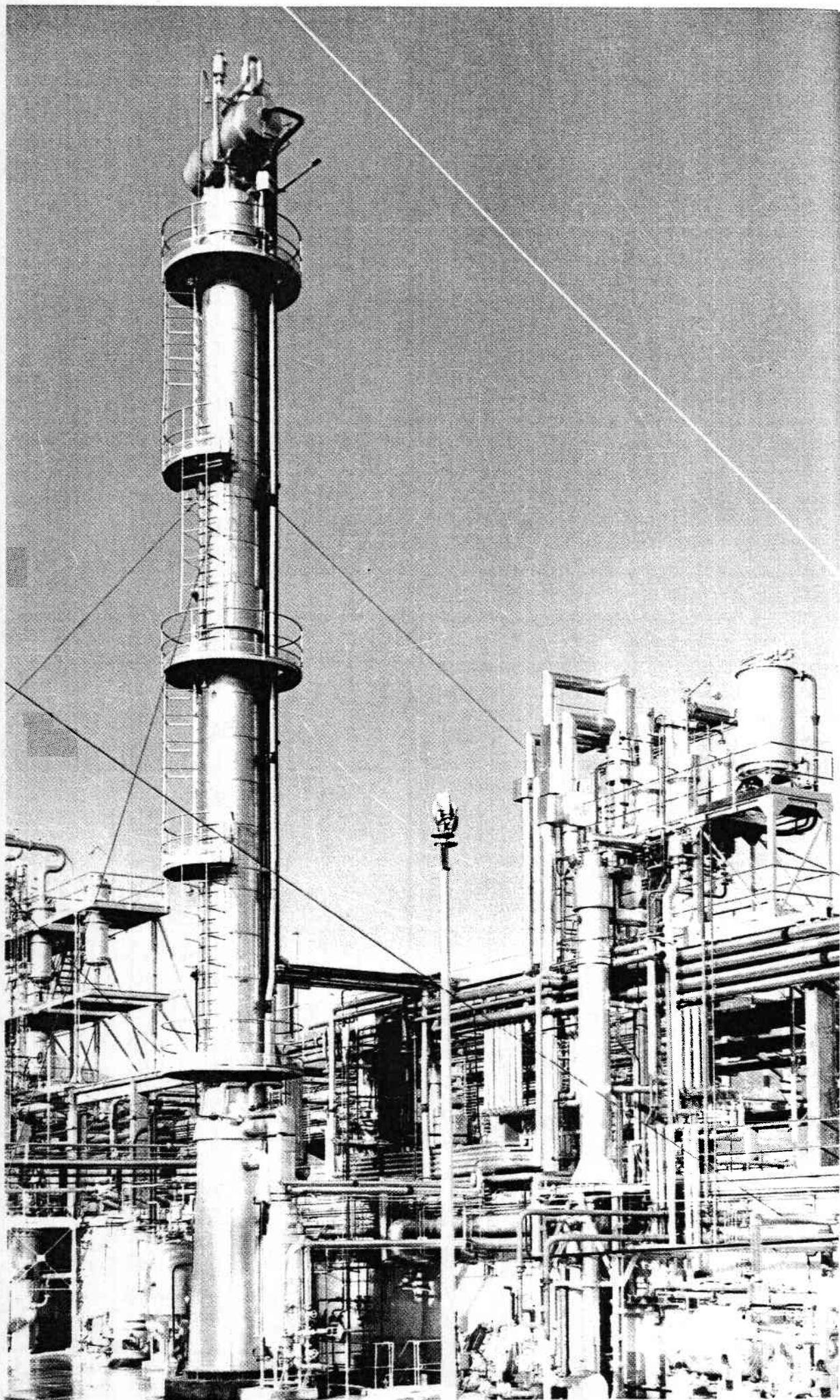
Mentionnons comme exemple le processus à basse température et à basse pression de la Kellogg, servant à séparer l'éthylène et le propylène des gaz provenant du cracking en présence de vapeur (fig. p.9).

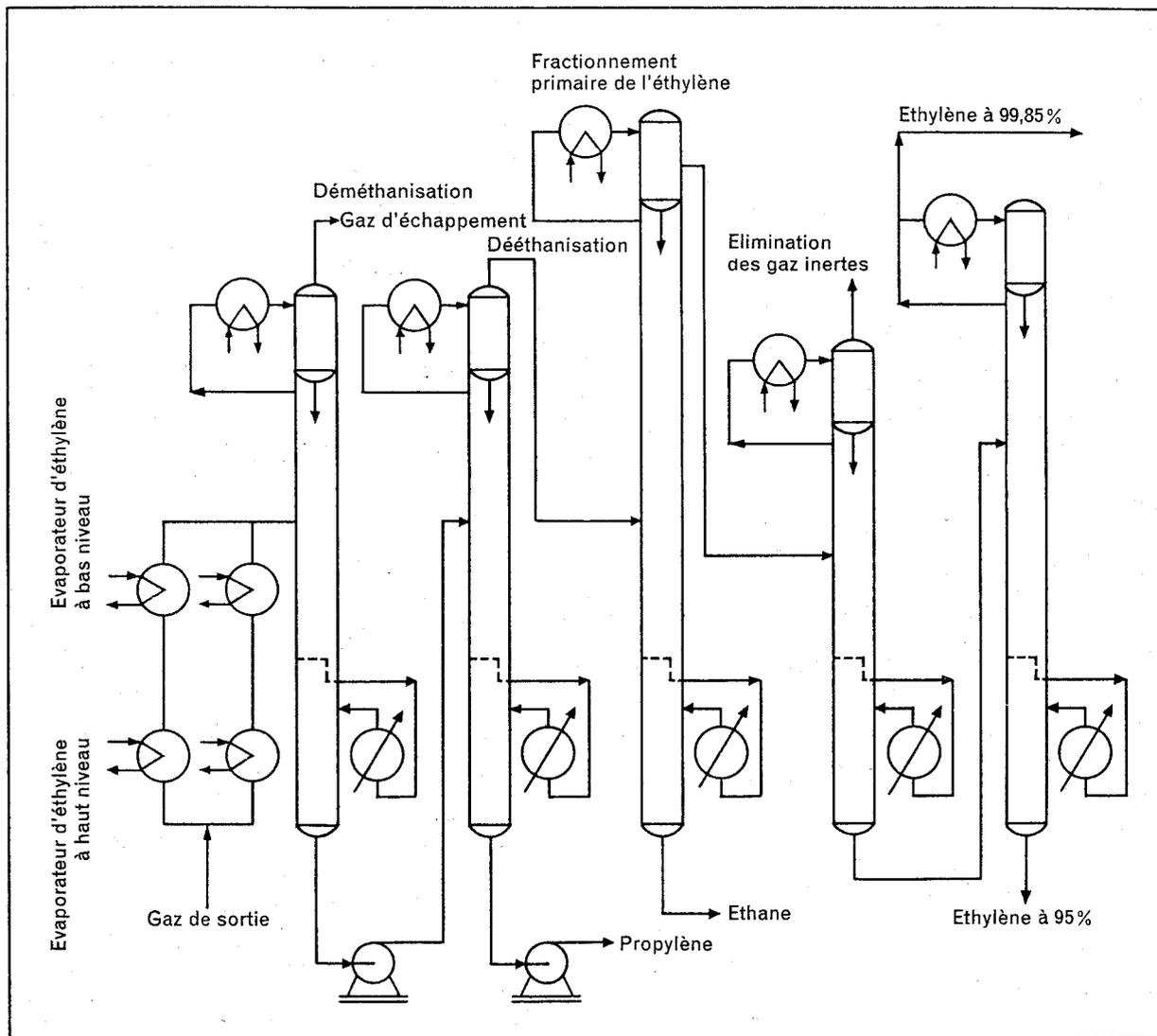
La production d'éthylène polymérisable,

En haut: Schéma du cracking de l'éthane. La séparation des hydrocarbures C_2-C_2 n'est économique que si le contenu en hydrocarbures supérieurs au méthane dépasse 6% du total.

En bas: Schéma du processus Pebbles-Heater de la Phillips Petroleum Cie.







Dans le processus de la Kellog, l'éthylène et le propylène sont séparés des gaz provenant du cracking en présence de vapeur. Par distillation dans deux colonnes (à droite), on obtient de l'éthylène d'une pureté suffisante pour la polymérisation. La première élimine les restes de gaz inertes, et, en tête de la seconde, on obtient de l'éthylène ayant un degré de pureté supérieur à 99,8%.

Page précédente: Etablissement servant à la rectification du propylène. Avec l'aimable autorisation de la Société Montecatini.

c'est-à-dire ayant une pureté de 99,8% au minimum, exige une distillation ultérieure dans deux colonnes. La première élimine les petites quantités résiduelles de substances inertes (hydrogène et méthane), tandis que la deuxième élimine en queue les hydrocarbures plus lourds et l'éthane. En tête de cette dernière colonne on obtient de l'éthylène d'une pureté élevée se prêtant à la polymérisation (voir tableau VII, p. 11).

Le propylène se purifie de façon analogue, à l'aide de colonnes de distillation séparant le propylène du propane. Le méthylacétylène et l'allène éventuellement présents dans le mélange provenant du cracking ne peuvent se séparer par simple rectification; la fraction C_3 est donc soumise d'abord à une hydrogénation sélective en présence de catalyseurs, de manière à transformer les deux composés en propylène. A la fin on obtient du propylène se prêtant à la polymérisation stéréospécifique (voir tableau VIII, p. 11).

Tableau I

Composition moyenne de certains gaz de cracking

Composants	Cracking thermique % volume	Cracking catalytique % volume
Hydrogène	3	7
Méthane	35	18
Ethylène	8	5
Ethane	15	9
Propylène	7	16
Propane	15	14
Isobutane	2	16
n-butane	8	5
Butènes	7	10

Tableau II

Cracking thermique en présence de vapeur

Charge	Essence	Gas oil
Obtention de gaz (jusqu'aux C ₄ compris) en % sur le poids de la charge	70%	70%
Produits obtenus % en poids		
Hydrogène	1,3	0,6
Méthane	21,6	16,3
Ethylène	33,3	29,8
Ethane	6,0	14,3
Propylène	21,6	24,4
Propane	0,6	1,2
Butadiène	5,0	4,5
Butylène	9,3	8,6
Butanes	1,3	0,3

Tableau III

Composition de certains gaz du pétrole en %

CH ₄	41,9	37,0	30,8
C ₂ H ₆	20,0	20,0	7,5
C ₃ H ₈	17,3	18,5	21,5
C ₄ H ₁₀	5,7	6,2	10,5
i-C ₄ H ₁₀	2,2	2,0	9,9
C ₅ H ₁₂	2,2	4,7	—
i-C ₅ H ₁₂	1,1	4,7	—
N ₂	9,4	11,5	—

Tableau IV

Cracking d'hydrocarbures gazeux

	Ethane		Butane	
	Charge moles %	Gaz obtenus moles %	Charge moles %	Gaz obtenus moles %
Hydrogène		45		16,6
Méthane		7,6		30,5
Acétylène		3,8		1,2
Ethylène		33,3		37,3
Ethane	91	7		2,0
Propylène				6,7
Propane	9		0,3	0,1
Butadiène				0,6
Butènes				0,5
Isobutane			4,7	0,3
n-butane			94,6	3,5
C ₅ et supérieurs		3,3	0,4	0,7

Tableau V

Cracking autothermique de l'éthane avec de l'oxygène

Composants	% volume
Hydrogène	26,5
Méthane	7,5
Ethylène	30,6
Ethane	16,0
Oxyde de carbone	11,3
Azote	4,5
Anhydride carbonique	1,2
Propylène	0,5
Propane	1,0
Acétylène	0,5
Oxygène	0,5
Butanes	0,3

Tableau VI

Températures d'ébullition des composants du mélange de cracking

	Température d'ébullition
Hydrogène	—252,7
Méthane	—161,4
Ethylène	—103,9
Ethane	—88,3
Acétylène	—83,6
Propylène	—47,0
Propane	—42,3
Butène-1	—6,1
Butène-2	cis 1-2,5 trans
Isobutène	—0,0
Butadiène	—4,7
Butane	—0,5
Isobutane	—10,2

Tableau VII

Analyse de l'éthylène polymérisable

Ethylène	min. 99,8%
Oxygène	max. 20 millièmes
Hydrogène	max. 100 millièmes
Oxyde de carbone	max. 20 millièmes
Acétylène	max. 50 millièmes
Propylène	max. 500 millièmes
Ethane	max. 0,1%

Tableau VIII

Analyse du propylène se prêtant à la polymérisation stéréospécifique

Propylène	min. 99,8%
Oxygène	max. 20 millièmes
Hydrogène	max. 100 millièmes
Oxyde de carbone	max. 5 millièmes
Oxysulfure de carbone	max. 5 millièmes
Soufre total	max. 10 millièmes
Anhydride carbonique	max. 10 millièmes
Allène	max. 5 millièmes
Méthylacétylène	max. 2 millièmes
Ethylène	max. 50 millièmes
Eau	max. 10 millièmes

Polymères à partir d'oléfines symétriques

Polyisobutylène

Les premières polyoléfines, connues depuis longtemps, sont les polyisobutylènes obtenus par polymérisation cationique; ceux-ci avaient déjà été produits sur une échelle industrielle avant la seconde guerre mondiale par la I.G. Farbenindustrie sous le nom d'« Oppanol ».

Les polyisobutylènes ont un poids moléculaire d'autant plus élevé que la température de polymérisation est plus basse. Aussi les produits les plus intéressants dans le domaine des macromolécules s'obtiennent-ils à des températures inférieures à -80°C . Ces produits dont le poids moléculaire est de l'ordre des centaines de milliers, ont des propriétés élastomériques et sont amorphes à l'état de repos, mais peuvent cristalliser lorsque les macromolécules sont orientées par étirage.

Le polyisobutylène, substance incolore, a un aspect gommeux, son poids spécifique étant de 0,92. Il est doué de remarquables caractéristiques électriques et d'une bonne résistance aux acides et aux bases, même fortes.

Les copolymères de l'isobutylène avec les dioléfines (caoutchouc butyl) sont beaucoup plus intéressants que le polyisobutylène pur. Comparés au caoutchouc naturel, ces caoutchoucs ont, toutefois, un taux d'insuration très bas (2-3 %) qui est la cause de leur inertie chimique élevée et, par conséquent, de leur résistance au vieillissement et à la température.

Polyéthylènes

Dans le domaine des macromolécules, les polyéthylènes sont encore plus importants

que les polyisobutylènes. En variant les conditions de polymérisation (température, pression, quantité d'oxygène comme initiateur de la polymérisation radicalaire), on peut obtenir des produits ayant un poids moléculaire et une cristallinité modifiables à volonté dans de larges limites, ce qui étend leur champ d'application (p.ex. objets moulés ou extrudés, films, récipients, etc.).

Certains polyéthylènes obtenus à des températures plus élevées contiennent environ 3 % de groupes méthyliques, c'est-à-dire que sur 100 atomes de carbone de la chaîne principale il y a plus de trois chaî-

nes latérales courtes. Ces polymères ramifiés ont une température de fusion plus basse (moins de 120°C) que celle du polyéthylène parfaitement linéaire dont le poids moléculaire est de l'ordre des centaines de milliers et qui fond à 138°C.

Les ramifications entravent la cristallisation, de sorte que la cristallinité des polyéthylènes obtenus à température élevée et ayant en général un poids moléculaire plus bas, se trouve réduite à moins de 50-60%. Par contre, les polyéthylènes obtenus à pression plus élevée et à température plus basse peuvent atteindre une cristallinité de 70-80%.

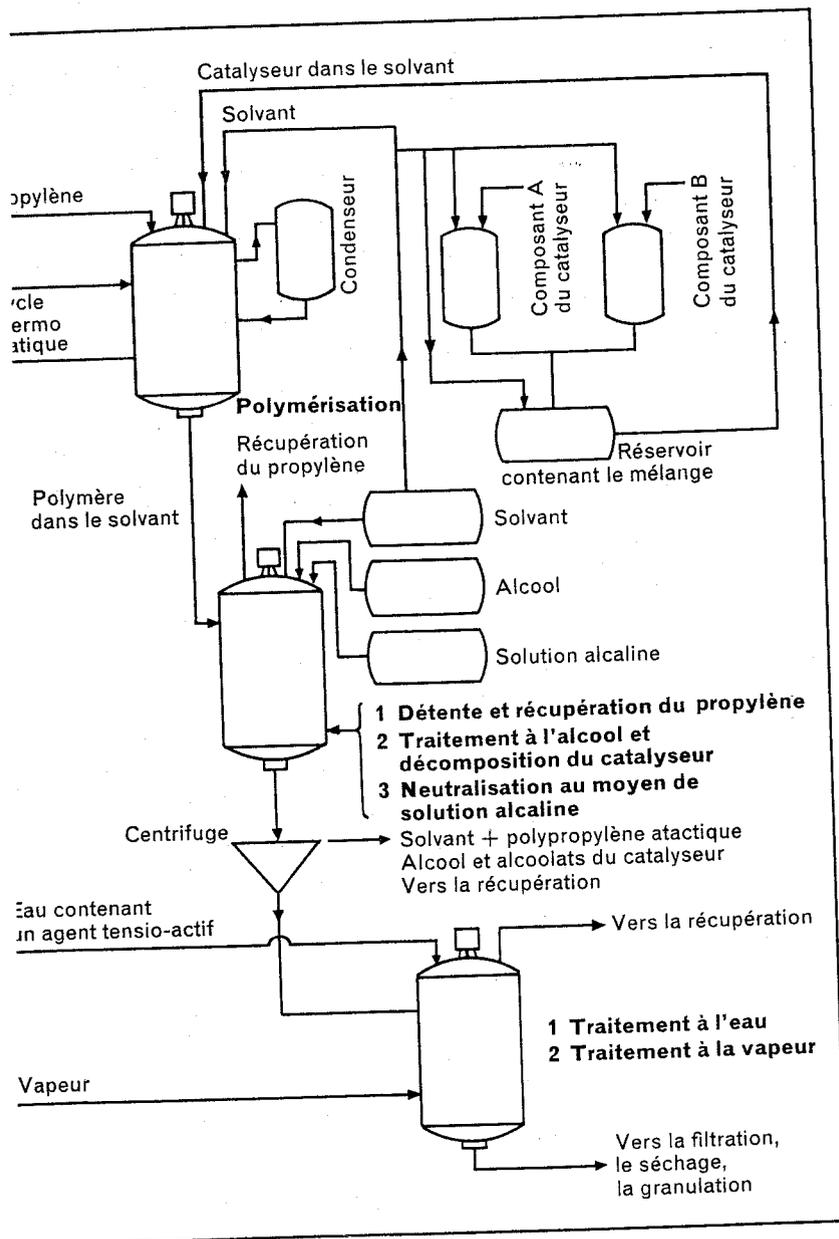
Les polyéthylènes obtenus par le processus Ziegler ont, en général, une structure plus régulière et moins de ramifications que les polymères conventionnels à haute pression. Cependant, ces polymères, au moins ceux obtenus à partir des premiers catalyseurs préparés par Ziegler, contiennent également un certain nombre, bien que réduit, de ramifications. Ceci s'explique par le fait que les polymères éthyléniques bas (α -oléfines) sont susceptibles de copolymériser avec l'éthylène même, sous formation de copolymères ramifiés.

