

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: **87420357.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **D06M 7/02**, **D06M 13/46**

⑳ Date de dépôt: **31.12.87**

③① Priorité: **13.01.87 FR 87000361**

④③ Date de publication de la demande:
24.08.88 Bulletin 88/34

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

⑦① Demandeur: **RHOVYL**
47, rue de Villiers
F-92527 Neuilly-sur-Seine(FR)

⑦② Inventeur: **Cousin, Patrice**
2950 Mazenod No. 103 Longueil P.Q. J 4L - 4
C8
Quebec(CA)
Inventeur: **Michel, Alain**
65, rue Henri Gorjus
F-69004 Lyon(FR)

⑦④ Mandataire: **Braconnier, Daniel et al**
RHONE-POULENC FIBRES Boîte Postal 82-41
F-69355 Lyon Cédex 08(FR)

⑤④ **Fibres, fils, articles textiles à base de polychlorure de vinyle de tenue thermique améliorée.**

⑤⑦ La présente invention concerne des fils, fibres et articles textiles à base de polychlorure de vinyle atactique, de tenue thermique améliorée. Plus particulièrement, ils possèdent un point de collage compris entre 115 et 160°C, de préférence 125 et 160°C.

Ils sont obtenus par traitement chimique au moyen d'une base forte en présence d'un agent de transfert de phase en milieu aqueux à une température inférieure à la température de transition vitreuse, puis traitement thermique à une température comprise entre 140 et 180°C pendant 1 à 10 min.

Les articles obtenus peuvent subir avec succès les traitements de finition aux températures habituellement utilisées sans perdre leur souplesse.

FIBRES, FILS, ARTICLES TEXTILES A BASE DE POLYCHLORURE DE VINYLE DE TENUE THERMIQUE AMELIOREE -

La présente invention concerne des fibres, filaments, fils et articles textiles à base de polychlorure de vinyle atactique obtenu par polymérisation entre la température ambiante et 70°C, ayant une tenue thermique améliorée, ainsi que leur procédé d'obtention.

Les fibres à base de polychlorure de vinyl sont appréciées dans le domaine textile en raison d'un certain nombre de propriétés particulières : la résistance à la lumière, l'inertie chimique, le pouvoir d'isolation thermique, électrique, acoustique.

Par ailleurs, elles sont faiblement cristallines et possèdent un point de transition vitreuse de l'ordre de 85°C ce qui leur donne la propriété de se rétracter à une température de l'ordre de 100°C si elles n'ont pas été étirées et fixées pendant le traitement textile.

Malheureusement, elles présentent une tenue à la chaleur relativement médiocre, en particulier les étoffes à base de chlorofibres soumises à des températures de finition généralement supérieures à 105°C, perdent leur souplesse d'une manière irréversible et deviennent inutilisables.

De ce fait, les traitements de finition tels que teinture, enduction, passage sur rame, etc.. sont difficiles à réaliser de manière industrielle.

Il a été déterminé que cette perte de souplesse des articles textiles est due à un phénomène de collage des fibres entre elles, c'est-à-dire au point de contact des fibres entre elles, soit dans les tissus, soit dans les filés de fibres. Ce phénomène est dépendant de deux facteurs essentiels : les températures et les contraintes auxquelles les articles et les fils sont soumis.

Dans le but de mieux connaître l'influence de ces phénomènes et de les maîtriser, on a été amené à caractériser le point de collage des fibres entre elles.

L'estimation du point de collage des fibres à base de PVC atactique a été faite selon la méthode suivante :

I - Matériel- banc de Kofler (plages réparties entre 50°C et 260°C),
- une masse de 900 g,
- un chronomètre.

II - Manipulation- Mettre en chauffe le banc et attendre 2 heures avant la mesure.
- L'étalonner.
- Découper deux faisceaux comportant plusieurs brins d'environ 1 cm de long.
- Les disposer en croix sur le banc dans une zone supposée inférieure au point de collage.
- Déposer une petite plaque de bois sur les brins.
- Poser la masse de 900 g sur la plaque de bois.
- Déclencher immédiatement le chronomètre.
- Attendre une minute que tous les fils aient pris la température.
- Retirer la masse et la plaque de bois.

