



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **92420282.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D01F 6/48, D01F 6/10**

㉔ Date de dépôt : **21.08.92**

③① Priorité : **23.08.91 FR 9110704**

④③ Date de publication de la demande :
03.03.93 Bulletin 93/09

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE

⑦① Demandeur : **RHOVYL**
42, rue d'Enghien
F-75010 Paris (FR)

⑦② Inventeur : **Achard, Georges**
2, allée Gay-Lussac
F-69150 Decines Charpieu (FR)
Inventeur : **Boeuf, Claude**
1, rue des Côtes
F-55000 Varney (FR)

⑦④ Mandataire : **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la
Propriété Industrielle Centre de Recherches
des Carrières BP 62
F-69192 Saint-Fons Cedex (FR)

⑤④ **Fibres à base de mélanges pvc/pvc chloré possédant des propriétés mécaniques améliorées et files de fibres de ténacité améliorée obtenus à partir de ces fibres.**

⑤⑦ Fibres coupées à base d'un mélange PVC atactique/PVC surchloré à raison de 17 à 20 % de PVC surchloré caractérisées par le fait qu'elles possèdent un titre au brin $\leq 2,3$ dtex et un retrait résiduel après traitement dans l'huile à 115°C pendant 30 min selon la norme ASTM D 210262 T ≤ 6 %.

De telles fibres conviennent pour l'obtention de filés de fibres de titre plus faible et suffisamment résistants pour être utilisés sur des machines de tissage à grande vitesse.

La présente invention concerne des filaments, fils, fibres monofilaments et autres articles similaires en matière synthétique constitués de polychlorure de vinyle et de polychlorure de vinyle surchloré. Elle concerne plus particulièrement des fils et fibres de meilleures qualités mécaniques et des filés de fibres de meilleure ténacité obtenus à partir de ces fibres.

5 Il est déjà connu selon le brevet français 1 359 178 de préparer des fils et fibres constitués de mélanges de polychlorure de vinyle ordinaire et polychlorure de vinyle surchloré, ce dernier étant présent en proportion comprise entre 5 % et 80 %, de préférence au moins 10 %.

Les fibres ainsi obtenues peuvent supporter des températures de traitement thermique d'autant plus élevées que le pourcentage en polychlorure de vinyle surchloré dans le mélange est élevé, ce qui a pour conséquence une diminution du retrait thermique résiduel. Par contre, des pourcentages élevés en polychlorure de vinyle surchloré augmentent de manière importante le prix de revient des fils et fibres obtenus, ceci d'autant plus que leur procédé d'obtention est discontinu, en particulier le traitement thermique de fixation.

Le brevet français n° 85.126/1.359.178 préconise également l'utilisation de mélanges de polychlorure de vinyle atactique et chlorure de polyvinyle surchloré en proportion de 5 à 50 % du mélange et précise que les fibres obtenues peuvent, après filage et étirage, au lieu d'être stabilisées sous tension dans les conditions indiquées dans le brevet principal, être directement rétractées par chauffage dans un milieu approprié, par exemple l'eau bouillante. Mais, en pratique, les conditions de traitement précitées ne permettent l'obtention de fibres de bonnes propriétés que lorsque la proportion de polychlorure de vinyle surchloré est relativement importante. Dans l'exemple unique de ce brevet, les ténacités et allongements des fils obtenus sont bons grâce à la proportion relativement importante en polychlorure de vinyle surchloré : 20 % en poids. Par contre pour des teneurs en polychlorure de vinyle surchloré inférieures et des taux d'étirage moindres, de telles qualités sont impossibles à obtenir par rétraction directe dans l'eau bouillante. Au delà de 20 % en poids de polychlorure de vinyle surchloré, si les qualités mécaniques des fibres sont bien meilleures, leur prix de revient augmente aussi en conséquence.

La difficulté avec ce type de mélange polychlorure de vinyle atactique et polychlorure de vinyle surchloré consiste donc, en fait, à trouver un compromis permettant d'obtenir des fibres possédant les qualités mécaniques les plus élevées possibles pour le prix de revient le plus faible possible.

Il a également été trouvé selon le brevet français n° 2.495.646 des fils et fibres à base d'un mélange PVC/PVC chloré, minoritaire en PVC chloré, par exemple entre 16 et 20 % présentant déjà des caractéristiques mécaniques améliorées, mais dont la résistance est toutefois insuffisante pour l'obtention de filés de fibres capables d'être utilisés sur les machines à tisser modernes, à grande vitesse. Les filés des fibres obtenus à partir des fibres décrites dans brevet français 2.495.646 sont utilisables seulement sur les machines à tisser à basse vitesse ou doivent être retordus pour l'obtention de retors à partir de 2 filés de fibres de manière à posséder la résistance suffisante pour passer sur les machines à tisser grande vitesse.