En utilisant des catalyseurs homogènes ne polymérisant pas les α -oléfines, on peut obtenir des polymères linéaires non ramifiés, à poids moléculaire généralement assez bas. Par contre, les catalyseurs hétérogènes, hautement stéréospécifiques dans la polymérisation du propylène, fournissent des polymères linéaires à poids moléculaire élevé, pratiquement sans ramifications, et dont la température de fusion est de 138°C. Cette température, déterminée par les méthodes courantes, n'a jamais été dépassée jusqu'à présent. Ces polymères hautement cristallins ont une dureté et une résistance à la rupture plus élevée et peuvent être employés également dans la production de monofilaments dont la stabilité thermique ne doit pas être très élevée.

En variant les conditions de synthèse, on obtient plusieurs types de polyéthylène correspondant aux nombreux types d'applications. Les paramètres principaux servant de base au choix du type de polyéthylène le plus convenable pour une certaine application, sont la densité et l'indice de fluidité (melt index).

La densité du polymère est essentiellement un indice de sa cristallinité et, par conséquent, de sa régularité de structure. Ce paramètre permet de distinguer les po-

Schéma de la production du polypropylène. Avec l'aimable autorisation de la Société Montecatini.



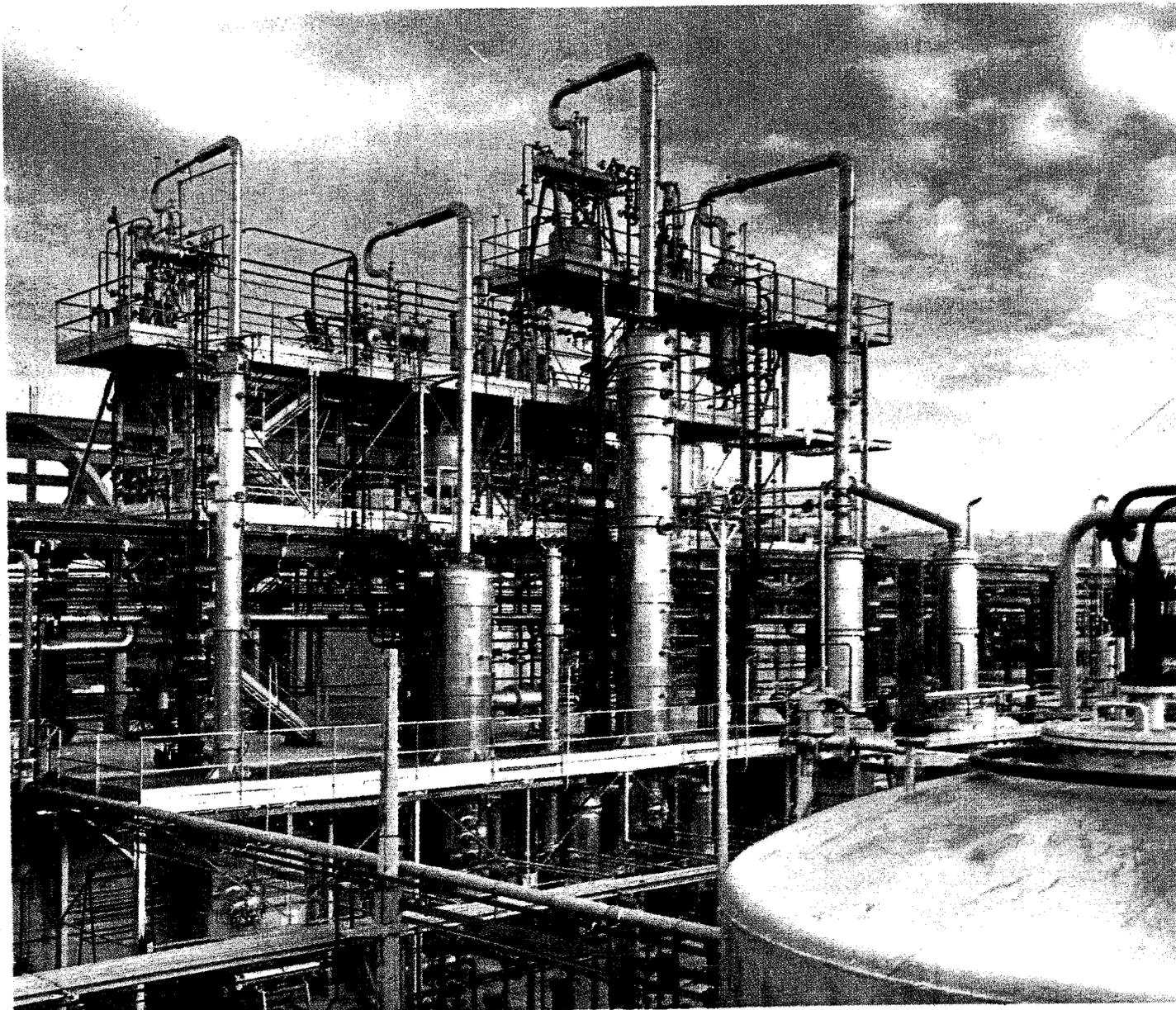
lyéthylènes en trois grandes classes: polyéthylène à basse densité (inférieure à 0,925), à densité moyenne (0,926-0,940) et à haute densité (0,941-0,965). En général, les polyéthylènes à basse densité sont obtenus par le processus conventionnel à haute pression, ceux à haute densité par le processus à basse pression.

L'autre paramètre donnant un indice de l'usinabilité du polymère est l'indice de fluidité (melt index), c'est-à-dire la viscosité à l'état de fusion sous des conditions standard.

En choisissant le polyéthylène pour une certaine mise en œuvre et pour un certain emploi, il faut tenir compte de ces facteurs, car ses propriétés varient selon les paramètres suivants:

1° *Densité*: L'augmentation de la densité provoque une augmentation de la rigidité, de la charge à la déchirure, de la résistance de rupture, de la température de ramollissement, de l'imperméabilité aux gaz et aux vapeurs; la flexibilité des films et la résistance aux flexions répétées diminuent.

Etablissement pour la récupération des solvants utilisés en polymérisation. Avec l'aimable autorisation de la Société Montecatini.



2° *Indice de fluidité*: L'augmentation de l'indice de fluidité est accompagnée des variations suivantes: la fluidité à l'état fondu augmente (la viscosité diminue) aussi bien que le coefficient de friction des films; au contraire, la charge de rupture, la résistance à la déchirure, la résistance aux efforts pluriaxiaux en présence de liquides polaires (environmental stress cracking) diminuent.

Tous les polyéthylènes à basse, moyenne et haute densité peuvent s'usiner par moulage ou extrusion pour la production d'une grande variété de produits.

Dans le domaine du moulage par injection, le polyéthylène a connu une extension rapide en raison de sa résistance au choc, de sa flexibilité, de sa facilité d'usinage et de coloration, de sa résistance chimique et de son bas prix.

Une quantité remarquable de polyéthylène est utilisée pour la production de films, la plupart étant employée en emballage.

La résistivité électrique élevée et les bonnes caractéristiques diélectriques, spécialement à haute fréquence, rendent l'application du polyéthylène très intéressante dans l'isolation électrique. D'autres champs d'application sont la fabrication de tubes, de monofilaments et de revêtements.

Dans tous ces domaines, l'utilisation du polyéthylène augmente rapidement; ces dernières années, sa production mondiale a pris un développement considérable et actuellement elle est de l'ordre de 1 500 000 tonnes par an.

Polymères stéréordonnés

Comme nous l'avons déjà dit à la p. 4, la polymérisation des α -oléfines, telle qu'elle se pratiquait avant la découverte de la polymérisation stéréospécifique, ne donnait pas de polymères à poids moléculaire élevé. Ce n'est que par les processus cationiques, décrits par Fontana, qu'on avait réussi à produire, à basse température, des polymères à poids moléculaire moyen, contenant une petite fraction (2-3 %/poids) de polymères dont le poids moléculaire est de l'ordre de 100 000. Comme ces fractions sont amorphes, les polymères de Fontana n'ont pas trouvé d'applications pratiques.

C'est seulement en 1954 que Natta et ses collaborateurs ont obtenu des polymères cristallins du propylène et d'autres α -oléfines en utilisant des catalyseurs organo-

métalliques (voir p. 17) et en séparant, par extraction avec des solvants, ces polymères cristallins des polymères amorphes éventuellement présents. En effet, on avait constaté que les polymères complètement amorphes sont solubles dans l'éther éthylique, tandis que les polymères hautement cristallins à poids moléculaire élevé, sont insolubles dans le n-heptane bouillant. Les températures de fusion de ces derniers peuvent atteindre et même dépasser 170-175°C. Leurs propriétés mécaniques sont naturellement très différentes. La fig. p. 15, à gauche, montre les diagrammes relatifs à la charge/allongement de quelques polymères amorphes et cristallins du propylène. Cette différence dans les propriétés ne dépend pas du poids moléculaire; en effet, dès le début des recherches, on avait préparé des polymères propyléniques linéaires ayant environ le même poids moléculaire, quelques-uns étant amorphes, d'autres cristallins. Comme l'a démontré l'examen aux rayons X et ensuite à l'infrarouge, la différence dans les propriétés dérive des différences dans la structure stérique. Dans chaque unité monomérique des polymères linéaires tête-queue des α -oléfines il y a un atome de carbone tertiaire lié à des segments de chaîne de longueur différente et, en général, de structure stérique différente. Ces atomes peuvent donc se considérer comme des atomes de carbone asymétriques. On sait qu'un atome de carbone asymétrique peut avoir des configurations énantiomorphes différentes, c'est-à-dire que chacune est superposable à l'image de l'autre dans un miroir plan. Dans les composés à bas poids moléculaire, ces configurations sont représentées par les symboles *d* et *l*. Dans les polymères de monomères vinyliques $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ p. ex., la différence de configuration peut s'expliquer facilement par l'hypothèse selon laquelle la chaîne principale a une structure plane, à zigzag. Les deux structures énantiomorphes sont ainsi différenciées par la position (en dessus ou au-dessous) du groupe R par rapport au plan de la chaîne principale à zigzag (voir la fig. p. 15, à droite).

Pour obtenir des polymères cristallins à partir de monomères vinyliques de ce type, il est indispensable que les unités monomériques à structure stérique déterminée se succèdent régulièrement. Cette condition se trouve remplie si, dans la chaîne principale, des unités monomériques à con-

Pour un azurage lumineux,
solide à la lumière et au lavage
sur fibres de polyacrylonitrile,
vous ne serez pas déçus par les

⁽⁵⁷⁾ **Uvitex ALN conc.**

azurage neutre à légèrement rougeâtre

Uvitex A

azurage neutre

Produits originaux CIBA

Applicables dans le bain de
blanchiment au chlorite

Applicables selon un procédé
en continu

Effets maximums élevés

L'adoucissant non ionique
solide au lavage pour fibres
cellulosiques et synthétiques

® Sapamine NP

Produit original CIBA

Convient spécialement à
l'application en un bain avec
des résines thermodurcis-
sables et des azurants optiques

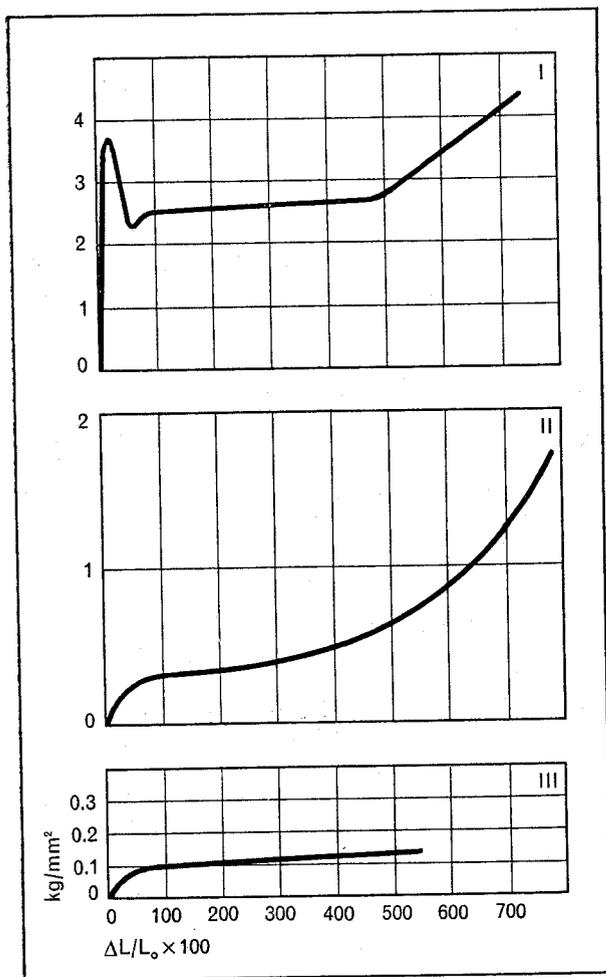
Fournit un toucher doux et
plein

Ne jaunit pas les textiles

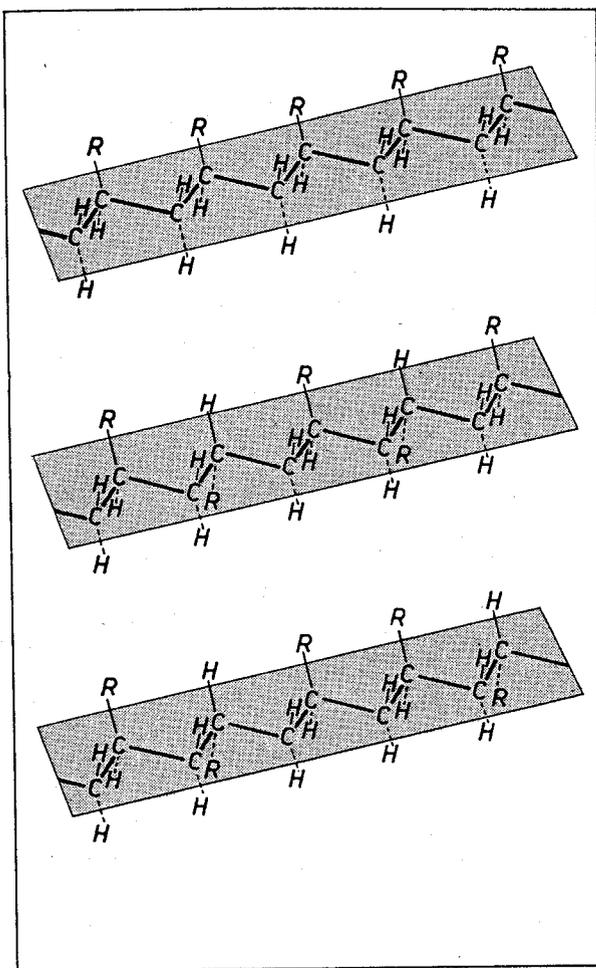
Améliore la résistance à la
déchirure et à l'abrasion
des tissus apprêtés aux
résines synthétiques

Facilite la couture des textiles
apprêtés aux résines
synthétiques

Compatible avec les acides,
les bases et les sels.



Courbes charge/allongement du I polypropylène isotactique; II à stéréoblocs; III atactique. Les différences dans les courbes ne dépendent pas des poids moléculaires, mais des diverses structures stériques de ces trois types de polypropylène.



La chaîne principale des polymères vinyliques $\text{CH}_2\text{-CHR}$ étant projetée sur un seul plan, tous les groupes R des polymères isotactiques (en haut) se situent au-dessus. Dans les polymères syndiotactiques (au milieu), il y a alternance des groupes R situés au-dessus avec ceux situés au-dessous, tandis que chez les polymères atactiques (en bas), les groupes R se situent librement tantôt au-dessus, tantôt au-dessous.

figuration identique se succèdent régulièrement sur de longs parcours ou si des unités monomériques à configuration opposée se succèdent dans un ordre régulier (fig. ci-dessus, à droite).

Pour différencier ces structures on adopte généralement les termes introduits par Natta en 1954 et 1955, à savoir

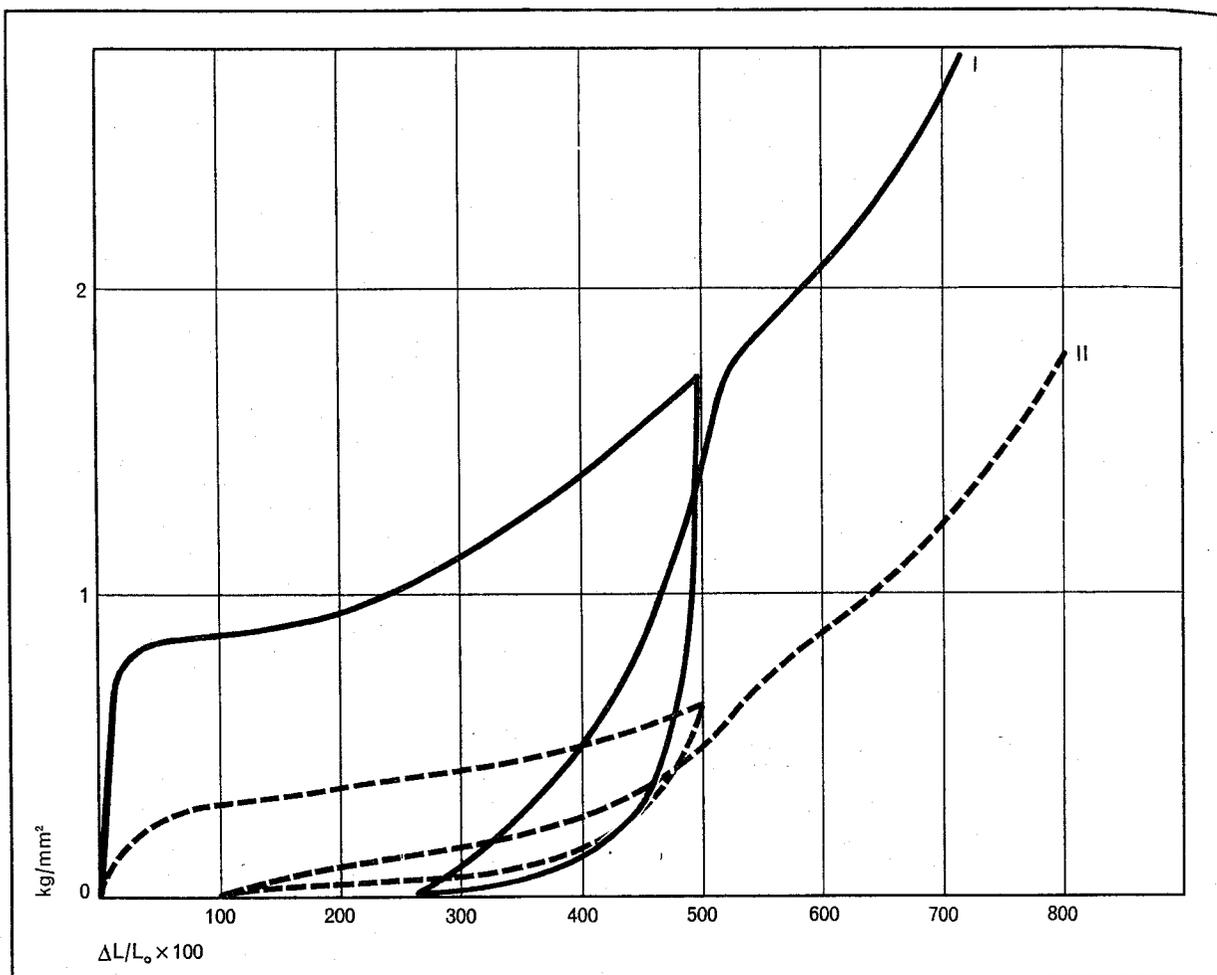
structure isotactique (répétition régulière d'unités à configuration identique);

structure syndiotactique (alternance régulière d'unités à configuration opposée);

structure atactique (distribution irrégulière des configurations ou si peu régulière qu'elle empêche la cristallisation, même partielle, du polymère).