- A l'aide, par exemple d'une spatule, maintenir l'un des faisceaux en place en appuyant sur une des extrémités.
- Souffler.
- Si le faisceau de brins non maintenu se décolle, recommencer la manipulation 5°C plus haut et ainsi de suite jusqu'à ce que les brins restent soudés. On atteint alors le point de collage.

III - Précision Cette méthode est précise à $\pm 5^\circ\text{C}$.

On a maintenant trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, des fils, fibres et articles textiles à base de polychlorure de vinyle atactique obtenu par polymérisation à une température comprise entre la température ambiante et 70°C, de taux de chlore compris entre 56 et 63 %, ayant un point de collage fibre à fibre d'au moins 115°C jusqu'à 160°C environ, de préférence compris entre 125 et 160°C, plus généralement 135 et 160°C. Par ailleurs, ils possèdent un taux de chlore extrait d'au moins 1 pour 1 000 atomes de chlore initiaux, généralement compris entre 1,5 et 6 pour 1 000 atomes de chlore initiaux.

La présente invention concerne également un procédé pour supprimer le collage brin à brin des fibres à base de polychlorure de vinyle au moyen d'un traitement par une base forte par l'intermédiaire d'un agent de transfert de phase en solution aqueuse à une température inférieure à la température de transition vitreuse, plus généralement comprise entre 50 et 70°C, de préférence 60 à 65°C pendant une durée de 5 à 30 min. puis d'un traitement thermique à une température comprise entre 140 et 180°C pendant 1 à 10 minutes, à l'état relâché.

Les agents de transfert de phase qui conviennent sont les chlorures d'ammonium quaternaires, plus particulièrement les chlorures de triméthyldécyl ammonium, de diméthylidécyl ammonium, de tétrabutyl-et tétraéthyl-ammonium, de tributylbenzène ammonium, triméthylhexadécyl ammonium, triméthylbenzène ammonium.

Par agent de transfert de phase, on entend un composé en solution aqueuse ou organique capable de transporter un ion ou un groupe chimique d'un milieu dans un autre milieu.

Sous l'expression polychlorure de vinyl, ayant un taux de chlore compris entre 56 et 63 %, on entend :
 - l'homopolymère de chlorure de vinyle ordinaire, à prédominance atactique (c'est-à-dire par polymérisation à des températures comprises entre la température ambiante et 70°C) de poids moléculaire moyen en nombre $\overline{M}_n$ de 45 000 à 65 000, de préférence 50 000 à 55 000,
 - les mélanges de polychlorure de vinyle ou d'un copolymère de chlorure de vinyle tel que défini ci-dessus avec un autre polymère de manière à améliorer les caractéristiques des articles obtenus (affinité tinctoriale, tenue thermique par exemple).

Parmi ces polymères, on peut citer le polychlorure de vinyle surchloré, les esters cellulosiques, la cellulose cyanoéthylée, l'alcool polyvinyle modifié par des sites esters, ou cyanoéthylé, le polyacrylonitrile, le polychlorure de vinyle ou son copolymère étant présent en proportion d'au moins 75 % dans le mélange de polymères mais à condition que le mélange de polymères obtenus comporte au moins 75 % en poids d'unités chlorure de vinyle.

La présente invention s'applique préférentiellement aux mélanges de polychlorure de vinyle atactique et de polychlorure de vinyle surchloré, contenant 80 à 85 % de polychlorure de vinyle atactique, et 15 à 50 % de polychlorure de vinyle surchloré, de préférence aux mélanges 83 % - 17 % ayant un taux de chlore compris entre 58 et 60 %.

Les fibres à base de polychlorure de vinyle selon la présente invention possèdent un point de collage compris entre 115°C et 160°C, de préférence 125-160°C. Elles possèdent également un taux de chlore extrait d'au moins 1 atome pour 1 000 atomes de chlore.

Le nombre d'atomes de chlore extrait est déterminé en dosant par coulométrie les ions chlorures à partir des solutions de traitement.

Il est tout à fait surprenant qu'avec un taux de chlore extrait aussi faible, des températures de collage aussi élevées puissent être obtenues.

L'amélioration du point de collage de plus de 30°C pouvant aller jusqu'à 55°C est tout à fait remarquable et permet ainsi une utilisation textile très large des fils et fibres de polychlorure de vinyl.