Pour l'industrie textile avale, une telle utilisation possède un faible intérêt économique compte-tenu de l'augmentation des vitesses des machines à tisser modernes.

Par ailleurs les fibres obtenus selon le brevet français 2.495.646 possèdent une frisure insuffisante et non permanente, ne permettant pas leur passage à la carde.

Il a maintenant été trouvé des fibres à base de PVC/PVC surchloré possédant des caractéristiques mécaniques supérieures à celles de l'art antérieur connu, un titre plus fin, une frisure permanente, convenant pour l'obtention de filés de fibres de titre plus faible et suffisamment résistants pour être utilisés sur des machines de tissage à grande vitesse sans passer par la préparation onéreuse d'un retors.

Plus particulièrement la présente invention concerne des fibres à base d'un mélange PVC/PVC surchloré contenant 17 à 20 % de PVC surchloré, de titre au brin $\leq 2,3$ dtex, un retrait résiduel après traitement dans l'huile à 115°C pendant 30 min (Norme ASTM D 210 262 T) ≤ 6 %.

De tels fils possèdent en outre

- un module d'élasticité $\geq 4 = \text{KN/mm}^2$, de préférence $\geq 5 \text{ KN/mm}^2$,
- un allongement à la rupture ≤ 36 %, de préférence ≤ 34 %,
- une ténacité à la rupture $\geq 21,5 \text{ cN/tex}$, de préférence ≥ 22 ou même plus.

50 La présente invention concerne également un procédé pour l'obtention de fibres à base de mélange de polychlorure de vinyle atactique et polychlorure de vinyle surchloré, à raison de 17 à 20 % en poids de PVC surchloré, par filage d'une solution du mélange de polymère dans un mélange solvant sulfure de carbone/acétone 60/40 de manière connue en soi, étirage des filaments dans l'eau bouillante à un taux compris entre 3 et 6 X, stabilisation en continu des filaments sous tension à une température comprise entre 125 et 140°C, de préférence 130-135°C en présence de vapeur d'eau sous une pression de 2,7 à 2,8 bar pendant 1 à 3 secondes, puis frilage mécanique ou pneumatique du câble ainsi obtenu de manière connue et traitement de fixation à température $> 100^\circ\text{C}$ en présence de vapeur d'eau sous pression, en continu, puis rétraction de manière connue dans l'eau bouillante ou selon tout moyen approprié, puis séchage de manière connue en continu et

coupe sous forme de fibres.

La présente invention concerne également les filés de fibres obtenus à partir des fibres décrites ci-dessus, possédant une bonne ténacité, des titres au brin plus fins que ceux obtenus jusque là et une meilleure travailabilité textile, en particulier en tissage.

5 En particulier, il est possible avec les fibres selon l'invention d'obtenir des filés de fibres de numéro métrique (NM) 50 (20 tex) ce qui n'était pas possible jusque là car les titres des fibres PVC/PVC surchlorés étaient trop élevés pour obtenir des filés de fibres suffisamment fins. Pour les filés de fibres plus gros, par exemple de NM 20 (50 tex) il était possible d'obtenir des filés de fibres mais leur ténacité était insuffisante. Selon l'invention, les filés de fibres ont une ténacité d'au moins 10 ou 13 CN/tex ce qui permet leur tissage à grande
10 vitesse.

On entend par polychlorure de vinyle atactique essentiellement l'homopolymère de chlorure de vinyle ayant une température de transition de second ordre comprise généralement entre 65 et 85°C. Le polychlorure de vinyle est constitué de façon prédominante par la forme isomère atactique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un polymère dont les atomes de chlore et d'hydrogène sont en majorité situés au hasard des deux côtés de la chaîne
15 constituant le squelette de la molécule. De ce fait, un tel polymère est normalement d'une nature non cristallisable. Un tel polymère est obtenu le plus couramment de la manière la moins onéreuse par les techniques connues de polymérisation en masse, suspension ou émulsion à des températures généralement supérieures à 0°C, plus généralement comprises entre 20 et 60°C ou même plus.

Le polychlorure de vinyle surchloré utilisable selon la présente invention peut être obtenu par exemple, par chloration d'une suspension de polychlorure de vinyle en présence de lumière actinique, ou par chloration à haute température, ou en présence de rayonnements chimiques actifs ; il possède généralement une température de transition du second ordre d'au moins 100°C.