Entre les cas-limite sus-mentionnés il existe aussi des cas intermédiaires où la présence de séquences isotactiques et syndiotactiques trop courtes donne origine à la coexistence, dans la même macromolécule, de domaines cristallisables alternant avec d'autres non cristallisables. Ces polymères, appelés «stéréoblocs», sont caractérisés par une cristallinité inférieure à celle des polymères isotactiques et syndiotactiques idéaux, et leurs propriétés mécaniques se situent entre celles des polymères tactiques et atactiques. C'est ce qui explique que la charge de rupture/allongement des polymères à stéréoblocs est inférieure à celle des polymères isotactiques (fig. p. 16).

La découverte des polymères stéréoréguliers a eu un grand retentissement dans le domaine de la chimie macromoléculaire



Courbes charge/allongement de polymères à stéréoblocs. I se réfère à un polymère ayant un poids moléculaire plus élevé que II.

et elle a largement stimulé la recherche dans les laboratoires industriels et universitaires. Tobolsky a relevé le caractère révolutionnaire de ces découvertes dans le domaine de la chimie macromoléculaire; en effet, de nouvelles classes, autrefois inconnues, de composés macromoléculaires, douées d'intéressantes propriétés physiques et technologiques, ont été obtenues par la suite.

Polymérisation stéréospécifique

La raison pour laquelle la polymérisation stéréospécifique n'a été découverte que récemment (en 1954 pour les α -oléfines) est qu'elle exige des catalyseurs très spéciaux, puisque la stéréospécificité impose des conditions particulières, conformes à des mécanismes nettement définis. En effet, l'enchaînement isotactique ne présuppose pas seulement que la chaîne soit ré-

gulière du point de vue chimique (enchaînement tête-queue), mais il exige aussi que le type d'ouverture de la double liaison (toujours cis ou toujours trans) et la position du monomère (un côté ou l'autre de la molécule étant orienté dans le sens du plan contenant la double liaison) soient constants. Normalement il n'y a, en effet, aucun facteur pouvant engager l'unité monomérique d'une α -oléfine à prendre une position déterminée par rapport à la chaîne en croissance. Pour que la position soit régulière, il faut que la coordination orientée du monomère et du catalyseur se fasse pendant le stade qui précède immédiatement celui de l'addition à la chaîne polymérique en croissance. Les premiers catalyseurs ayant permis la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines en vue de produire des polymères isotactiques étaient les catalyseurs organométalliques du type Ziegler, qui servaient à obtenir de hauts

polymères linéaires par polymérisation de l'éthylène à basse pression. L'éthylène ne présente pas de problèmes stéréospécifiques, puisque la chaîne linéaire du polyéthylène est dépourvue d'atomes de carbone asymétriques; de plus, tout aussi bien pour des raisons stériques, l'éthylène a une réactivité beaucoup plus grande que les α -oléfines homologues. Par conséquent, tous les catalyseurs du type Ziegler polymérisant l'éthylène, ne polymérisent pas le propylène et se prêtent encore moins à obtenir, avec des rendements élevés, un polymère propylénique stéréorégulier.

Polymérisation non stéréospécifique des α -oléfines

Comme nous l'avons déjà dit à la page 14, la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines exige qu'un composé insoluble du métal de transition soit présent comme phase solide microcristalline formant un complexe superficiel avec le composé organométallique d'un métal très électropositif et de faible diamètre (aluminium, béryllium, lithium). En présence de ces composés organométalliques et de certains composés des métaux de transition, solubles dans les hydrocarbures (titane, vanadium, etc.), on peut, il est vrai, obtenir, à partir d' α -oléfines, des polymères linéaires tête-queue à poids moléculaire élevé. Cependant, dans ce cas, il n'y a pas polymérisation stéréorégulière comme avec les catalyseurs hétérogènes décrits ci-dessus, mais formation de polymères amorphes non stéréoréguliers (polymères atactiques).

Ces polymères amorphes des α -oléfines sont des polymères élastomériques ne possédant toutefois que des propriétés dynamiques médiocres.

Catalyseurs organométalliques

La découverte faite par Ziegler des catalyseurs qui, par polymérisation de l'éthylène à basse pression, donnent de hauts polymères linéaires est le fruit de longues recherches systématiques consacrées aux composés organométalliques. Avec certains de ces composés, tels que les Al alcoyles, on obtient en effet des polymères linéaires, cristallins, mais la polymérisation s'arrête dès qu'un poids moléculaire de l'ordre du millier est atteint. A températures plus élevées, les chaînes polymériques se détachent du catalyseur de sorte que la

polymérisation (qui alors est vraiment catalytique) ne donne que du polyéthylène à poids moléculaire relativement bas.

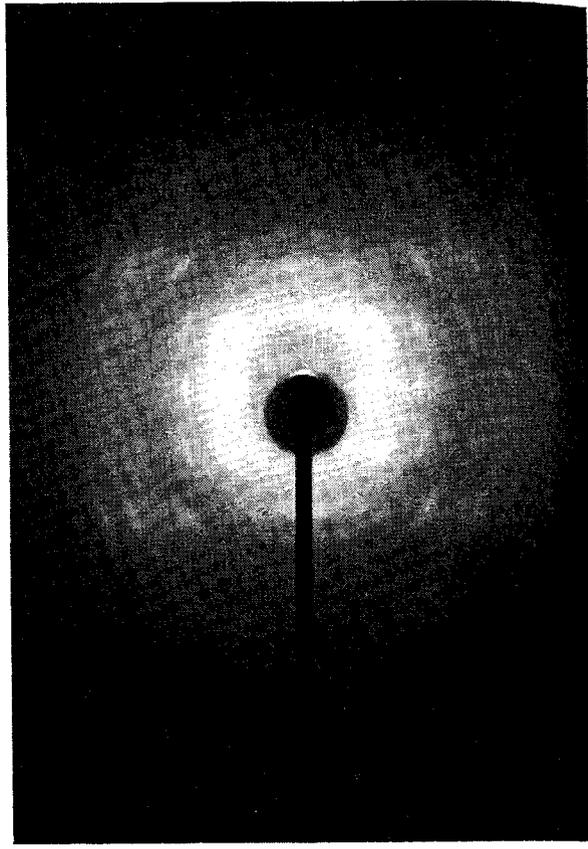
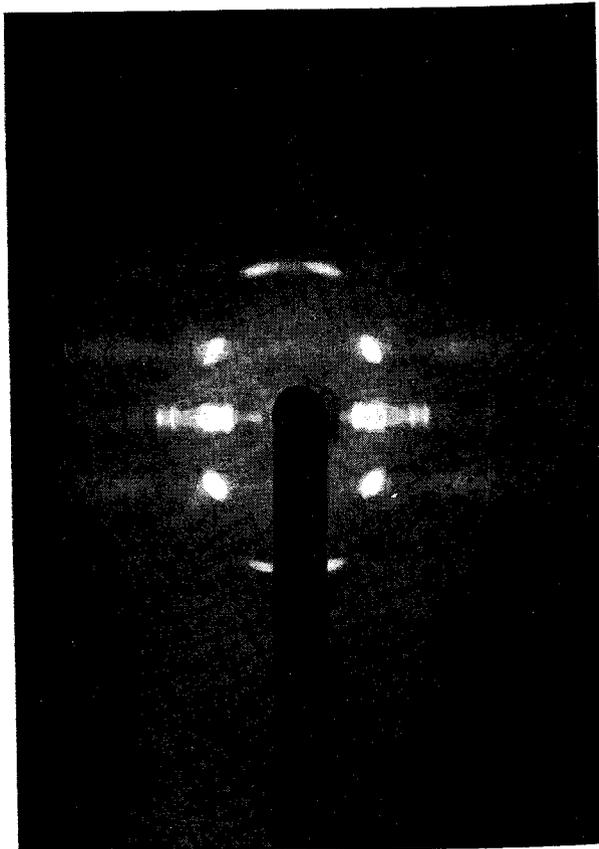
Dans le cas des α -oléfines, ces réactions finales sont favorisées par rapport à la réaction de polyaddition qui, en outre, est plus lente que celle de l'éthylène; par conséquent, la polymérisation catalytique des α -oléfines en présence d'Al alcoyles ne donne que du dimère associé très rarement à des quantités minimales de trimère.

Pour obtenir de hauts polymères, il fallait augmenter la vitesse de polyaddition et réduire celle du transfert de chaîne, ce qui n'est possible qu'en abaissant la température de réaction. Dans les synthèses chimiques, on a généralement recours à des catalyseurs pour atteindre ce but. En vue de la polymérisation de l'éthylène, Ziegler a résolu ce problème en utilisant des composés de métaux de transition comme catalyseurs (appelés par lui «cocatalyseurs»). Ceux-ci forment, avec les métal-alcoyles de l'aluminium, du béryllium et du lithium, des complexes contenant des liaisons organométalliques dans lesquelles la présence des métaux de transition favorise la coordination du monomère; en outre, les dimensions plus grandes du complexe catalytique empêchent qu'il ne soit enfermé dans les cristaux du polymère.

Pour obtenir du polyéthylène, Ziegler a utilisé avant tout un catalyseur à base de TiCl_4 (dissous dans un hydrocarbure saturé) et d'aluminium triéthyle.

Tous les catalyseurs du type Ziegler polymérisant l'éthylène ne se prêtent pas à la polymérisation de toutes les α -oléfines ni, dans le cas des catalyseurs solubles, à celle du propylène. Il faut alors recourir à des catalyseurs hétérogènes. Les catalyseurs à base de TiCl_4 et d'Al alcoyles polymérisent les α -oléfines sous formation d'un mélange de produits séparables par fractionnement aux solvants et très différenciés avant tout quant à leurs propriétés physiques. En effet, les fractions solubles dans les solvants organiques à basse température sont amorphes (liquides visqueux ou produits de consistance gommeuse selon le poids moléculaire), tandis que les fractions insolubles dans l'heptane bouillant sont cristallines, leurs propriétés étant identiques à celles des résines thermoplastiques. De plus, elles sont moulables à des températures supérieures à celle de fusion (environ 180°C).

Les travaux de l'école milanaise ont permis de déceler les raisons des différences



Diagrammes aux rayons X du polypropylène isotactique (à gauche) et syndiotactique (à droite), montrant la structure stérique des deux polymères. Photo: Institut de Chimie Industrielle de l'Ecole Polytechnique de Milan.

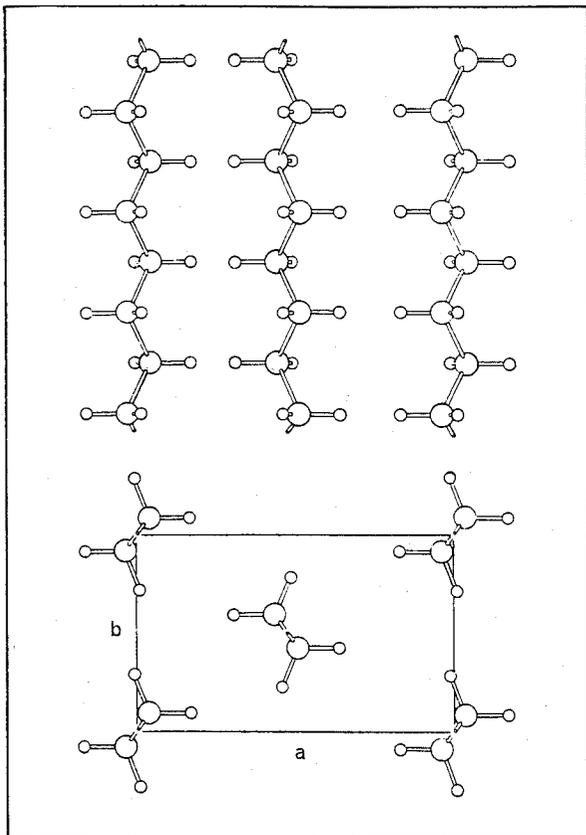
marquées entre les propriétés des différentes fractions. Les fractions cristallines ont une structure régulière tant stérique que chimique en raison de leur distribution régulière – au moins sur de longs parcours – dans les chaînes polymériques formées par les unités monomériques tête-queue contenant des atomes de carbone tertiaire à configuration stérique identique. De plus, l'école milanaise a découvert que, par modification des catalyseurs du type Ziegler, on peut obtenir des systèmes catalytiques contenant soit des modifications cristallines des halogénures de métaux de transition (par exemple l'une des modifications violettes du $TiCl_3$) et de l'aluminium trialcoyle, soit des halogénures de l'aluminium alcoyle à rendements très élevés en polymères cristallins stéréoréguliers (polymères isotactiques).

Si, par contre, on utilise des catalyseurs hétérogènes, dépourvus de composés cristallins d'un métal de transition, on obtient

des polymères amorphes non stéréoréguliers (polymères atactiques).

Ensuite l'école milanaise a réalisé, avec des catalyseurs homogènes particuliers, la synthèse d'un haut polymère cristallin du propylène (polymère syndiotactique), caractérisé par l'alternance régulière des unités monomériques à configuration stérique opposée. En raison des nombreuses difficultés que présente la préparation des polymères propyléniques syndiotactiques stériquement purs et à haute température de fusion, le polypropylène syndiotactique cristallin est resté jusqu'à présent une curiosité de laboratoire; par contre, le polymère isotactique est déjà un produit commercial fabriqué dans des installations très puissantes.

L'emploi de catalyseurs homogènes contenant des métaux de transition et des composés organométalliques a trouvé toutefois d'importantes applications dans la production d'élastomères. Très importante



Modèle de la structure cristalline du polyéthylène linéaire, non ramifié. En haut : projection de chaînes linéaires; en bas : cellules élémentaires isolées, c'est-à-dire les unités de la matière les plus petites ayant toutes les caractéristiques de symétrie cristalline.

est, par exemple, la production de copolymères statistiques de l'éthylène avec le propylène et aussi des terpolymères contenant, outre les deux oléfines ci-dessus, de petites quantités d'une dioléfine.

A la fin de ce paragraphe, nous aimerions mettre en évidence le comportement presque miraculeux des différents catalyseurs donnant origine, selon leur nature et à partir des mêmes matières premières (oléfines simples), à des produits ayant des propriétés physiques et technologiques complètement différentes. Les uns sont cristallins et trouvent des applications dans le domaine des plastiques, fibres textiles, films, etc., les autres sont amorphes et peuvent s'utiliser dans celui des caoutchoucs synthétiques.

Structure cristalline des polyoléfines

Les structures cristallines des polyoléfines contenant des unités monomériques symé-

triques (p. ex. polyéthylène et polyisobutylène) sont connues depuis longtemps déjà.

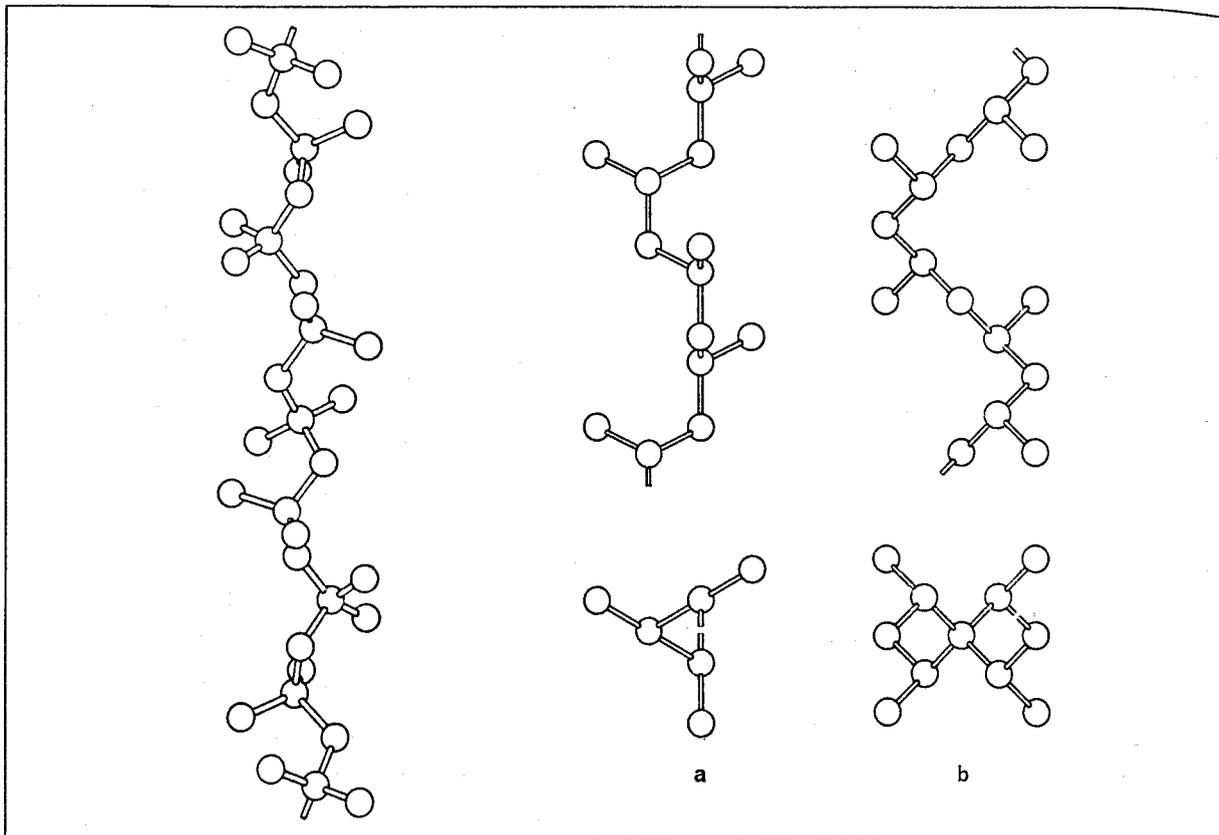
Les polyéthylènes dépourvus de ramifications, et, de manière analogue, les polyméthylènes linéaires (p. ex. les polyméthylènes obtenus par décomposition du diazométhane) ont une structure cristalline identique à celle des paraffines solides à poids moléculaire inférieur. La fig. ci-contre montre la projection des unités monomériques des chaînes linéaires de la cellule élémentaire. Celle-ci, comme l'on sait, représente la plus petite quantité de substance ayant toutes les caractéristiques de symétrie cristalline et sur laquelle se base le cristal entier.

La structure cristalline du polyisobutylène a été étudiée également depuis longtemps, sur la base de produits orientés par étirage. Rappelons que les polyisobutylènes (y compris ceux qui ont un poids moléculaire supérieur à 100 000) sont amorphes au repos et qu'ils possèdent des propriétés élastomériques.