Celle-ci s'accompagne d'un faible taux de réticulation, par exemple de l'ordre de 1 à 3 %, qui n'altère en rien le toucher et la souplesse des articles textiles terminés.

Le procédé d'obtention des fils, fibres et articles textiles de point de collage élevé consiste à effectuer un traitement chimique desdites fils et fibres au moyen d'une solution aqueuse d'une base forte par l'intermédiaire d'un agent de transfert de phase, de manière contrôlée, à une température inférieure à la température de transition vitreuse, de préférence comprise entre 50 et 70°C, plus généralement de 60 à 65°C, puis à soumettre les articles ainsi traités à un traitement thermique à une température comprise entre 140 et 180°C pendant une durée de 1 à 10 minutes, de préférence entre 150 et 170°C, pendant une durée très courte de l'ordre de 1 à 2 min par contact avec une surface métallique chaude, à l'état libre ou pendant 5 à 10 minutes dans une atmosphère maintenue entre 150 et 180°C, à l'état relâché.

La durée du traitement chimique est d'au moins 5 min et peut durer jusqu'à 30 min. Généralement 5 à 20 min suffisent, de préférence 5 à 10 min.

Toutefois, la durée de traitement chimique est liée à la concentration en hydroxyde. Par exemple, la durée du traitement sera d'autant plus faible que la concentration en base forte sera plus élevée et réciproquement.

Comme agent de transfert de phase, on utilisera de préférence des halogénures d'ammonium quaternaires, plus particulièrement les chlorures de triméthyldécyl ammonium, de diméthylidécyl ammonium, de tétrabutyl ammonium, de tributyl-et triméthylbenzène ammonium, tétraéthyl ammonium, triméthylhexadécyl ammonium, en solution aqueuse de concentration comprise entre au moins $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l, de préférence $0,5$ à $3 \cdot 10^{-2}$ mole/l (certains bromures d'ammonium quaternaires peuvent également convenir avec une moindre efficacité).

Il est possible d'utiliser des concentrations supérieures mais l'efficacité du traitement n'en est pas augmentée.

La base forte utilisée sera de préférence l'hydroxyde de potassium, de concentration 5 à 100 g/l, de préférence 10 à 50 g/l quoique d'autres bases fortes puissent également convenir, par exemple l'hydroxyde de sodium, de concentration 10 à 100 g/l, de préférence 25 à 100 g/l.

Dans les conditions exposées ci-dessus, l'agent de transfert de phase se fixe à la surface des fibres et permet la pénétration de la base, en l'occurrence l'hydroxyde de potassium ou de sodium dans le textile, de manière contrôlée, c'est-à-dire sans qu'il se produise de dégradation des propriétés mécaniques des textiles ainsi traités.

Il est particulièrement intéressant de travailler en milieu aqueux pour permettre une réalisation industrielle. Celle-ci est d'autant plus facile que la température de traitement est faible, inférieure à la température de transition vitreuse et que la durée de traitement chimique peut être très courte. Un tel procédé de traitement sera facilement réalisable en continu, l'article textile pouvant être sous forme de filaments continus, de fibres coupées, ou d'articles tricotés, tissus, etc..

Le traitement thermique subséquent réalisé à une température comprise entre 140 et 180°C permet d'obtenir des niveaux de point de collage d'autant plus élevés que la température de traitement est plus élevée.

Les articles textiles ainsi obtenus peuvent être soumis sans problème aux traitements ultérieurs de finition aux températures habituelles sans perdre leur souplesse.

Les exemples qui suivent dans lesquels les parties s'entendent en poids donnés à titre indicatif.

Exemple 1

On prépare des solutions de traitement contenant à 2.10^{-2} mole/litre de chlorure de triméthylhexadécyl ammonium et de l'hydroxyde de potassium de concentration variable 5 - 10 - 25 - 50 - 100 g/l (A - B - C - D - E respectivement).

- On traite un tissu, chaîne et trame, armure toile de 359 g/m², à base de chlorofibre, constitué d'un mélange polychlorure de vinyle ordinaire/polychlorure de vinyle surchloré en proportions pondérales respectives 83/17, ayant un taux de chlore moyen de 59 %, avec les solutions de traitement préparées ci-dessus, à une température de 65°C.