Les fibres discontinues selon la présente invention présentent des propriétés mécaniques et une tenue thermique jamais obtenues jusque là, grâce à une sélection de différents éléments. D'abord la teneur en PVC surchloré dans le mélange PVC/PVC surchloré, comprise entre 17 et 20 %, de préférence 18 à 20 %, associée à l'utilisation du mélange solvant sulfure de carbone/acétone dans une proportion précise 60/40 environ permet d'atteindre un meilleur état de cristallinité du mélange polymère. Cet état de cristallinité est encore amélioré par les traitements thermiques ultérieurs, à savoir l'étirage dans l'eau bouillante à des températures comprises entre 85 et 100°C, à un taux compris entre 3 et 6 X, de préférence 3,5 - 5 X.

L'étirage des filaments selon la présente invention est généralement précédé par un préchauffage, par exemple dans l'eau, à des températures comprises entre 60 et 100°C, plus généralement entre 75 et 85°C. Un moyen pratique consiste à utiliser un bain d'eau chauffé. L'étirage proprement dit peut être effectué en 1 ou 2 stades, mais on préfère élever progressivement la température des filaments par préchauffage, préétirage par exemple dans un bain dont l'eau peut être maintenue entre 70 et 95°C puis étirage en continu à une température un peu plus élevée que celle du préétirage, de préférence entre 85 et 100°C ou d'étirage global indiqué
35 ci-dessus. Pour pouvoir obtenir un taux d'étirage global de 6, il est plus facile de limiter l'étirage des filaments juste après la filière, par réglage de la vitesse des rouleaux de reprise.

Un second traitement thermique que les filaments subissent contribue à fixer la structure des filaments et à leur conférer leur bonnes propriétés en particulier le retrait dans l'huile à 115°C \leq 6 %, de préférence à 5
40 %, et à permettre l'obtention des titres au brin \leq 2,3 dtex, de préférence \leq 2,25. Grâce à un meilleur état cristallin, ce traitement peut être réalisé à des températures plus élevées que celles supportées habituellement par les mélanges de PVC/PVC surchloré.

Il est effectué en présence de vapeur d'eau, sous pression de 1,3 à 3,6 bars de préférence 2,7 à 3 bars, à une température comprise entre 120 et 140°C, de préférence 130 - 135°C pendant 1 à 3 secondes.

45 Les filaments ainsi stabilisés sont frisés par tout moyen mécanique ou pneumatique connu, par exemple au moyen d'une buse telle que celle décrite dans le brevet français n° 83329 addition au FR n° 1 289 491. Dans une telle buse les filaments sont traités par de la vapeur d'eau saturante à une température comprise entre 110 et 130°C et sont simultanément rétractés et frisés ce qui permet une meilleure travailabilité textile ultérieure.

50 Pour devenir permanent, et faciliter le passage à la carde par exemple, le frisage ainsi réalisé doit être fixé à haute température, généralement comprise entre 110 et 120°C, en présence de vapeur sous pression pendant au moins 20 secondes, de préférence au moins 30 secondes, et de préférence en continu.

On peut utiliser par exemple un appareil du commerce connu sous la marque Towfix commercialisé par la S.A. Serracant, qui comporte un tambour fermé rotatif sur lequel s'entassent le câble de filaments frisés, lesquels sont traités à la température élevée désirée et en continu pour que le procédé soit industrialisable.
55

Les filaments frisés de manière permanente sont ensuite séchés de manière habituelle, généralement à une température voisine de 100°C.

Le procédé selon la présente invention peut être réalisé totalement en continu depuis l'étirage ou même

depuis la dissolution des polymères jusqu'à l'obtention des fils ou fibres définitifs. De ce fait, il est facile à réaliser industriellement de manière économique.

Les polymères ou solutions filées selon la présente demande peuvent contenir des charges habituelles telles que des stabilisants vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, azurants, pigments, colorants susceptibles d'améliorer certaines de leurs propriétés telles que leur couleur, l'affinité tinctoriale, la stabilité thermique et à la lumière, la résistivité électrique ...

Un tel procédé conduit à des fibres de caractéristiques mécaniques meilleures que celles de fils à base de mélanges polychlorure de vinyle/polychlorure de vinyle chloré obtenus selon le brevet français 2 495 646.

Outre le retrait thermique et les faibles titres, les valeurs de ténacité à la rupture, et l'allongement à la rupture sont améliorées ce qui permet l'obtention des filés de fibres beaucoup plus performants, de tissabilité améliorée. Ils sont également utilisables pour la réalisation de tricotés, articles non tissés, seuls ou en mélanges avec d'autres fibres et peuvent en particulier subir tous les traitements habituels de lavage et nettoyage à sec dans des conditions appropriées.