Les polymères des monomères vinyliques diffèrent des polyoléfines ci-dessus, en ce qu'ils comportent des unités monomériques asymétriques capables d'exister sous deux configurations opposées. La cristallinité est donc déterminée par une régularité de structure stérique contrairement aux polymères atactiques qui sont amorphes et ne cristallisent pas, même par étirage. Par contre, les polymères isotactiques et syndiotactiques sont cristallins (voir fig. p. 20, à droite).

L'asymétrie de l'unité monomérique $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ des poly- α -oléfines isotactiques ne permet la formation de cristaux ayant des caractéristiques de symétrie que lorsque la chaîne prend une conformation hélicoïdale. Uniquement dans ce cas, toutes les unités monomériques d'une poly- α -oléfine peuvent être structurellement équivalentes. Toutes les chaînes principales des polymères isotactiques présentent donc une structure hélicoïdale à l'état cristallin. En 1954, immédiatement après la découverte du premier polymère propylénique cristallin, on a pu démontrer que ce produit est isotactique et que sa chaîne a la forme d'une hélice ternaire. En effet, comme nous l'avons dit ci-dessus, il n'y a que deux structures simples, susceptibles de déterminer la cristallinité des polymères vinyliques, à savoir les structures isotactiques et syndiotactiques.

La fig. p. 21 représente les différents



Modèle de la structure cristalline du polyisobutylène. Même les polyisobutylènes ayant un poids moléculaire supérieur à 100 000 sont amorphes au repos et possèdent des propriétés élastomériques.

Dans les polymères de monomères vinyliques, la cristallinité dépend de la régularité de la structure stérique. Il s'ensuit que les chaînes de polypropylène isotactiques (à gauche) et syndiotactiques (à droite) sont cristallines.

types d'hélices rencontrés dans les polymères isotactiques à structure connue. Pour obtenir des cristaux tridimensionnels, il faut non seulement que la structure de toutes les chaînes soit régulière, mais aussi que celles-ci soient rassemblées perpendiculairement à l'axe de la chaîne. Dans le cas où seulement la première condition se trouve remplie, comme par exemple pour les substances orientées et durcies, on obtient des structures smectiques, imparfaitement cristallines, ayant une densité réduite et une transparence plus grande.

L'opacité plus élevée de la modification monocline du polypropylène par rapport à la modification smectique est due à la présence de zones amorphes et cristallines ayant une densité différente et des dimensions plus grandes que la longueur d'onde de la lumière.

Matières plastiques

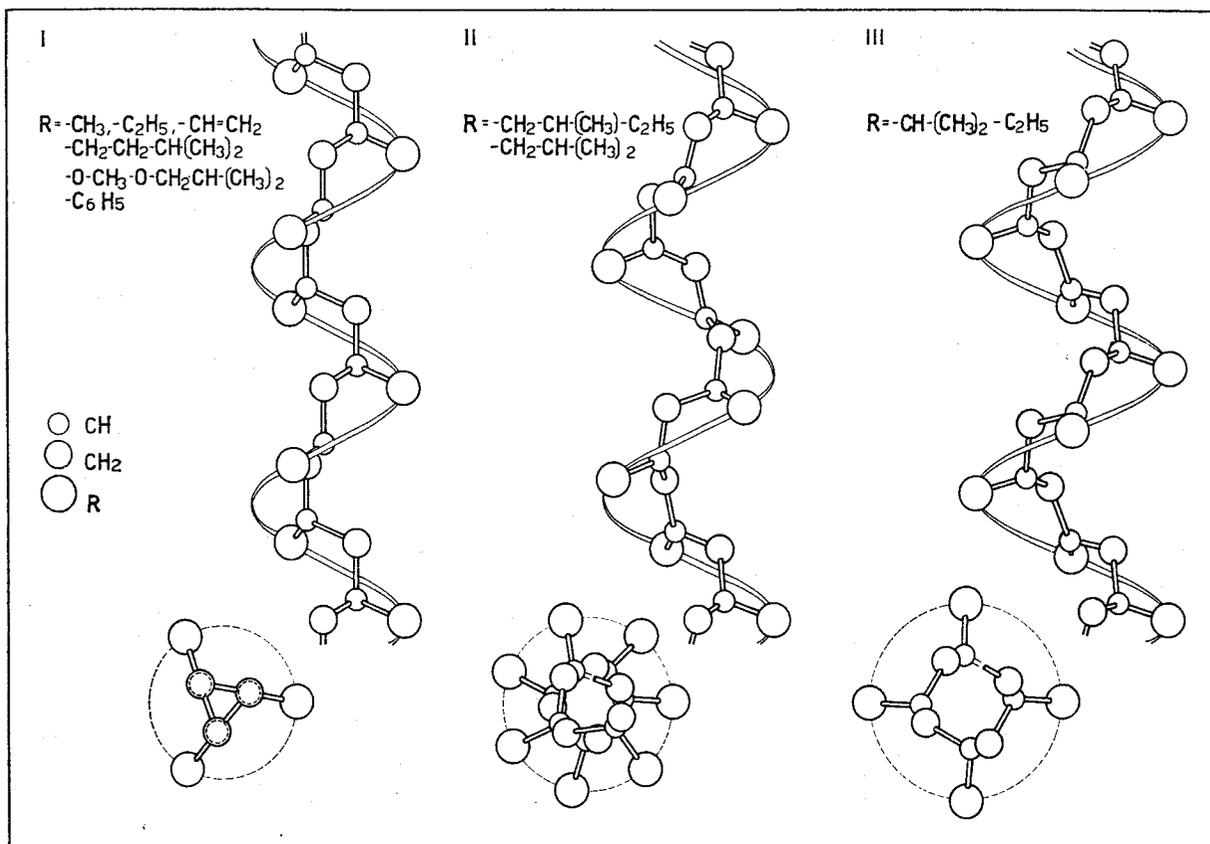
Dans le domaine des matières plastiques, les polyoléfines ont acquis une grande importance tant par leurs possibilités de pro-

duction et d'usage que par la variété de leurs applications. Leur principal atout sont leurs bonnes caractéristiques physiques et chimiques et leur bas prix. Nous avons déjà résumé ci-dessus les principales caractéristiques des différents types de polyéthylène actuellement disponibles dans le commerce ainsi que leurs principaux domaines d'application.

Bien que le propylène soit fabriqué depuis très peu d'années sur une échelle industrielle, l'extension de ses domaines d'application prend un développement rapide; il offre, en effet, des avantages remarquables par rapport au polyéthylène tant à basse qu'à haute densité.

Les propriétés du polypropylène dépendent avant tout de sa cristallinité et de son poids moléculaire moyen.

La cristallinité du polypropylène dépend principalement de son contenu en polymère isotactique, l'indice d'isotacticité étant déterminé comme résidu de l'extraction avec le n-heptane bouillant. Le polypropylène actuellement sur le marché a, en général, un indice d'isotacticité supérieur à 90 %



Toutes les chaînes principales des polymères isotactiques ont une structure hélicoïdale à l'état cristallin. Dans les polymères isotactiques dont la structure est connue, on rencontre les formes spiralées représentées ci-dessus.

et une cristallinité moyenne de 65–75 %.

Pour mesurer le poids moléculaire du polymère on procède, pour des buts techniques, à la détermination de l'indice de fluidité de manière analogue à celle qu'on emploie pour le polyéthylène. Etant donné la température de fusion élevée du polypropylène, son indice de fluidité se situe en général à 230° C.

Le tableau IX, p.22, donne un résumé des principales caractéristiques physiques du polypropylène.

La température de fusion est une autre propriété importante du polypropylène; ce paramètre permet de conserver des caractéristiques mécaniques optima dans un large intervalle de température.

L'utilisation du polypropylène se trouve favorisée aussi par sa facilité d'usinage avec les techniques usuelles dans la transformation des matières plastiques (moulage par injection, par soufflage, extrusion, formation sous vide, etc.).

Parmi les autres polyoléfines isotactiques, le polybutène présente un certain intérêt (voir tableau X, p.22).

Les nouvelles fibres textiles

On connaît de nombreuses polyoléfines cristallines ayant une température de fusion élevée et une excellente résistance à la traction à l'état orienté. Cependant deux polyoléfines seulement ont pris de l'importance dans le domaine des fibres textiles: le polyéthylène linéaire et le polypropylène isotactique. Ce dernier a l'avantage sur le premier d'une température de fusion élevée, de meilleures caractéristiques mécaniques et d'un écoulement visqueux réduit, facteurs permettant son emploi même à des températures dépassant 100° C.

L'application du polyéthylène est pratiquement limitée à des monofilaments utilisables à basse température, à température ambiante ou à peu près. Les polyéthylènes très cristallins, obtenus par des processus de polymérisation à basse pression, se prêtent mieux à cette application. Ces processus fournissent des fibres plus résistantes que celles que l'on obtient à partir de polymères à haute pression.

Dans les tableaux XI et XII, p.22, sont

Tableau IX

Propriétés physiques du polypropylène ayant un contenu élevé en polymère isotactique

Densité	g/cm ³	0,90-0,91
Charge d'écoulement	kg/cm ²	300-360
Ténacité	kg/cm ²	300-400
Allongement à la rupture	%	500-700
Module d'élasticité à la traction	kg/cm ²	12 000-18 000
Module d'élasticité à la flexion	kg/cm ²	9 000-15 000
Dureté Rockwell	échelle R	90-95
Résistance au choc	kgcm/cm ²	> 50
Absorption d'eau		pratiquement nulle
Température de fusion	°C	175
Température de ramollissement		
Vicat (5 kg charge)	°C	85-105
Constante diélectrique	—	2-2,1
Facteur de pertes	—	2-3 × 10 ⁻⁴
Rigidité diélectrique	kV/mm	30-35

Tableau X

Caractéristiques physiques du polybutène-1, ayant un contenu élevé en polymère isotactique

Densité	g/cm ³	0,89-0,90
Ténacité	kg/cm ²	350-400
Allongement à la rupture	%	300-400
Module d'élasticité à la flexion	kg/cm ²	1 000-2 000
Dureté	Shore D	40-60
Température de fusion	°C	130-135
Température de ramollissement		
Vicat (charge 1 kg)	°C	80-90
Constante diélectrique		2-2,1
Rigidité diélectrique	kV/mm	30-32

Tableau XI

Caractéristiques des fibres de polyéthylène à basse et à haute densité

	Unité de mesure	Basse densité	Haute densité
Ténacité	g/den	1,0-2,7	4,2-8
Allongement à la rupture	%	20-100	10-30
Module d'élasticité	g/den	—	20-40
Retrait en eau à 75°C	%	5	1-3
Retrait en eau à 100°C	%	élevée	5-10
Résistance aux solvants à température ambiante		bonne	bonne

Tableau XII

Caractéristiques des fibres de polypropylène

Ténacité	g/den	5-8
Allongement à la rupture	%	20-25
Module d'élasticité	g/den	50-65
Ténacité à l'état humide	g/den	5-8
Résistance au neud	%	85
Fatigue à flexion	n/tours	200 000
Retrait en eau à 100°C	%	0
Résistance à la triéline		bonne

Tableau XIII

Densité de certaines fibres synthétiques et naturelles

Polypropylène	0,90-0,91 g/cm ³
Polyéthylène (densité élevée)	0,94-0,96 g/cm ³
Polyamides (nylon)	1,14 g/cm ³
Polyacryliques	1,14-1,17 g/cm ³
Soie	1,25-1,35 g/cm ³
Laine	1,28-1,33 g/cm ³
Acétate de cellulose	1,30-1,35 g/cm ³
Polyvinyliques	1,33-1,36 g/cm ³
Polyesters	1,38 g/cm ³
Cellulose régénérée	1,5-1,52 g/cm ³
Coton	1,5-1,55 g/cm ³
Verre	2,54 g/cm ³

Tableau XIV

Propriétés des élastomères* à base de copolymères éthylène-propylène

Ténacité	kg/cm ²	180-250
Allongement à la rupture	%	400-500
Module au 300%	kg/cm ²	100-140
Dureté	IRHD	60-65
Elasticité de rebondissement à 20°C	%	60-65
Résistance à la déchirure	kg/cm	40-50
Déformation sous (compression 22 heures à 70°C)	%	10-15

* Contenant 50 parties de noir de carbone HAF

indiquées les caractéristiques de certaines fibres polyéthyléniques et polypropyléniques.

Une caractéristique importante du polypropylène est sa légèreté même à l'état cristallin. Le tableau XIII, p. 22, indique les densités des fibres synthétiques et naturelles les plus importantes. Les tissus étant vendus au mètre et non au poids, la remarquable légèreté du polypropylène est un atout considérable.

Contrairement aux fibres naturelles et synthétiques les plus connues (nylon, fibres de polyester, Orlon, etc.) le polypropylène ne possède pas de groupes polaires. Avant la découverte du polypropylène isotactique, la présence de ces groupes était réputée indispensable à un polymère susceptible de produire des fibres textiles à haute ténacité. En effet, la présence de groupes polaires permet de produire des fibres textiles même à partir de polymères à poids moléculaire relativement bas (10000-30000 pour le nylon). Ce n'est que dans le polypropylène que la cristallinité empêche les écoulements visqueux intercrystallins et, pour les éviter, il faut utiliser des polymères à poids moléculaire relativement élevé, c'est-à-dire supérieur à 50000, si l'on veut obtenir une ténacité d'au moins 5-6 g/den.

La production de monofilaments ayant une ténacité supérieure à 10 g/den exige des polymères à poids moléculaire supérieur à 100000. La température de fusion relativement basse (170-180°C) du polypropylène isotactique et sa linéarité (absence de ramifications) permettent de le filer par extrusion à des températures auxquelles le polymère suffisamment fluide est encore thermiquement stable (200-250°C).

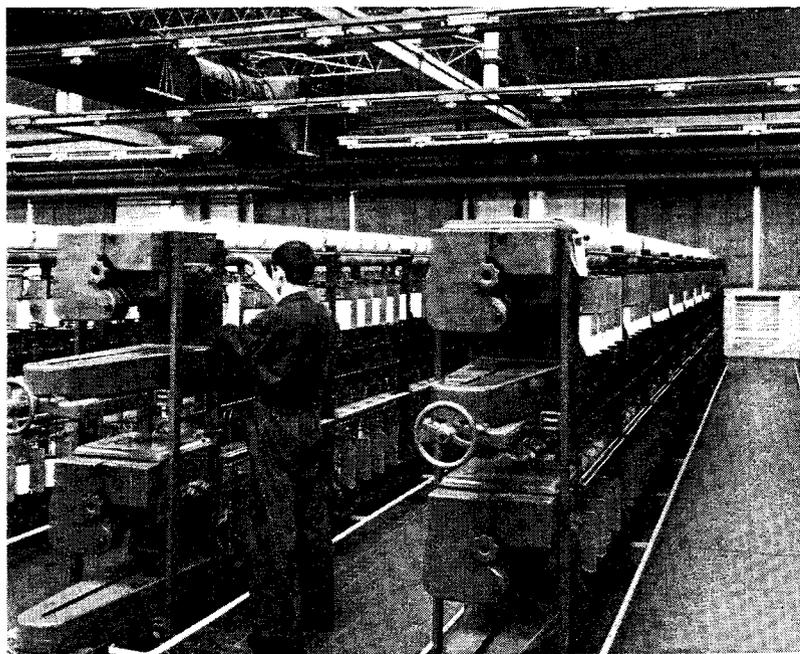
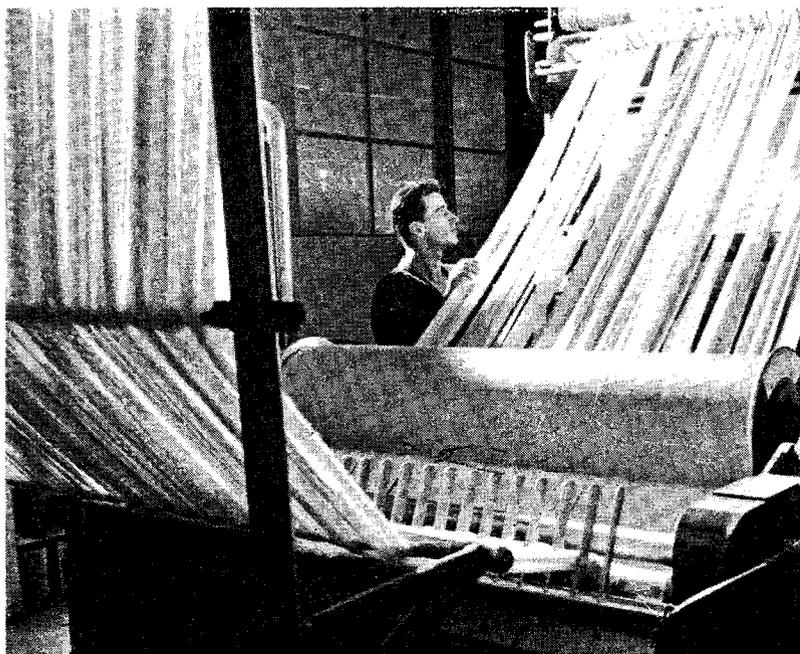
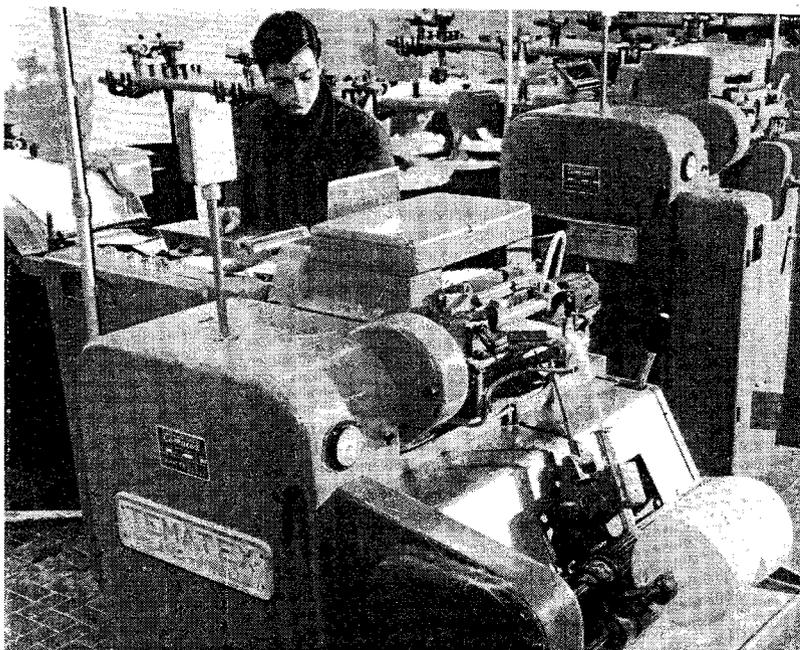
La température de transition du second ordre étant inférieure à la température ordinaire, on peut procéder à l'étirage dans un large intervalle de température; par recuit du polymère étiré à une température d'au moins 100°C il est possible d'en augmenter la cristallinité.

De haut en bas:

Etirage de rubans de polypropylène. Avec l'aimable autorisation de la Société Montecatini.

Ensimage des rubans de polypropylène. Avec l'aimable autorisation de la Société Montecatini.

Finissage de fil continu de polypropylène. Avec l'aimable autorisation de la Société Montecatini.