Des essais avec les solutions A - B - D - E ont été réalisés avec des durées de traitement chimique de 5 minutes et des essais avec les solutions A - B - C - D - E avec une durée de traitement chimique de 10 minutes, suivis d'un traitement thermique en étuve à différentes températures pendant 5 minutes.

	Durée :	Solution de :	Taux de Chlo- :	Traitement thermique:	Témoin
5		: traitement :	: re extrait % :	: 140°C: 160°C: 170°C :	: non
		: chimique :		: Point de collage :	: traité
				°C	
10		: A :	: < 1/1 000 :	: 105 : 130 : 135 :	: 105°C
	5 mn :	: B :	: 1/1 000 :	: 105 : 130 : 135 :	: "
		: D :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: "
		: E :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: "
15					
	10 mn :	: A :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: 105°C
		: B :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: "
20		: C :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: "
		: D :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: "
		: E :	: 2/1 000 :	: 115 : 135 : 140 :	: "
25					

Exemple 2

On prépare des solutions de traitement identiques à celles de l'exemple 1 en remplaçant l'hydroxyde de potassium par l'hydroxyde de sodium de concentration 10 - 25 - 50 g/l (A - B - C). La durée du traitement est de 10 min. Elle est appliquée sur des tissus identiques à ceux utilisés dans l'exemple précédent.

Le traitement thermique ultérieur a été réalisé à différentes températures pendant 5 minutes en étuve.

35

	Solution :	Taux de chlore :	Traitement thermique
		: extrait % :	: 140°C: 160°C: 170°C
40			: Point de collage
			°C
	A :	: 1/1 000 :	: 115 : 135 : 140
45	B :	: 1,5/1 000 :	: 115 : 135 : 140
	C :	: 2/1 000 :	: 105 : 130 : 135

50

Exemple 3

1) - On prépare des solutions de traitement contenant 25 g/l d'hydroxyde de potassium et diverses concentrations en chlorure de triméthylhexadécyl ammonium - 1.10^{-2} - 2.10^{-2} - 3.10^{-2} et 5.10^{-2} (A - B - C - D) et on traite des tissus identiques à ceux décrits dans les exemples précédents pendant 5 minutes puis on effectue un traitement thermique pendant 5 minutes en étuve à différentes températures.

Solution	:	Taux de chlore extrait %	:	Traitement thermique		
				140°C : 160°C : 170°C		
				Point de collage		
				°C		
A	:	2/1 000	:	125	:	143 : 150
B	:	2/1 000	:	125	:	145 : 150
C	:	1,5/1 000	:	125	:	145 : 155
D	:	1,5/1 000	:	125	:	147 : 155
	:		:		:	

2) - On opère comme en 1) avec une durée de traitement chimique de 10 min en utilisant des concentrations en chlorure de triméthylhexadécyl ammonium de 1.10^{-2} - 2.10^{-2} et 3.10^{-2} mole/l (A - B - C) et un traitement thermique réalisé à 140, 160 et 170°C pendant 5 minutes, en étuve.

Solution	:	Taux de chlore extrait %	:	Traitement thermique		
				140°C : 160°C : 170°C		
				Point de collage		
				°C		
A	:	2/1 000	:	125	:	145 : 150
B	:	2/1 000	:	125	:	145 : 150
C	:	2/1 000	:	125	:	145 : 150
	:		:		:	

Revendications

1/ - Fils, fibres et articles textiles à base de polychlorure de vinyle atactique ayant un taux de chlore compris entre 56 et 63 %, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un point de collage compris entre 115 et 160°C.

2/ - Fils, fibres et articles textiles selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un point de collage compris entre 125 et 160°C.

3/ - Procédé pour supprimer le collage brin à brin des fils, fibres et articles textiles à base de polychlorure de vinyle atactique ayant un taux de chlore compris entre 56 et 63 %, caractérisés par le fait que :

- les fils, fibres, articles sont traités par une base forte en présence d'un agent de transfert de phase en solution aqueuse et de manière ménagée à une température inférieure à la température de transition vitreuse pendant une durée de 5 à 30 min, puis traités thermiquement à une température comprise entre 140 et 180°C pendant une durée de 1 à 10 min.