Lesdits fils et fibres selon l'invention sont en outre particulièrement appréciés dans le domaine textile en raison de certaines propriétés inhérentes à la composition des mélanges : ininflammabilité, résistance à la lumière, inertie chimique et pouvoir d'isolation thermique, électrique et acoustique.

Les exemples qui suivent, dans lesquels les parties s'entendent en poids, sont donnés à titre indicatif mais non limitatif.

EXEMPLE 1

On prépare une solution de polymère de concentration 28 % en poids, dans un mélange solvant sulfure de carbone/acétone à 60/40 en volume.

Le polymère est constitué d'un mélange de :

- 80 % en poids de polychlorure de vinyle à prédominance atactique (indice AFNOR : 120 - selon la norme AFNOR T 51-013 - taux de chlore 56,5 %) et,
- 20 % de polychlorure de vinyle surchloré possédant un taux de chlore de 69 % et un indice AFNOR de 110.

La solution ainsi obtenue est filtrée et, tout en étant maintenue à 70°C environ, est filée à travers une filière comportant 908 orifices de 0,06 mm de diamètre dans une cellule de filage à sec permettant la récupération continue du mélange solvant telle que décrite dans le brevet français n° 913 927. Les filaments sont ensuite préchauffés dans un bain d'eau maintenu à 80°C puis étirés une première fois dans un bain d'eau maintenu à 85°C à un taux de 3,15 X, puis étirés une seconde fois dans un second bain d'eau maintenu à 100°C à un taux de 1,2 X (taux total 3,78 X). Les filaments sont ensuite stabilisés en continu sous tension dans un tube contenant de la vapeur saturée à 125°C sous une pression de 2,32 bars, les vitesses d'entrée et de sortie des filaments étant rigoureusement identiques, et le temps de séjour dans le tube étant de 2 secondes.

Les filaments subissent ensuite un frisage mécanique et une rétraction libre dans une buse telle que décrite dans le brevet français n° 83 329 addition au FR n° 1 289 491 à 120°C en présence de vapeur d'eau.

Le câble de filaments est ensuite vaporisé dans un appareil connu dans le commerce sous la marque Tow Fix de la Société Anonyme Serracant, en continu, à une température de 110°C pendant 30 secondes, le câble étant traité sous une forme densifiée à raison de 450 kg/m³. Il est ensuite séché de manière habituelle dans un four à 105°C et sera coupé pour l'obtention de fibres discontinues de manière habituelle.

Les résultats de fibres obtenues sont réunis dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 2

L'exemple 1 est reproduit à l'exception du traitement de fixation qui est réalisé sous tension en présence de vapeur d'eau à 130°C, sous une pression de 2,7 bars. Les caractéristiques des fibres obtenues sont indiquées dans le tableau 1.

Exemple 3

L'exemple 1 est reproduit à l'exception du traitement de fixation qui est réalisé sous tension en présence de vapeur d'eau à 135°C, sous une pression de 3 bars. Les caractéristiques des fibres sont consignées dans le tableau ci-après ; les essais correspondant aux exemples 1 à 3 ont été réalisés comparativement à des fibres témoin obtenues selon le brevet français n° 2 495 642 à partir d'un mélange PVC/PVC surchloré à raison de 17,5 % ou PVC surchloré dans un mélange sulfure de carbone/acétone 50/50, filées et étirées de la même manière, les filaments étant soumis à un traitement de fixation thermique en présence de vapeur d'eau réalisé

à 113°C, sous une pression de 1,7 bars, puis frisés dans une buse de la manière indiquée dans l'exemple 1 et séchés à 105°C.

TABLEAU 1

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Témoin
titre au brin	2,3	2,26	2,22	2,7
retrait résiduel 115°C dans l'huile %	6	5,1	4,2	12
tenacité CN/tex	21,8	22,3	22,9	18
allongement %	36	34	31	65
module de Young KN/m ²	5,2	5,35	5,41	2,8
contrainte de retrait 10 ⁻² g/dtex	2,4	2,5	2,6	1,5
embuvage sortie buse %	4	3	2	2
embuvage final %	15	13	11	11

La contrainte de retrait qui exprime le degré d'orientation des filés est mesuré au moyen d'un rétractomètre : les échantillons de filaments de longueur 4 cm, assemblés sous forme d'éprouvettes de titre 400 dtex en moyenne (chaque essai étant effectué sur deux éprouvettes) sont soumis, après chacune des différentes étapes d'étirage, de stabilisation et enfin de rétraction, à une élévation de température de 1°C par minute, de 30°C à 170°C. On mesure la force de rétraction exprimée en 10⁻² g/dtex sur chaque éprouvette en fonction de la température. Cette contrainte de retrait ou force de retrait passe dans chaque cas par un maximum à une certaine température. C'est cette force de retrait maximale qui représente la caractéristique d'orientation moléculaire des produits, que l'on désigne par contrainte de retrait.