L'absence de groupes polaires n'a pas d'influence désavantageuse sur le filage, mais seulement sur les propriétés tinctoriales de la fibre pure. En tant que polyoléfines, le polypropylène et le polyéthylène ont, en effet, des propriétés chimiques analogues à celles des paraffines, telle p. ex. la faible affinité pour les colorants. On a fait de nombreux essais en vue de rendre le polypropylène apte à être teint. La teinture dans la masse avant le filage est très facile et efficace, mais n'a de l'importance que pour certaines applications.

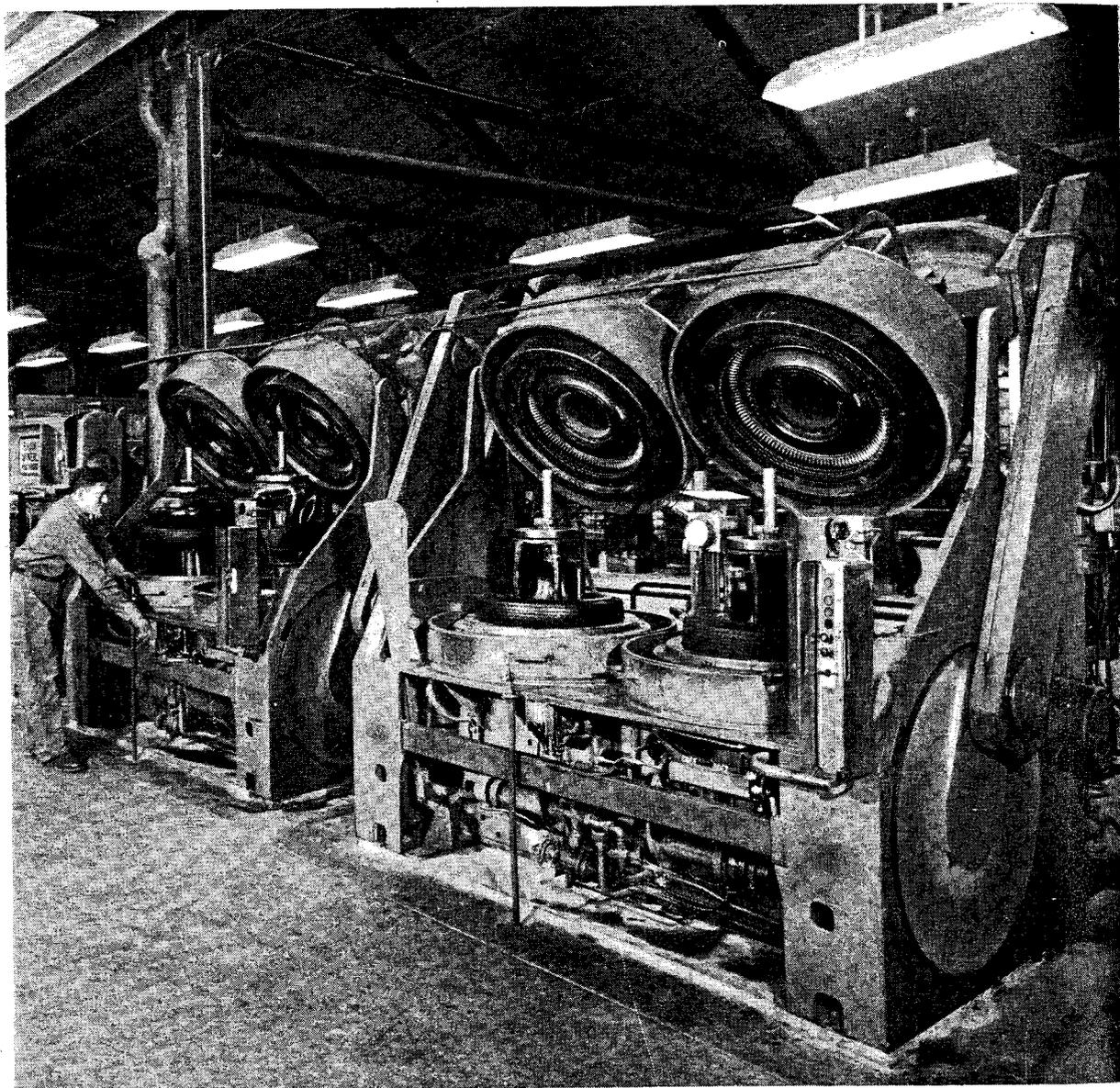
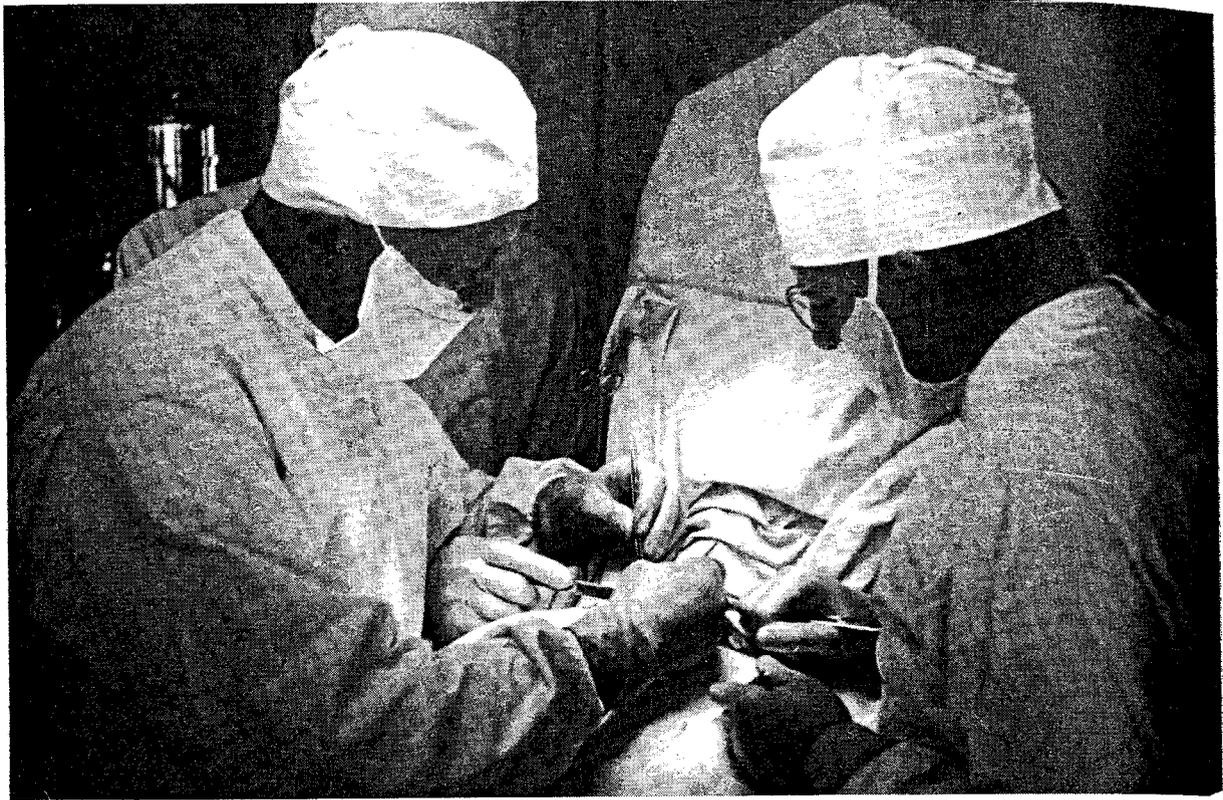
On a proposé beaucoup de méthodes pour la modification chimique de la fibre de polypropylène en vue d'augmenter sa facilité de coloration. Les méthodes servant à greffer de courtes chaînes polymériques basiques sur les chaînes polypropyléniques n'ont pas donné de résultats tout à fait satisfaisants. En effet, le greffage avant filage est très onéreux et fait naître en général des difficultés au filage plus grandes que le polypropylène pur. Par contre, le greffage après filage se fait avant tout en surface et ne permet donc pas une teinture homogène de la fibre dans toute son épaisseur, ce qui cause des inconvénients en cas d'usure superficielle.

De meilleurs résultats ont été obtenus en mélangeant le polypropylène à d'autres

En haut: Les fibres de polyoléfine sont entrées en concurrence avec la fibre de sisal tirée d'une agave cultivée avant tout en Afrique. A partir de polyéthylène et de polypropylène on produit des fibres ayant une longueur d'environ 1 m et un diamètre allant jusqu'à 0,25 mm. Ces fibres se prêtent avant tout comme matière première dans l'industrie des fibres dures.

Page suivante: Les fibres de polypropylène, solides, imputrescibles et résistant aux agents chimiques servent de matière première dans la fabrication de cordages et de filets de pêche. Photo: Service photographique Ringier.





Page précédente, en haut: Grâce à leurs propriétés spéciales, la gaze et le fil à coudre de propylène joueront probablement un rôle remarquable dans la toilette des plaies. Avec l'aimable autorisation de l'Hôpital des Bourgeois de Bâle.

Page précédente, en bas: Vulcanisation automatique de pneus pour automobiles. Les caoutchoucs de polyoléfine, qui sont également vulcanisables, semblent avoir un bel avenir dans l'industrie des pneumatiques. Photo Hoffmann. Avec l'aimable autorisation de la Fabrique de Produits Firestone, Pratteln près Bâle.

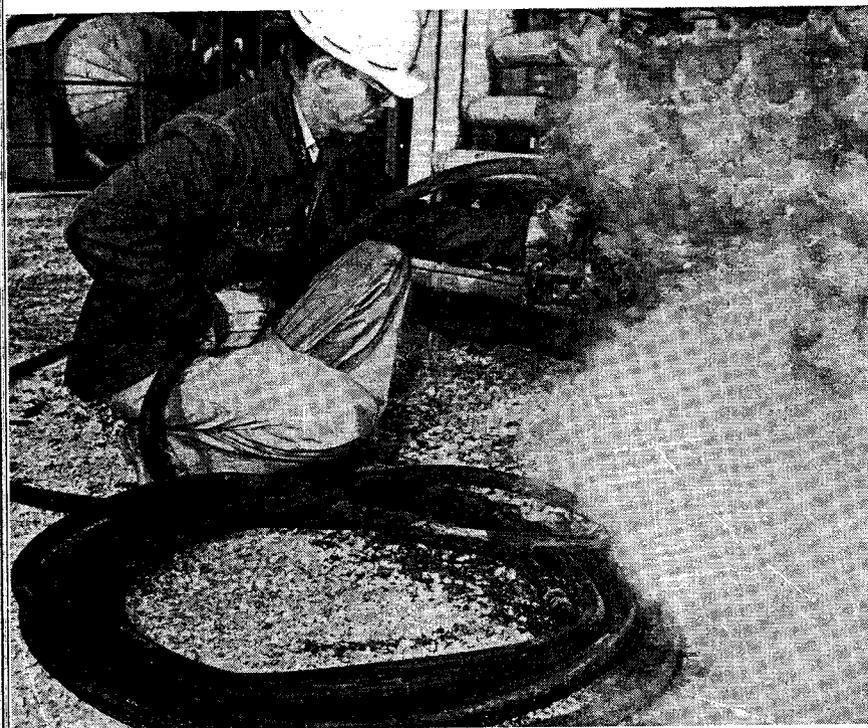
En bas: Les fibres de polypropylène sont douées de qualités spécialement intéressantes dans la production de garnitures pour sièges automobiles. Avec l'aimable autorisation de General Motors Suisse S.A., Bienne.

substances (de préférence polymériques) susceptibles d'être mélangées à la température de filage et suffisamment compatibles, à la température de travail, avec le polypropylène pour éviter que ces substances ne soient expulsées vers l'extérieur de la fibre. Dans de nombreux cas, de petites quantités de polymères linéaires (5-10 %/poids) suffisent pour pouvoir teindre la fibre et pour la mélanger par exemple à la laine et obtenir ainsi des fibres susceptibles d'être teintées de façon homogène.

Par adjonction de faibles pourcentages de produits ci-dessus (polymères linéaires également orientés après étirage normal de la fibre) les propriétés mécaniques (p.ex. la ténacité) ne se trouvent pas réduites de façon appréciable. Les essais relatifs à de nombreuses substances ont donné des résultats satisfaisants à différents points de vue, mais on ne dispose pas encore de données afférentes à leur utilisation sur une large échelle et pendant un temps pro-



« Nordel », le nouveau caoutchouc à base de polyoléfine, fabriqué par Du Pont aux U.S.A., sert aussi à la production de tuyaux industriels résistants. Avec l'aimable autorisation de la revue « Du Pont Magazine ».



longé, qui permettraient de prévoir laquelle des substances polymériques à groupes basiques finira par être choisie définitivement en vue de produire, de façon simple et peu onéreuse, des fibres se prêtant facilement à la teinture.

Elastomères

Les copolymères éthylène- α -oléfines sont doués de propriétés élastomériques très intéressantes. En effet, leurs macromolécules peuvent se considérer comme étant formées par des macromolécules polyéthyléniques dans lesquelles les atomes d'hydrogène sont partiellement substitués, de façon statistique, par des groupes alcoyles. La composition de ces copolymères (éthylène-propylène, éthylène-butène-1) est variable

dans de larges limites; les copolymères obtenus avec des catalyseurs non stéréospécifiques et dont le contenu en molécules-grammes du propylène est supérieur à 25 % sont amorphes et ont l'aspect typique d'élastomères pas encore vulcanisés.

La réticulation des copolymères éthylène-propylène peut s'effectuer de plusieurs façons; dans la pratique, on utilise deux méthodes: 1° vulcanisation au moyen de peroxydes organiques des copolymères purs éthylène-propylène; 2° incorporation de petites quantités de doubles liaisons dans les chaînes et vulcanisation successive avec le soufre, en présence d'accélérateurs. La première méthode se base essentiellement sur la réactivité élevée des peroxydes organiques; par décomposition de ces derniers il se forme, en effet, des radicaux oxygénés capables d'extraire de l'hydrogène des chaînes de copolymères. De cette façon, on obtient des radicaux placés sur les chaînes du copolymère, leur réaction mutuelle donnant ensuite origine à la réticulation.

L'incorporation de doubles liaisons dans les chaînes du copolymère peut s'opérer de plusieurs façons; la plus convenable, du point de vue pratique, est la terpolymérisation de l'éthylène et du propylène avec de petites quantités de monomères diéniques cycliques ou à chaîne ouverte. Après la polymérisation, les petites quantités résiduelles de doubles liaisons sont capables de réagir avec le soufre et les accélérateurs et de former des liaisons transversales entre les différentes macromolécules.

Les vulcanisats ont des propriétés à peu près identiques et pratiquement indépendantes du type de vulcanisation (voir tableau XIV, p. 22). Leurs propriétés mécaniques sont excellentes, tandis que les propriétés dynamiques se situent entre celles du caoutchouc naturel et des caoutchoucs de butadiène-styrène. Il faut noter avant tout la résistance élevée aux agents de dégradation.

On peut affirmer sans doute que les élastomères à base d'éthylène et de propylène constituent un matériau nouveau, utilisable de manière générale et ayant des propriétés qui, à différents points de vue, sont supérieures à celles des élastomères synthétiques connus précédemment. Ils présentent également des avantages économiques en raison du bas prix des matières premières, de leur faible densité et de la possibilité de les mélanger avec de grandes quantités de charges et d'huiles bon marché

La teinture des fibres de polypropylène

groupes principaux: polypropylène non modifié, polypropylène modifié avec des polymères basiques et polypropylène modifié à l'aide de liaisons métalliques.

Possibilités de teinture

Polypropylène non modifié

Seule la teinture dans la masse de filature avec des pigments organiques et inorganiques sélectionnés peut être pratiquée dans ce cas. Ces pigments doivent non seulement être insensibles aux conditions régnant lors de la fabrication des fibres, mais aussi n'exercer aucune influence négative sur la fibre. Lors du choix des pigments, il y a lieu d'observer entre autres les points suivants:

stabilité thermique
dispersibilité et finesse de dispersion
solidité à la lumière.

La filature du polypropylène se fait à 250–300°C, suivant le titre désiré. Vu que les colorants n'accusant encore aucun changement à 250°C peuvent se décomposer à 270°C, la stabilité thermique des pigments revêt une importance primordiale. Les pigments doivent bien se répartir dans la masse; la dimension des particules doit en général être inférieure à 1 µ. Les pigments ne doivent pas compromettre les propriétés mécaniques telles que la résistance dynamométrique. La faible solidité à la lumière des fibres de polypropylène exige l'incorporation de stabilisants spéciaux. On peut améliorer sensiblement cette solidité en appliquant des colorants déterminées. La solidité à la lumière doit en général correspondre au moins à la note 5. On peut obtenir ainsi avec des colorants [®]Cromophtal sélectionnés des teintures possédant une bonne solidité à la lumière.

Il n'est donc pas possible de teindre selon une méthode conventionnelle. Les essais réitérés qui ont été entrepris en vue d'améliorer le pouvoir tinctorial du polypropylène non modifié par halogénéation, sulfonation et autres réactions chimiques ont bien permis de réaliser des teintures en partie solides avec des colorants de dispersion, basiques, acides pour laine et de cuve, mais les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants, surtout au point de vue du prix.

On a également tenté de teindre du polypropylène non modifié avec un choix de colorants de cuve. Cet essai a révélé que le

Domaines d'application

Les fibres de polypropylène sont utilisées seules ou en mélange avec de la laine ou des fibres cellulosiques. Dans les secteurs du peigné et du cardé, on en fait des vêtements masculins et féminins, sous-vêtements, couvertures, tapis, tissus d'ameublement, ainsi que des draps de garnissage pour automobiles et meubles. Les fibres de polypropylène sont également utilisées en bonneterie pour la confection de bas et chaussettes.

Quant au secteur technique, c'est dans la fabrication de cordes, câbles, filtres et de feutres pour papeterie que les fibres de polypropylène ont acquis le plus d'importance.

Classification

Bien que les fibres de polypropylène semblent convenir à une très vaste application dans le domaine textile par suite de leur prix de revient avantageux et de leurs bonnes propriétés physiques et chimiques, leur faible affinité pour les colorants les a empêchées jusqu'ici d'acquies l'importance espérée.

La difficulté de teindre ces fibres est due à leur cristallinité relativement élevée. Cette dernière se traduit par une structure plutôt imperméable, ainsi que par une faible absorption d'humidité. D'autre part, la fibre de polypropylène ne possède pas suffisamment de groupes pouvant lier le colorant.

De nombreux procédés ont été mis au point en vue d'améliorer l'affinité des fibres de polypropylène pour les colorants. Les produits que l'on trouve aujourd'hui sur le marché peuvent être divisés en trois

En haut: Coupe longitudinale d'une fibre de polypropylène non modifié, teinte avec 1,5 % d'Orange® Cibacète 4R. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.

Au centre et en bas: Coupes transversale et longitudinale d'une fibre de Meraklon D non modifié, bromée, teinte au Bleu Victoria. 250:1, respectivement 600:1. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.

procédé à l'acide de cuve donnait une meilleure coloration que le travail habituel en milieu alcalin. L'acide doit être ajouté lentement et soigneusement au bain de réduction, sans quoi il peut se former des précipitations. Le bain peut alors devenir instable et donner des teintures mal unies. Cette méthode n'a cependant donné que des teintures rabattues en nuances claires de faibles solidités.