4/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la température de traitement chimique est comprise entre 50 et 70°C.

5/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'agent de transfert de phase est un halogénure d'ammonium quaternaire.

6/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'agent de transfert de phase utilisable est choisi parmi les chlorures de triméthyl-décyl ammonium, de diméthyl-didécyl ammonium, de tétrabutyl-et tétraéthyl-ammonium, de tributylbenzène ammonium, triméthylhexadécyl ammonium, triméthylbenzène ammonium.

7/ - Procédé selon les revendications 3 et 5, caractérisé par le fait que le chlorure d'ammonium quaternaire est présent à raison d'au moins $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole/litre.

8/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la durée du traitement est comprise entre 5 et 20 min.

5 9/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la durée du traitement est comprise entre 5 et 10 min.

10/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la base forte est l'hydroxyde de potassium.

11/ - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'hydroxyde de potassium est utilisé avec une concentration comprise entre 5 et 100 g/l.

12/ - Procédé selon les revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que l'hydroxyde de potassium est utilisé avec une concentration d'au moins 5 g/l, pendant au moins 10 min.

13/ - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'hydroxyde de potassium est utilisé avec une concentration d'au moins 25 g/l pour une durée d'au moins 5 min.

15 14/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le traitement thermique est effectué pendant une durée de l'ordre de 1 à 2 min par contact sur une surface métallique chauffée entre 150 et 180°C.

15/ - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le traitement thermique est réalisé dans une étuve chauffée à une température comprise entre 150 et 180°C pendant 5 à 10 min.

20

Revendications pour l'Etat contractant suivant: ES

1/ - Procédé pour obtenir des fils, fibres et articles textiles à base de polychlorure de vinyle atactique ayant un taux de chlore compris entre 56 et 63 % et un point de collage compris entre 115 et 160°C, caractérisé par le fait que :

- les fils, fibres, articles, sont traités par une base forte en présence d'un agent de transfert de phase en solution aqueuse et de manière ménagée, à une température inférieure à la température de transition vitreuse, pendant une durée de 5 à 30 min, puis traités thermiquement à une température comprise entre 140 et 180°C pendant une durée de 1 à 10 min.

30 2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température de traitement chimique est comprise entre 50 et 70°C.

3/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de transfert de phase est un halogénure d'ammonium quaternaire.

4/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de transfert de phase utilisable est choisi parmi les chlorures de triméthylidécyl ammonium, de diméthylidécyl ammonium, de tétrabutyl-et tétraéthyl-ammonium, de tributylbenzène ammonium, triméthylhexadécyl ammonium, triméthylbenzène ammonium.

5/ - Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé par le fait que le chlorure d'ammonium quaternaire est présent à raison d'au moins $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole/litre.

40 6/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la durée du traitement est comprise entre 5 et 20 min.

7/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la durée du traitement est comprise entre 5 et 10 min.

45 8/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la base forte est l'hydroxyde de potassium.

9/ - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'hydroxyde de potassium est utilisé avec une concentration comprise entre 5 et 100 g/l.

10/ - Procédé selon les revendications 8 et 9, caractérisé par le fait que l'hydroxyde de potassium est utilisé avec une concentration d'au moins 5 g/l, pendant au moins 10 min.

50 11/ - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'hydroxyde de potassium est utilisé avec une concentration d'au moins 25 g/l pour une durée d'au moins 5 min.

12/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement thermique est effectué pendant une durée de l'ordre de 1 à 2 min par contact sur une surface métallique chauffée entre 150 et 180°C.

55 13/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement thermique est réalisé dans une étuve chauffée à une température comprise entre 150 et 180°C pendant 5 à 10 min.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPÉENNE

Numero de la demande

EP 87 42 0357

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 260 393 (FUJIKURA) * Revendications * ---	3,10-13	D 06 M 7/02 D 06 M 13/46
A	GB-A- 694 433 (CELANESE) * Revendications * ---	3,10-13	
A	FR-A-1 148 806 (HOECHST) * Résumé * -----	3,5-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			D 06 M C 08 F C 08 J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-04-1988	Examineur HELLEMANS W.J.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			