Embuvage (ou taux de frisure) déterminé sur INSTRON 1122 :

Une fibre dont on a déterminé le titre est soumise à un essai de traction jusqu'à ce qu'elle atteigne un état complètement défrisé, (détection sur la courbe force/allongement).

Sur cette courbe, certains points sont relevés pour le calcul des valeurs suivantes :

$$\text{Embuvage \%} = \frac{\text{Longueur défrisée} - \text{Longueur frisée}}{\text{Longueur défrisée}} \times 100$$

A partir des fibres obtenues selon l'exemple 2 on prépare des filés de fibres dont les caractéristiques sont les suivantes :

EP 0 530 119 A1

		l'invention NM 20	témoin	l'invention NM 50	témoin
5	Titre (tex)	51,81	52,1	19,65	impossible à réaliser
	NM	19,30	19,19	50,88	
	CV Uster %	9,57	12,19	15,10	-
10	Imperfections sur 1000m:				
	- points fins	0	0	27	-
	- points gros	2	10	43	-
	- boutons	3	6	68	-
15	force de rupture (cN)	696	416,8	208,4	-
	CV force de rupture	6,14	18,8	10,36	-
20	Allongement à la rupture %	26,7	29,3	21,25	-
	Ténacité à la rupture cN/tex	13,4	8	11,43	-

25

Revendications

1. Fibres coupées à base d'un mélange PVC atactique/PVC surchloré à raison de 17 à 20 % de PVC surchloré caractérisées par le fait qu'elles possèdent un titre au brin $\leq 2,3$ dtex et un retrait résiduel après traitement dans l'huile à 115°C pendant 30 min selon la norme ASTM D 210262 T ≤ 6 %.
2. Fibres coupées selon la revendication 1 caractérisées par le fait qu'elles possèdent un allongement à la rupture ≤ 36 %.
3. Fibres coupées selon la revendication 1 caractérisées par le fait qu'elles possèdent une ténacité de rupture $\geq 21,5$ CN/tex.
4. Fibres coupées selon la revendication 1 caractérisées par le fait qu'elles possèdent un module d'élasticité ≥ 4 KN/mm².
5. Procédé pour l'obtention de fibres coupées selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on file par un procédé de filage à sec de manière connue une solution d'un mélange PVC/PVC surchloré à raison de 17-20 % de PVC surchloré dans un mélange solvant sulfure de carbone/acétone en proportion d'environ 60/40 en volume, que l'on étire les filaments dans l'eau bouillante à un taux compris entre 3 et 6 X, qu'on les stabilise en continu sous tension à une température comprise entre 125 et 140°C en présence de vapeur d'eau sous pression absolue de 2,3 à 3,6 bar pendant 1 à 3 secondes, que l'on frise mécaniquement le cable ainsi obtenu de manière connue, que l'on fixe en continu le frisure à une température ≥ 100 °C en présence de vapeur d'eau sous pression, les filaments étant ensuite rétractés puis séchés de manière habituelle, en continu et coupés de manière connue.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que les filaments sont stabilisés sous pression à une température comprise entre 130 et 135°C sous une pression absolue comprise entre 2,7 et 3 bar.
7. Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que le frisure est fixé à une température comprise entre 110 et 125°C.
8. Filés de fibres à base de fibres issues de mélanges PVC/PVC surchloré contenant 17-20 % de PVC surchloré possédant un numéro métrique ≥ 20 et une ténacité de rupture ≥ 10 CN/tex.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0282

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.5)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7829, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 78-52321A & JP-A-53 065 422 (TEIJIN KK) 10 Juin 1978 * abrégé *	1-8	D01F6/48 D01F6/10
A	EP-A-0 053 991 (RHOVYL) * revendications *	1-8	
D	& FR-A-2 495 646		
A	EP-A-0 091 384 (RHOVYL) * revendications *	1-8	
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)</p> <p>D01F</p>
Lien de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		09 OCTOBRE 1992	TARRIDA TORRELL J.B.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 01.92 (P0402)