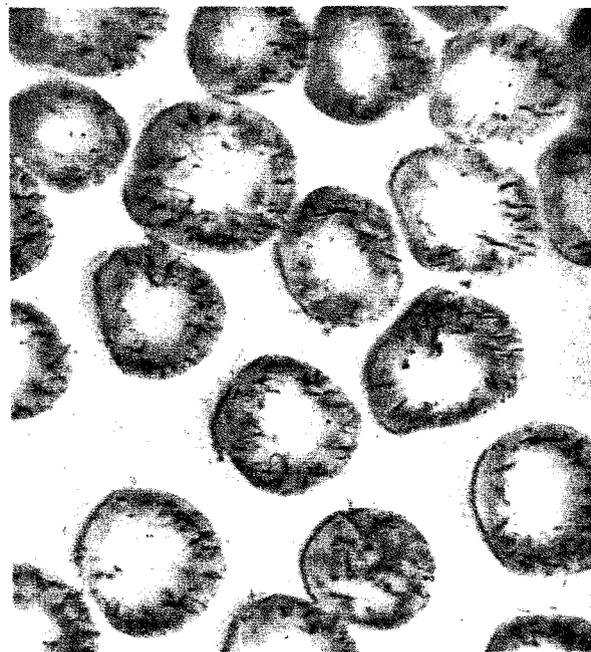
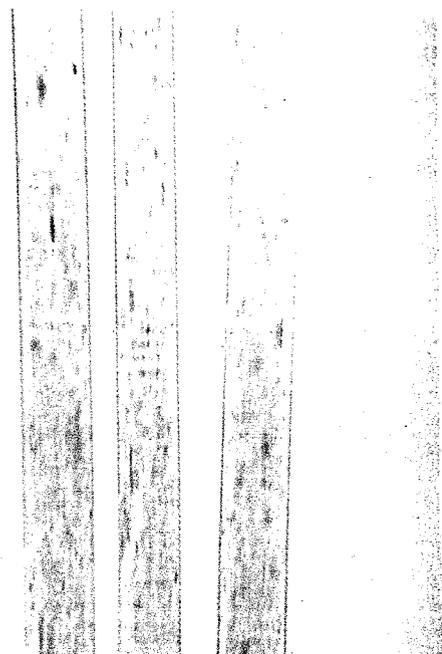
Selon les travaux qui ont été effectués principalement au Japon, l'affinité des fibres de polypropylène non modifié pour les colorants peut être élevée par une préparation de la fibre et en particulier par une halogénéation. Celle-ci peut se faire par fluoration, chlorage, bromuration ou iodation.

S'il est vrai que la fluoration améliore l'affinité du polypropylène ainsi que ses solidités, elle crée toute une série de difficultés privant ce procédé de tout intérêt pour la pratique.

La préparation par chlorage ou bromuration est jusqu'à présent le procédé le plus répandu. Il se fait soit à température ambiante, soit à température plus élevée et demande l'emploi des agents suivants :

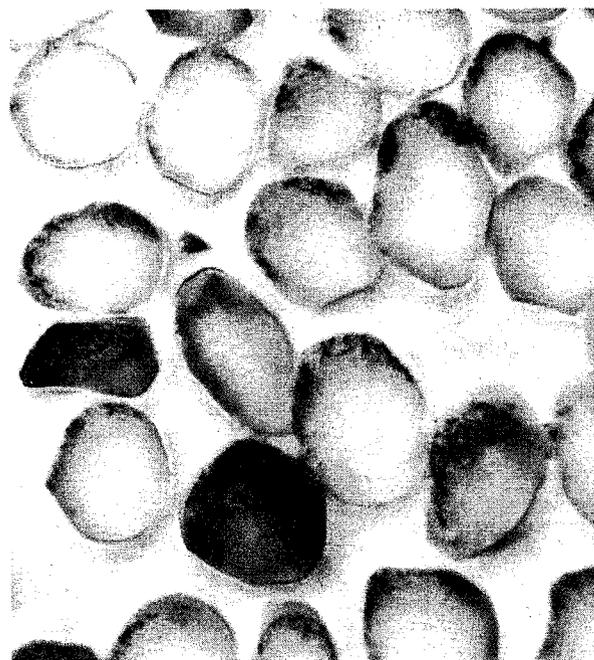
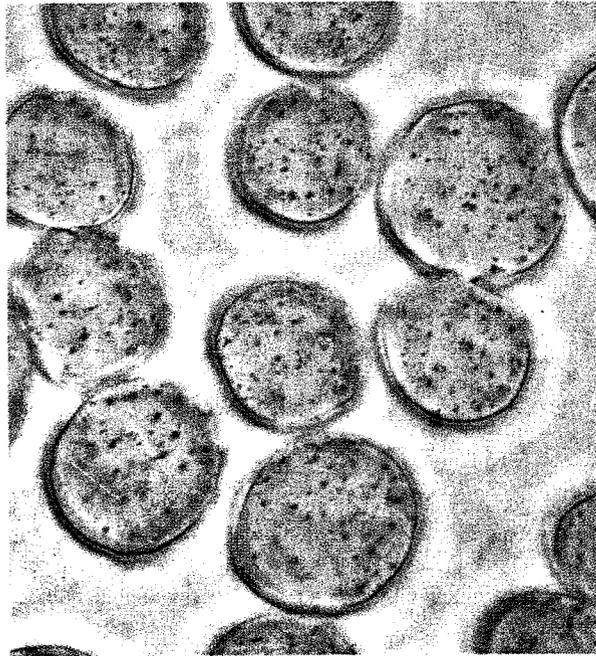
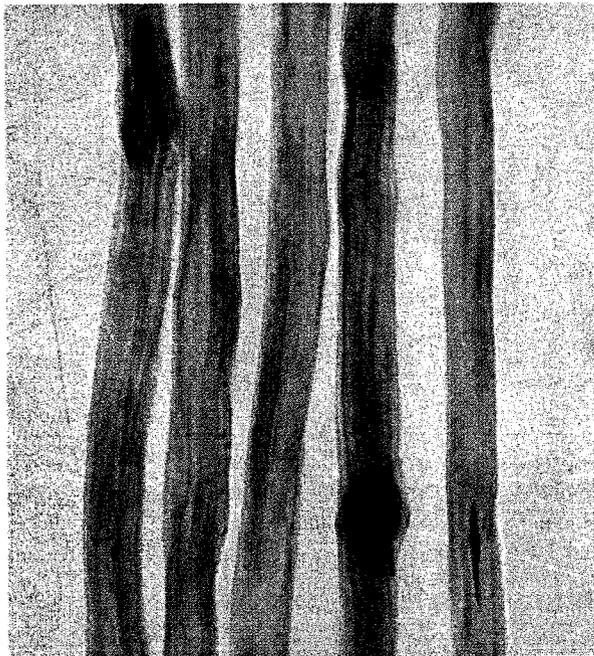
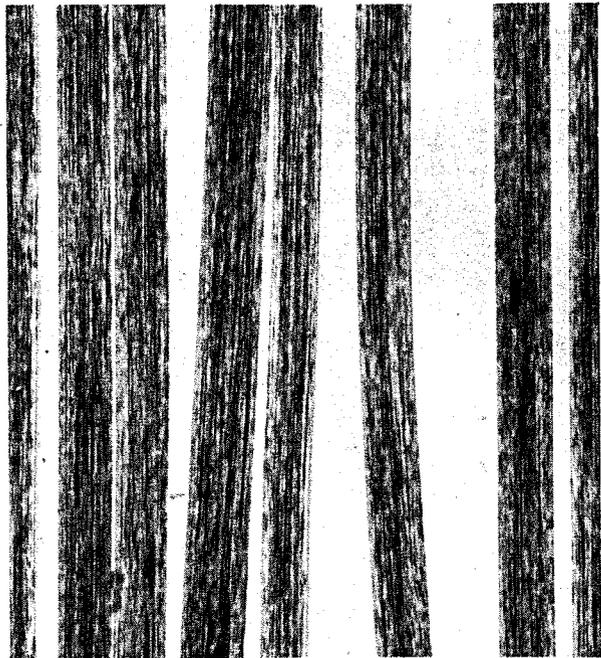
chlore gazeux (avec ou sans solvant)
chlorite ou hypochlorite de sodium et
acide chlorhydrique
sel marin + acide sulfurique + oxyde de manganèse
permanganate de potassium + acide chlorhydrique
brome en solution aqueuse + oxydant.

La durée du traitement varie entre 1 et 20 heures.



Colonne de gauche: Fibre de Meraklon D (Polymer S.A., Milan) modifié avec des polymères basiques, teinté au Rouge[®] Cibalone 2GL. En haut: coupe longitudinale 250:1; en bas: coupe transversale 600:1. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.

Colonne de droite: Coupes longitudinale et transversale d'une fibre de Meraklon non modifié, teinté dans la masse au Bleu Cromophthal GF. 250:1, respectivement 600:1. Tout en bas, la fibre teintée, en grandeur naturelle. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.



Les fibres de polypropylène modifié de cette manière accusent une bonne affinité, en particulier pour les colorants cationiques. Si l'on incorpore à la fibre halogénée des groupes sulfonés ou aminés, on peut également réaliser des teintures acceptables avec des colorants de dispersion, acides pour laine et à complexe métallifère. Il est très important aussi bien pour l'obtention d'une teinture unie que pour celle de bonnes propriétés physiques et mécaniques de diriger la préparation avec précision.

On peut corriger les teintures mal unies, dues à une halogénéation inégale, en répétant la préparation et en effectuant une nouvelle teinture. Pour éviter une diminution de la résistance dynamométrique, on ne dépassera pas la dose de 3% de chlore pour le chlorage et de 1% de brome pour la bromuration, ces concentrations se rapportant au poids du textile. D'autre part, une trop forte halogénéation abaisse considérablement la solidité à la lumière et au lavage des teintures.

Colorants cationiques (®Déorline lumière),
tons clairs à moyens:

Solidité à la lumière: faible

Solidités au lavage, au frottement et à la sueur: moyenne

Solidité au nettoyage à sec: excellente

Colorants de dispersion (®Cibacète),
tons clairs:

Solidité à la lumière: faible à moyenne

Solidité au lavage: moyenne à bonne

Solidité au frottement: bonne

Colorants au soufre et azoïques:

Ces produits s'appliquent jusqu'en tons moyens. Leur solidité à la lumière est un peu meilleure que celle des colorants de dispersion ou basiques. Quant aux autres solidités, ces groupes de colorants sont à égalité.

Il est donc possible d'améliorer l'affinité des fibres de polypropylène non modifié. Les efforts et frais qu'occasionnent ces opérations ne correspondent toutefois aucunement aux résultats tinctoriaux réalisables.

Modification du polypropylène à l'aide de polymères basiques

L'affinité des fibres de polypropylène pour les colorants peut également être élevée par addition de polymères basiques à la

masse de filature ou par greffage (grafting) avec des chaînes polymères basiques.

En ajoutant au polypropylène un produit ayant de l'affinité pour le colorant, tel que les résines époxyde et les liaisons de polyéthylène-imine, on confère non seulement à la fibre le pouvoir de mieux absorber le colorant, mais on élève en même temps son hydrophilité.

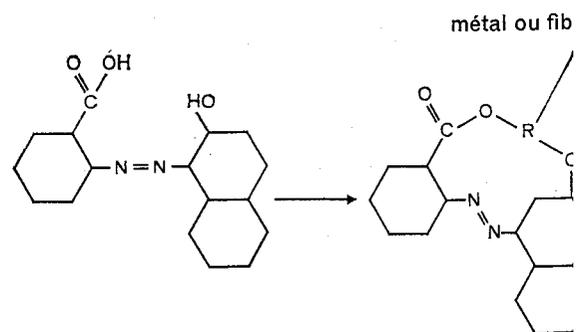
Le greffage avec des groupes liant le colorant se fait de la manière suivante: on applique sur la fibre gonflée un monomère polymérisable tel que le méthacrylate ou l'acrylonitrile, puis on fait agir la chaleur. Ce procédé peut être modifié; il permet alors d'utiliser un grand nombre de produits monomères.

Le polypropylène modifié par addition de matières basiques peut être teint avec les colorants Cibacène ou Néolane selon les formules prescrites pour ces colorants. Les teintures qui en ressortent possèdent en général de bonnes solidités d'usage. Le degré de ces dernières dépend toutefois de polymères utilisés pour la modification du polypropylène.

Modification par des métaux

Une autre possibilité d'améliorer les propriétés tinctoriales du polypropylène et d'obtenir de bonnes solidités consiste à introduire dans cette matière des liaisons organiques de métaux. Vu que la fibre polypropylénique n'est pas stable à la lumière ultra-violette, on la stabilise entre autre avec des liaisons organiques qu'on lui incorpore en faibles quantités. Ainsi, on applique par exemple 0,04 à 0,12% d'aluminium, de cobalt, de nickel, de chrome ou de titane.

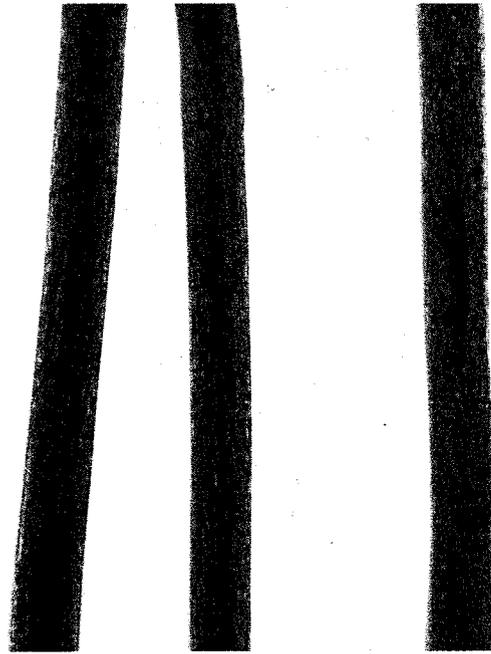
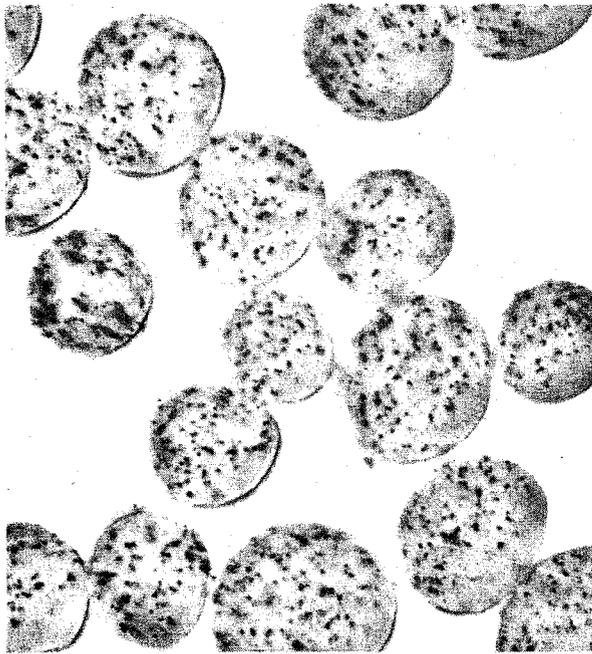
La fibre en question peut alors être teinte avec des colorants capables de former des complexes avec les ions métalliques grâce à leur constitution chimique:



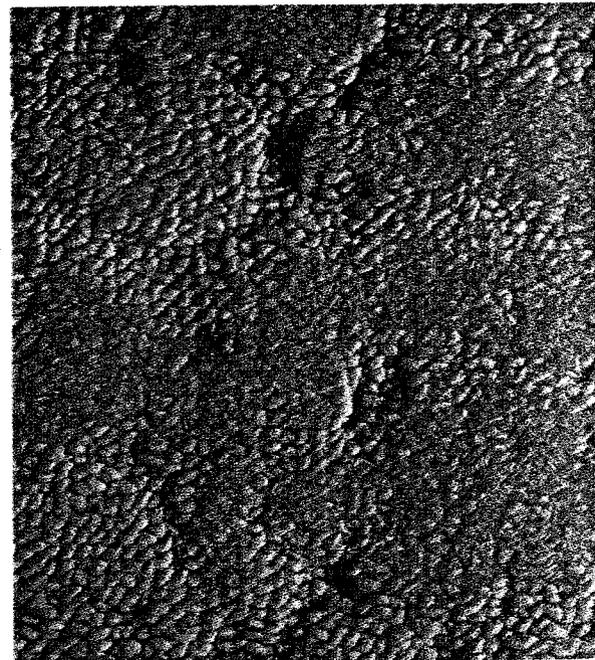
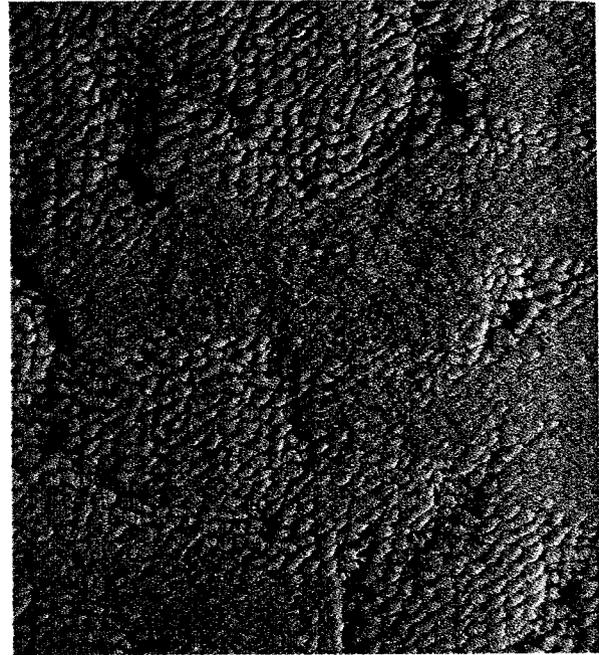
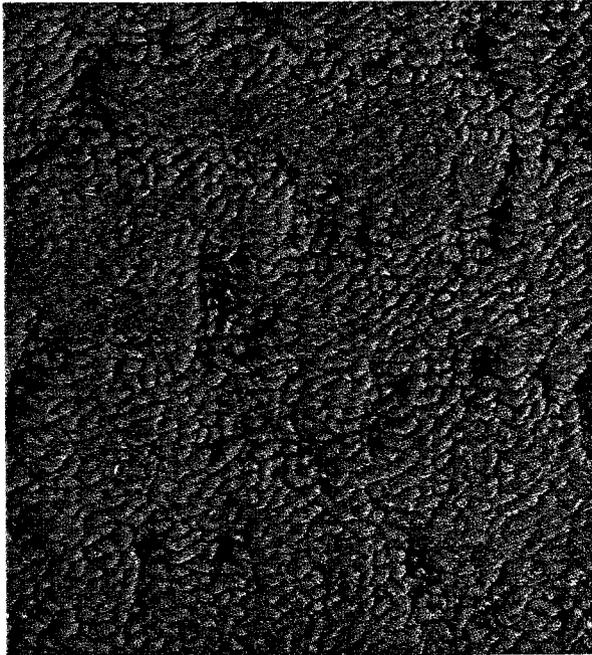


Colonne de gauche: Coupes longitudinale et transversale d'une fibre de Meraklon non modifié, teinte dans la masse à l'Ecarlate Cromophthal R, 250:1, respectivement 600:1. Tout en bas, la fibre teinte, en grandeur naturelle. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.

Colonne de droite: Fibre de propylène, type S, de la Polymer S.A., Milan. Teinture pigmentaire dans la masse. Coupe longitudinale 250:1, coupe transversale 600:1. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.



Tapis unicolores fabriqués avec des fibres de propylène «Herculon» de la Hercules Powder Co, U.S.A. Jusqu'à présent, la fabrication de tapis est le champ d'application le plus important des fibres de polypropylène. Avec l'aimable autorisation de la maison Hettinger S.A., Bâle. Photo: Laboratoire de microscopie textile de CIBA.



Cette idée a abouti à la création de colorants spéciaux. Ces derniers diffusent facilement dans la fibre. A l'instar des colorants au chrome, ils se fixent au métal en formant un complexe. La vitesse de montée et le pouvoir de migration de ces colorants sont fonction de la liaison métallique existant dans la fibre, ainsi que de la température des bains de teinture.

Le point de saturation de ces colorants peut être amélioré par élévation de la température. Quant aux effets de blocage pouvant se manifester dans le cas des nuances composées, on peut les éviter en travaillant avec des colorants sélectionnés.

Conclusion

On peut dire en résumé que, vu leur prix de revient avantageux, les fibres de polypropylène ont de bonnes chances de s'imposer sur le marché textile, supposé toutefois que l'on trouve les moyens de réaliser des teintures solides sans trop renchérir la production de cette fibre.

Bibliographie relative aux articles du Prof. Natta

1. Natta, G. Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. 4 (8), 61 (1955); J. Polymer Sci. 16, 143 (1955).
2. Natta, G. Am. Chem. Soc. 77, 1708 (1955).
3. Natta, G. Makromol. Chemie 16, 213 (1955).
4. Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I.W. Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 19, 404 (1955).
5. Natta, G. Angew. Chemie 68, 393 (1956); Chimica e Industria 38, 751 (1956).
6. Natta, G.; Mazzanti, G.; Crespi, G.; Moraglio, G. Chimica e Industria 39, 275 (1957).
7. Natta, G. Rubber & Plastics Age 38, 495 (1957); Chimica e Industria 39, 653 (1957).
8. Natta, G. Chimie et Industrie 77, 1009 (1957); Materie Plastiche 23, 541 (1957).
9. Natta, G. Experientia, Suppl. 7, 21 (1957); Materie Plastiche 24, 3 (1958).
10. Natta, G. La Ricerca Sci., Suppl. 28 (1958).
11. Natta, G.; Crespi, G. Chimica e Industria 41, 123 (1959).
12. Natta, G. SPE J. 15, 373 (1959).
13. Natta, G. Chimica e Industria 41, 647 (1959).
14. Natta, G. Nuovo Cimento, Suppl. 15 (10) 3 (1960).
15. Natta, G.; Crespi, G.; Mazzanti, G. 4^o Rubber Technology (1962); Industria Gomma, février 1963.
16. Natta, G. Am. Chem. Soc. 84, 4995 (1962).

Nouvelles de l'organisation mondiale CIBA

Procédé Cilchrome-Print – une nouvelle étape dans la réalisation de copies solides à la lumière

Il y a peu de temps encore, l'obtention de copies brillantes d'un parfait rendu des couleurs et en même temps solides à la lumière à partir de diapositives était un problème en quête de solution.

La méthode conventionnelle ou procédé chromogène, selon laquelle l'image est produite dans la couche photographique incolore, n'a pas permis d'atteindre ce but. Dans ce procédé, les couleurs naissent au cours du développement, de manière analogue aux colorants produits sur les fibres textiles, quoiqu'ils soient beaucoup moins solides que ces derniers et souillés de surcroît par des produits secondaires.

Dans le procédé Cilchrome-Print, mis au point par CIBA Photochimie, on utilise en revanche des colorants d'une grande pureté, solides à la lumière, à l'humidité et aux acides, que l'on incorpore dans la couche photographique lors de sa fabrication.

Contrairement au principe de composition des couleurs sur lequel repose le procédé chromogène, les colorants doivent être décomposés dans le procédé Cilchrome-Print aux endroits où l'exige l'image.

Ce traitement est possible aujourd'hui grâce au blanchiment des couleurs par l'argent de l'image. Lors de l'insolation et du développement dans un révélateur noir et

blanc, le bromure d'argent de la couche donne naissance à un négatif argentique noir supplémentaire. Cet argent a le pouvoir de détruire le colorant dans un bain consécutif par blanchiment.

On obtient de cette manière un positif sans qu'il soit nécessaire de retourner l'image argentique et d'insoler une seconde fois, comme c'est le cas dans le procédé chromogène.

Il ne reste plus qu'à éliminer l'argent excédentaire et fixer pour obtenir la copie d'un parfait rendu des couleurs.

Il est donc possible de cette manière de réaliser une copie en couleurs directement à partir de la diapositive. Toute diapositive de qualité convient à cet effet.

Alors que les couleurs des copies réalisées selon le procédé chromogène et exposées par exemple dans une vitrine passent en l'espace de quelques semaines et se dé-

gradent même dans des albums, les photographies en couleurs reproduites selon le procédé de décoloration par l'argent sur Cilchrome-Print conservent toute leur fraîcheur pendant de longues années.

Un autre atout du procédé Cilchrome-Print est le fait que les couleurs, en particulier le jaune et le pourpre, se rapprochent davantage des couleurs idéales du spectre que les nuances obtenues selon le procédé chromogène.

En six ans, CIBA est parvenue à résoudre un problème qui préoccupait les spécialistes et amateurs de la photographie depuis fort longtemps.

C'est à l'occasion de l'exposition «Photorama 64» qui eut lieu à Zurich le 12 mars dernier, que l'introduction du procédé Cilchrome-Print en Suisse a été annoncée officiellement aux milieux spécialisés et autres intéressés.

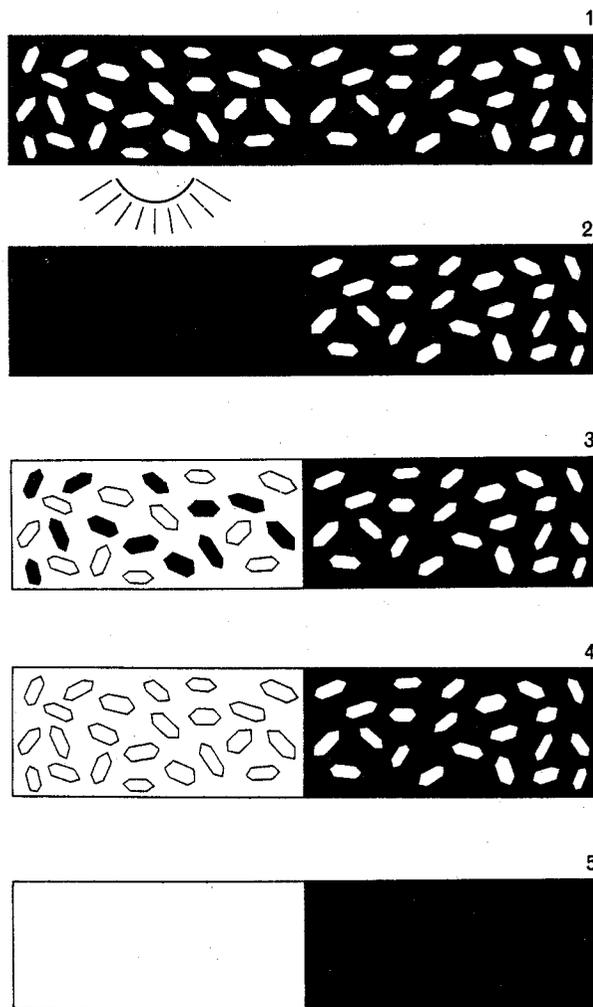


Schéma du procédé de décoloration par l'argent. Couche de gélatine teinte avec un colorant pourpre et contenant des grains de bromure d'argent (1). Après exposition du côté gauche et développement dans un révélateur noir et blanc, le bromure d'argent se trouve réduit à de l'argent noir (2). L'argent a détruit ou blanchi le colorant du côté exposé (3). Puis on élimine par blanchiment l'argent en excédent et le bromure d'argent non développé (4) et l'on fixe (5). Il en résulte un positif de la diapositive.

Voici l'assortiment rêvé pour
la teinture de la laine en
nuances corsées avantageuses

Colorants[®] Lanacrone

Brun Lanacrone foncé GR

Brun rouge Lanacrone R

Bleu marine Lanacrone B

Olive Lanacrone G

En teinture de la laine
aux colorants acides

® Univadine W

Produit original CIBA

vous offre une sécurité
maximum.

Rend d'excellents services
dans les opérations suivantes:

teinture

nuançage

amélioration de l'unisson

démontage

L'actualité coloristique

Les marques déposées par CIBA sont caractérisées par le signe ®. Nos agences donneront tous les renseignements désirables sur les conditions de vente des produits mentionnés ci-dessous.

L'®Albégal CL en teinture des bobines croisées

Nous disions, dans le Cahiers CIBA 1963/5, pages 42 à 44, que certains produits d'application technique non ioniques peuvent former des canaux à l'intérieur du textile et provoquer ainsi des teintures mal unies. On peut observer ce phénomène indésirable aussi bien en teinture des écheveaux qu'en teinture des bobines croisées et des bobines en général.

Les agents auxiliaires cités ci-dessus retiennent des bulles d'air à la surface de la fibre. Lorsqu'on teint des bobines, le textile commence par se dilater et se déformer, puis les couches extérieures se détachent de la bobine. Dans le cas des bobines croisées, on dit que la « gaine » se détache du reste de la bobine croisée (voir figure p. 38).

C'est en teinture des filés fins d'un numéro métrique supérieur à 1/50 que ce défaut est le plus fréquent; suivant l'enroulement, ce phénomène peut également se produire avec des filés plus grossiers.

Outre le mal-uni qu'il entraîne, ce glissement des couches extérieures représente une perte de filé considérable.

Les agents d'unisson non ioniques utilisés ne sont pas les seuls responsables de ses effets fâcheux, puisque le même phénomène peut se produire en l'absence d'agents d'unisson. Dans ce dernier cas, la cause doit

être recherchée dans l'emploi d'agents de lavage ou d'émulsionnants d'ensimage.

Les essais pratiques et examens de laboratoire approfondis qui ont été effectués démontrent que la déformation des couches extérieures et le fait que celles-ci se détachent peuvent être supprimés avec sûreté par l'emploi

d'Albégal CL.

L'Albégal CL est le premier agent d'unisson ayant de l'affinité pour les colorants et ne retenant pas de bulles d'air à la surface des fibres. Cet agent parvient même à réprimer les effets négatifs qu'exercent les restes d'agents de lavage, etc. La figure p. 38 montre trois bobines croisées (filé pure laine Nm 1/54).

On voit très bien que la bobine teinte en présence d'Albégal CL (au centre) reste inchangée, alors que la bobine teinte sous addition d'un agent non ionique (à gauche) est fortement déformée et qu'une partie des couches extérieures s'est déjà détachée.

L'Albégal CL permet aujourd'hui de réaliser avec les colorants à complexe métallifère 1:2 des teintures impeccables à tous les égards.

Il est évident que ce problème est le même pour d'autres groupes de colorants.

L'effet d'unisson de l'Albégal CL est accordé au mode d'action des colorants à complexe métallifère 1:2. Il faudra de ce fait renforcer l'effet d'unisson de l'Albégal CL chaque fois que l'on travaille avec des colorants acides pour laine, au chrome ou ®Néolane, tout en veillant à maintenir les propriétés précieuses citées plus haut.

Lors d'une application de ces derniers groupes de colorants, l'Albégal CL sera appliqué en présence des produits suivants: ®Univadine W
®Néovadine AN ou
Sel Néolane P.

Voici quelques exemples de formules à titre d'indication:

Colorants Ciblane

0,7 % de Jaune Ciblane 2BRL

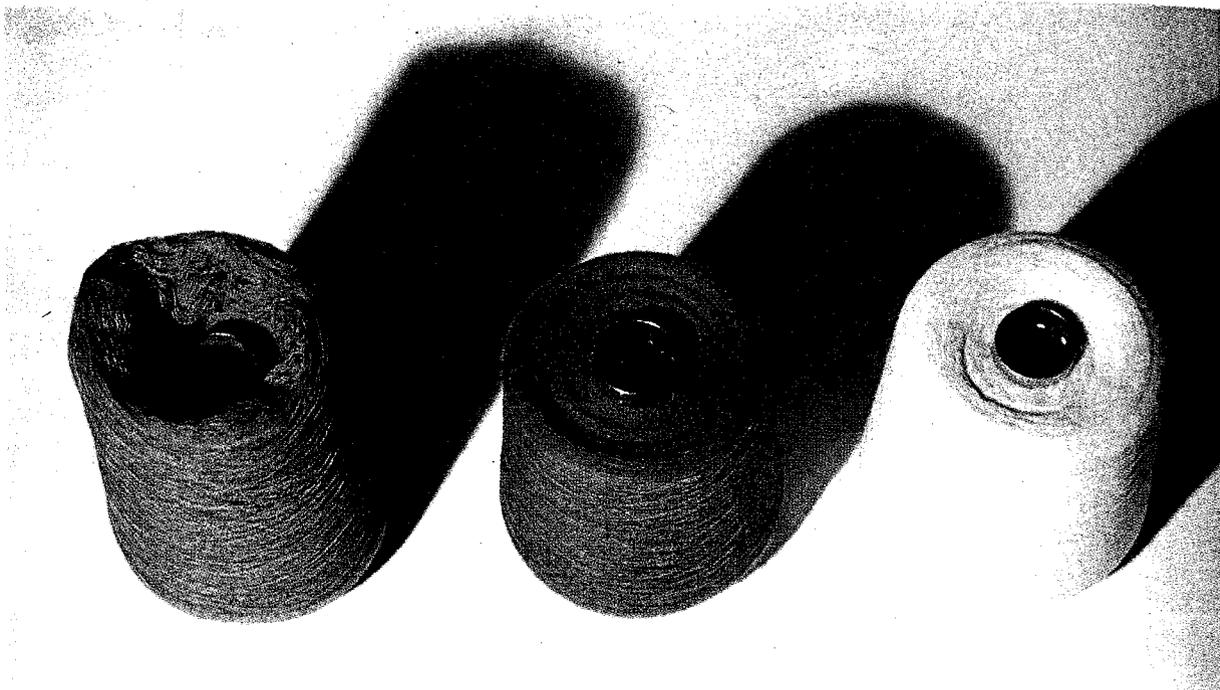
0,5 % de Bordeaux Ciblane GRL

1 % de Bleu Ciblane BRL

1,5 % d'Albégal CL

2 % d'acide acétique à 80 %

Lorsqu'on travaille en présence d'Albégal CL, ces trois colorants conviennent particulièrement bien à la teinture trichromie.



A droite: bobine croisée non traitée.

*Au centre: bobine croisée teinte avec 1 % de Gris
® Cibalane BL, 2 % d'acide acétique à 80 %, 1,5 %
d'Albégal CL. La bobine a une forme parfaite.*

*A gauche: bobine croisée teinte avec 1 % de Gris Ciba-
lane BL, 2 % d'acide acétique à 80 %, 1,5 % d'un
agent d'unisson non ionique. La bobine est déformée et
une partie des couches extérieures est déjà détachée.*

Colorants acides pour laine

0,45 % de Jaune Benzyle solide RLE
0,12 % de Rouge Benzyle solide 2BL
0,63 % de Bleu Alizarine solide BE
1,5 % d'Albégal CL
1 % d'Univadine W
2 % d'acide acétique à 80 %

Combinaison préférée pour la teinture tri-
chromie.

Colorants Néolane

1,2 % de Jaune Néolane GR
2,1 % de Rose Néolane BE
1,1 % de Bleu Néolane 2G
1,5 % d'Albégal CL
0,5 % de Néovadine AN
10 % de sulfate de sodium
5 % d'acide sulfurique à 98 %

Eléments avantageux pour la teinture tri-
chromie.

Centre CIBA d'essais et d'application
H. Abel

Les agents d'unisson de CIBA

Les agents d'unisson s'utilisent aujourd'hui dans bon nombre de teintures. On cherche tantôt à améliorer l'unisson de certains colorants d'un mélange, tantôt à éliminer les différences d'affinité dues au textile ou à la préparation. Le teinturier doit alors choisir pour chaque application spécifique le produit le plus approprié en tenant compte du genre de la fibre, de la classe de colorants, du procédé de travail et des installations dont il dispose. Vu la multitude des produits disponibles – non ioniques, anioniques, cationiques, à affinité pour la fibre ou à affinité pour le colorant – ce choix lui est souvent difficile. Les agents d'unisson représentent l'une des spécialités de CIBA. L'assortiment CIBA offre des produits de grande classe ayant fait leurs preuves en pratique et convenant aux domaines d'application les plus divers. Le tableau synoptique ci-après indique les caractéristiques des agents d'unisson recommandés pour les principaux domaines d'application.

Produit	Application		Propriétés particulières	
	Substrat	Classe de colorants		Domaine d'application spécifique
® Albatex HW	Laine	Alizarine solides, Benzyle, Benzyle solides ® Cibalane Cibalane brillants ® Lanacrone	Spécialement recommandé pour la teinture sur appareils	Agent d'unisson anionique pour bains de teinture contenant de l'acide acétique. Possède de l'affinité pour les fibres animales et le polyamide. Exerce un effet de tampon et donne des bains stables ne moussant pas. En teinture de la mi-laine, la laine est réservée par des colorants Chlorantine lumière sélectionnés.
	Mélanges de laine/ fibres cellulosiques	Mi-laine solides HW mi-laine solides VLL ® Chlorantine lumière combinés avec Alizarine solides, Benzyle, Benzyle solides, Cibalane, Lanacrone Cibalane brillants	Teinture unie en bain faiblement acide Teinture unie et effets double ton selon le procédé en un bain en milieu acide	
	Mélanges de fibres cellulosiques/ polyamide	Chlorantine lumière combinés avec Alizarine solides, Benzyle solides, ® Cibacète, Cibalane, Cibalane brillants ® Kiton solides Lanacrone Bleu solide pour drap B		
Albatex PO	Fibres cellulosiques	Chlorantine lumière ® Ciba, ® Cibanone, ® Coprantine, directs, ® Pyrogène	Pour pièce sur barque à tourniquet et jigger	Agent d'unisson et de tranchage anionique très efficace, possédant de l'affinité pour les colorants. Efficace en bains neutres et alcalins. Convient très bien au démontage des colorants de cuve. Excellent effet de dispersion. Assouplit le textile.
	Mélange de laine/ fibres cellulosiques	Chlorantine lumière, directs, mi-laine, mi-laine solides	Teinture unie en bain neutre sur tourniquet	
	Acétate triacétate polyamide polyacrylonitrile polyester	Cibacète ® Téralil		
Albatex PON	Fibres cellulosiques	Chlorantine lumière, Ciba, Cibanone, Coprantine, directs, Pyrogène	Pour bains fortement agités, en teinture de pièces ayant tendance à surnager	Ne mousse pas et ne modifie pas le toucher du textile. Autres propriétés, comme pour l'Albatex PO.
			Teinture sur appareils	
	Mélanges de laine/ fibres cellulosiques	Chlorantine lumière, directs, mi-laine solides	Teinture unie en bain neutre sur appareils de circulation	
	Acétate triacétate polyamide polyacrylonitrile polyester	Cibacète Téralil		
Albatex WS	Mélanges de soie naturelle/fibres cellulosiques laine/fibres cellulosiques	Mi-laine solides, Chlorantine, Coprantine, directs	Teintures unies effets double ton selon le procédé en deux bains	Produit à anion actif, réservant les fibres animales en teinture aux colorants pour coton.

Produit	Application		Domaine d'application spécifique	Propriétés particulières
	Substrat	Classe de colorants		
®Albégal CL	Polyamide laine	Cibalane	Convient très bien à toutes les formes de textile	Agent d'unisson d'un genre nouveau , pour la teinture acide aux colorants à complexe métallifère 1:2. L'Albégal CL possède de l'affinité pour les colorants en dépit de son caractère anionique. Il favorise fortement la migration et donne dans le cas de la pièce un remarquable unisson en surface . Les complexes que l'Albégal CL forme avec les colorants Cibalane sont parfaitement solubles à l'ébullition également; ils ne sont pas adsorbés à la surface de la laine et n'abaissent de ce fait nullement la solidité au frottement. Les bains contenant de l'Albégal CL sont exempts de mousse et possèdent une stabilité exemplaire. Lorsqu'on travaille avec cet agent, la laine garde son gonflant; il ne se forme pas de canaux en teinture sur appareil à circulation, les bobines ne se déforment pas et la laine teinte sèche en très peu de temps.
Sel ®Cibalane N	Polyamide	Noir Cibalane BGL		Dispersant non ionique à faible pouvoir de rétention pour les colorants.
Sel Cibalane S	Polyamide polyamide/coton	Cibalane Lanacrone	Pour la bourre, le polyamide texturé et les tissus mélangés de polyamide/coton	Agent d'unisson non ionique pour la teinture aux colorants à complexe métallifère 1:2 en bain acide. Possède un pouvoir de rétention moyen pour les colorants (en bain acide à alcalin pour le polyamide). Favorise la migration et donne aux textiles un aspect particulièrement uniforme.
	Laine	Cibalane	Teinture de la pièce selon le procédé avec adjonction ultérieure de Sel Cibalane S	
®Cibaphasol AS	Laine	Toutes les classes de colorants	Bourre, peigné et pièce selon le procédé en continu	Produit anionique, stable aux acides. Le Cibaphasol AS agit selon le principe de coacervation et permet en teinture de la laine en continu de surmonter les inégalités existant dans le textile.
®Diphasol M	Polyester	Térasil	Combiné avec: Albatex PON conc. Albatex PO Ultravon W	Retardateur et agent de tranchage non ionique doué d'un excellent pouvoir émulsionnant.
Dispersant CC	Laine	®Cibacrone ®Cibacrolane	Pour toutes les formes, applicable dans le procédé à la ®Néovadine	Dispersant anionique avantageux pour la production de teintures uniformes aux colorants Cibacrone et Cibacrolane selon le procédé à la Néovadine. Ne mousse pas. Favorise le tranchage des colorants à complexe métallifère 1:2.
		Cibalane Cibalane brillants	Bourre, peigné et filé en bain neutre	

Produit	Application		Propriétés particulières	
	Substrat	Classe de colorants		Domaine d'application spécifique
Agent d'unisson PAW	Polyamide	Alizarine solides Benzyle solides Cibalane brillants directs Kiton solides pour drap solides	Polyamide ayant tendance à barrer	En bains de teinture acides, l'Agent d'unisson PAW anionique, qui possède de l'affinité pour les colorants, parvient à compenser les différences d'affinité du polyamide pour les colorants. Ce produit s'applique avant tout en teinture de textiles ayant tendance à barrer. Il favorise en outre la migration des colorants et permet également de réaliser des teintures d'un bon unisson lorsque le textile n'a pas tendance à barrer.
®Invadine AR haute conc.	Mélanges de laine/polyamide	Alizarine solides Benzyle solides Kiton solides	Permet de surmonter les différences d'affinité dans les nuances claires à moyennes	Retardateur et agent de réserve anionique possédant un bon pouvoir mouillant, détergent et dispersant. En présence d'Invadine AR haute conc., les colorants acides montent plus lentement sur le polyamide, ce qui assure une intensité de nuance plus uniforme entre la laine et le polyamide. En bain acide, des colorants Chlorantine lumière sélectionnés réservent la part de polyamide.
	Mélanges de fibres cellulosiques, polyamide	Chlorantine lumière combinés avec les colorants Alizarine, Benzyle solides Cibacète Kiton solides	Teinture unie ou effets double ton en bain acide	
Sel ®Néolane P	Laine	Cibacrolane ®Néolane		Agent d'unisson non ionique, doté d'un excellent effet dispersant et d'un bon pouvoir détergent en bain acide. Le Sel Néolane P permet d'appliquer les colorants Néolane avec une dose d'acide sulfurique réduite et de raccourcir la durée de teinture. Evite la formation de séparations grasses en teinture de la laine aux colorants Cibacrolane selon le procédé à la Néovadine.
®Néovadine AL	Laine	Alizarine solides Benzyle, Benzyle solides, au chrome solides, Kiton, Kiton solides, Néolane, ®Synchromate	Démontage sur appareil de circulation	Agent d'unisson et de démontage non ionique ne moussant que très peu et possédant une très forte affinité pour les colorants pour laine. La Néovadine AL monte en partie sur la laine.
Néovadine AN	Laine	Alizarine solides, Benzyle, Benzyle solides, au chrome solides, Kiton, Kiton solides, Néolane, Synchromate	Laine donnant des teintures piquées	La Néovadine AN correspond dans une large mesure à la Néovadine AL. Ce produit mousse légèrement.
			Démontage sur tourniquet	En formant une pellicule sur la fibre de laine hydrophobe, la Néovadine AN permet de surmonter les inégalités existant dans le textile et d'élever le rendement des colorants Cibacrolane et Cibacrone.
		Cibacrolane Cibacrone	Convient à toutes les formes de textile Procédé à la Néovadine	
Retardateur A CIBA	Polyacrylonitrile	®Déorline, Déorline lumière		Retardateur à cation actif. Le Retardateur A CIBA freine l'absorption de colorants aux températures critiques et assure ainsi un bon unisson.

Produit	Application			Propriétés particulières
	Substrat	Classe de colorants	Domaine d'application spécifique	
®Silvatex PM	Polyester/laine	Térasil combinés avec Alizarine solides, Benzyle solides, Cibalane, Kiton solides	Convient à toutes les formes de textile	Dispersant pour colorants Térasil. Agent d'unisson pour colorants destinés à la teinture de la laine. Empêche les colorants de dispersion de souiller la laine.
®Ultravon W	Acétate triacétate polyamide polyacrylonitrile polyester	Cibacète		Dispersant anionique hautement efficace, doté d'un bon pouvoir mouillant et détergent.
		Térasil		
®Univadine W	Laine	Alizarine solides, Benzyle, Benzyle solides, au chrome solides, Kiton, Kiton solides, Lanacrone, Néolane, Synchronate	Pour toutes les formes de textile	Agent d'unisson et de tranchage non ionique pour la teinture, le nuancement, l'égalisation et le démontage de la laine et des fibres polyamidiques teintés aux colorants acides pour laine et aux colorants au chrome. Règle le pouvoir de montée, favorise la migration et améliore l'état de dissolution des colorants.
	Polyamide	Lanacrone	Pour toutes les formes de textile	
		Alizarine solides Benzyle solides Kiton solides	En combinaison avec l'Agent d'unisson PAW	

Centre CIBA d'essais et d'application
H. Gilgien

®Uvitex OB – un azurant optique pour polyoléfines

Outre les domaines bien connus dans lesquels on applique l'Uvitex OB, ce produit rend également de grands services dans l'azurage du polypropylène. Ce dernier est azuré aussi bien dans la masse destinée à la fabrication de fibres que lors de la confection d'articles en plastique.

Les très faibles doses de 0,0005–0,005 % d'Uvitex OB parviennent déjà à compenser, par la fluorescence bleue de l'azurant, l'aspect jaunâtre des feuilles de polypropylène, ce qui se manifeste en particulier sur les bords des feuilles. Pour obtenir un effet blanc proprement dit, on mélange l'azurant avec des pigments blancs, par exemple l'anatase. Une concentration de 0,02–0,05 % d'Uvitex OB permet de produire des effets lumineux. C'est avant tout dans l'industrie des emballages que les articles de polypropylène azuré pourraient rencontrer de l'intérêt. L'Uvitex OB est

utilisé de la même manière dans l'azurage des masses de filature à base de polypropylène pour la fabrication de fibres. Il donne alors des effets blancs lumineux, dotés de bonnes solidités.

Effets d'azurage et solidités sur fibres de polypropylène:

	Dose d'application			
		0,01%	0,02%	0,04%
Uvitex OB	–			
Effet d'azurage selon l'échelle CIBA	0	100	120	140
Solidité à la lumière (Xénotest)	–	3	3–4	4
Solidité au lavage ASN 3	5	5	5	5
changement dégorgeant	–	5	5	5

Centre CIBA d'essais et d'application
J. Lanter

fondi en vue de raccourcir la fixation dans le procédé par thermofixation.

Voici les variantes qui ont été envisagées :
procédé par thermofixation en une phase
procédé par thermofixation raccouci, en deux phases

2. Procédé par thermofixation en une phase

Alors que dans le procédé par thermofixation conventionnel le séchage et la fixation constituent deux processus séparés, le tissu foulardé n'est soumis, dans la méthode en une phase, qu'à un séchage réglé d'une façon bien déterminée. Il est alors superflu d'effectuer une thermofixation. Cette méthode ne peut s'appliquer que si, au cours de la phase finale du séchage, le textile est chauffé rapidement à plus de 130° C lorsqu'on travaille en présence de Catalyseur Cibacrone CCI, ou à plus de 145° C lorsqu'on foularde sans catalyseur. De plus, le textile doit être traité, c'est-à-dire sur-séché, à ces températures minima pendant un temps précis.

Ainsi qu'il ressort des tableaux 1 et 2, les durées de ce séchage supplémentaire dépendent dans une large mesure des températures régnant dans le séchoir. Lorsqu'on traite à plus de 160° C, on peut renoncer à l'emploi de Catalyseur Cibacrone CCI pour de nombreux colorants: la fixation est si rapide qu'une accélération supplémentaire par addition de catalyseur n'a plus aucune valeur pratique.

Vu que les séchoirs utilisés en pratique diffèrent fortement les uns des autres, il est nécessaire de déterminer exactement la *durée effective* du séchage par des essais préalables. La durée totale du traitement effectué dans le séchoir se calcule ainsi sur la base du temps de séchage effectif et des durées de *surséchage* indiquées dans les tableaux 1 et 2.

En teinture de tissus en fibres de cellulose régénérée selon le nouveau procédé en une phase aussi bien que selon la méthode par thermofixation conventionnelle, on peut améliorer la diffusion et de ce fait le rendement des colorants en stockant le textile foulardé avant de le sécher.

Nouveaux aspects de la fixation des colorants® Cibacrone en chaleur sèche en rapport avec l'emploi de Catalyseur Cibacrone CCI

1. Introduction

On s'efforce à tous les stades du finissage textile de trouver des méthodes de travail plus rapides, mais tout aussi sûres. Donnant suite à cette tendance, CIBA a soumis ses colorants Cibacrone à un examen appro-

2.1. Choix des colorants

Tous les colorants Cibacrone recommandés pour le procédé par thermofixation peuvent être appliqués selon la nouvelle méthode. (Voir à ce sujet le tableau 2 de la carte d'échantillons 2900/61, volume II.)

2.2. Formule d'application

2.2.1. Foulardage

- x g/l de colorants Cibacrone
100–200 g/l d'urée (suivant la concentration de colorant)
éventuel
- 2– 5 g/l d'®Albatex BD
20 g/l de carbonate de sodium calc.
éventuel
- 3– 8 ml/l de Catalyseur Cibacrone CCI
- Température:
sans Catalyseur Cibacrone CCI: 20–50°C
avec Catalyseur Cibacrone CCI: 20–30°C
au maximum
- Dose de catalyseur:
jusqu'à 10 g/l de colorant: 3 ml/l de Catalyseur Cibacrone CCI
10–30 g/l de colorant: 3–5 ml/l de Catalyseur Cibacrone CCI
au-dessus de 30 g/l de colorant: 5–8 ml/l de Catalyseur Cibacrone CCI

Stabilité du bain

Sans Catalyseur Cibacrone CCI:

- à 30°C, au moins 6 heures
à 50°C, au moins 30 minutes

Avec du Catalyseur Cibacrone CCI, à 25°C:

- jusqu'à 10 g/l de colorant: environ 30 minutes
de 10–20 g/l de colorant: au moins 40 minutes
au-dessus de 20 g/l de colorant: au moins 60 minutes

Lorsqu'on travaille avec du Catalyseur Cibacrone CCI et que l'on désire pour une raison quelconque prolonger la stabilité du bain de teinture ou qu'on ne peut pas refroidir ce dernier à 25°C, il est recommandé de recourir à un dispositif de mélange et de dosage.

2.2.2. Séchage et fixation

Les durées de fixation, c'est-à-dire de sur-séchage sont fonction de la température régnant dans le séchoir. (Voir tableaux 1 et 2.) Le séchage se fera toujours dans des appareils aérés uniformément.

2.2.3. Lavage

Les prescriptions données pour le procédé par thermofixation conventionnel restent valables (voir indications de la carte d'échantillons n°2900, volumes 1 et 2: «Colorants Cibacrone en teinture de la pièce».)

3. Procédé par thermofixation en deux phases raccourci, avec emploi de Catalyseur Cibacrone CCI

Si l'installation de séchage disponible ne permet pas de sécher au-delà de la durée de séchage effective ou qu'il n'est pas possible d'atteindre les températures minimales de 130°C ou de 145°C, on peut très bien fixer dans une polymérisuse. Dans ce cas, la nouvelle méthode offre toujours un avantage par rapport au procédé conventionnel: l'emploi de Catalyseur Cibacrone CCI permet en effet de réduire sensiblement les durées de la fixation sur polymérisuse. Voir à ce sujet les indications données dans le paragraphe 3.2.3.

3.1. Choix des colorants

Voir paragraphe 2.1.

3.2. Formule d'application

3.2.1. Foulardage

- x g/l de colorant Cibacrone
50–200 g/l d'urée (suivant la concentration de colorant)
éventuel
- 2– 5 g/l d'Albatex BD
3– 8 ml/l de Catalyseur Cibacrone CCI
suivant la concentration de colorant
(voir paragraphe 2.2.1.)

Température: 20–30°C au maximum

Stabilité du bain: voir sous 2.2.1.

3.2.1. Séchage intermédiaire

Sur séchoir permettant d'éviter toute migration.

3.2.3. Thermofixation

Il va de soi que la durée du traitement sur polymérisuse dépend du temps nécessaire à la mise à température du textile. Voir les durées de fixation effectives nécessaires après la mise à température:

120°C	130°C	140°C	160°C
1½–2 min.	1–1½ min.	40–60 sec.	20–40 sec.

3.2.4. Lavage

Voir paragraphe 2.2.3.

Centre CIBA d'essais et d'application
M. Haelters et P. Perrin

Tableau 1. Traitement effectué en plus de la durée de séchage effective (avec du Catalyseur Cibacrone CCl)

Température	130°C			145°C			160°C			175°C		
	30	60	90	20	40	60	10	20	30	10	15	20
Colorants Cibacrone												
Jaune brillant 3G-P	x			x			x			x		
Jaune G-A		x			x			x			x	
Jaune R-A			x		x			x			x	
Jaune or 2R-A		x			x			x			x	
Orange brillant 2G-E		x				x		x			x	
Orange brillant G-E		x		x				x			x	
Orange brillant G-P		x			x			x			x	
Brun 4GR-A		x				x		x			x	
Brun 3GR-A		x			x			x			x	
Brun rouge G-E*		x			x			x			x	
Brun rouge R-P		x			x			x			x	
Ecarlate 4G-P	x			x			x			x		
Ecarlate 2G-E		x			x			x			x	
Ecarlate R-P**	x			x			x			x		
Rouge brillant 2G-P		x		x			x			x		
Rouge brillant B-A		x		x			x			x		
Rouge brillant 2B-E		x			x			x			x	
Rouge brillant 3B-A			x			x			x			x
Rouge brillant 3B-P		x			x			x			x	
Rubis 2R-P		x			x			x			x	
Violet 2R-A		x		x			x			x		
Bleu 2R-A		x			x			x			x	
Bleu brillant BR-P		x		x				x			x	
Bleu 3G-A		x			x			x			x	
Bleu brillant C4G-P			x		x			x			x	
Bleu turquoise G-E		x		x				x			x	
Bleu turquoise GF-P			x			x			x			x
Vert brillant C4G-A			x			x			x			x
Olive G-P*		x		x				x			x	
Noir BG-A		x			x			x			x	

* Adjonction d'Albatex BD indispensable

** Nécessité de travailler avec un dispositif de mélange en raison de la trop faible stabilité des bains de foulardage faiblement concentrés

Tableau 2. Traitement effectué en plus de la durée de séchage effective (**sans** Catalyseur Cibacrone CCI)

Température	145°C			160°C			175°C		
	60	90	120	20	40	60	10	15	20
Colorants Cibacrone									
Jaune brillant 3G-P	x				x			x	
Jaune G-A		x				x			x
Jaune R-A	x				x			x	
Jaune or 2R-A	x				x			x	
Orange brillant 2G-E		x			x			x	
Orange brillant G-E		x			x			x	
Orange brillant G-P		x		x			x		
Brun 4GR-A			x		x			x	
Brun 3GR-A		x		x			x		
Brun rouge G-E*		x			x			x	
Brun rouge R-P		x			x		x		
Ecarlate 4G-P	x			x			x		
Ecarlate 2G-E		x			x			x	
Ecarlate R-P	x			x			x		
Rouge brillant 2G-P	x				x				x
Rouge brillant B-A		x		x				x	
Rouge brillant 2B-E			x			x			x
Rouge brillant 3B-A	x				x				x
Rouge brillant 3B-P		x			x			x	
Rubis 2R-P			x			x		x	
Rubis R-E			x			x		x	
Violet 2R-A			x			x		x	
Bleu 2R-A		x			x			x	
Bleu brillant BR-P		x			x			x	
Bleu 3G-A		x			x			x	
Bleu brillant C4G-P		x				x			x
Bleu turquoise G-E		x			x			x	
Bleu turquoise GF-P		x				x		x	
Vert brillant C4G-A			x			x		x	
Olive G-P*		x			x			x	
Noir BG-A		x			x			x	

Si vous désirez réaliser
un blanc éclatant hautement
solide à la lumière sur fibres
de polyester

faites appel à ces deux produits

® Uvitex EBF conc.

azurage à reflet bleu

Uvitex ERN conc.

azurage à reflet rouge

produits originaux CIBA

Stables au chlorite, au chlore
et aux peroxydes

Applicables par épuisement
et par foulardage

Conviennent également
à l'azurage d'autres fibres
chimiques; l'Uvitex EBF conc.
est spécialement intéressant
sur polypropylène

**Voici un agent d'unisson d'un
genre nouveau pour la teinture
aux colorants à complexe
métallifère 1:2**

® Albégal CL

Produit original CIBA

**Pas de formation sirop
(Draining effect)**

Pas de mousse

**Pas de déformation
des bobines**