



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **94420019.5**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D01F 6/60, D01F 1/10,
D01F 1/04**

㉔ Date de dépôt : **21.01.94**

③① Priorité : **28.01.93 FR 9301328**

④③ Date de publication de la demande :
03.08.94 Bulletin 94/31

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **NOVALIS FIBRES**
129, rue Servient
F-69003 Lyon (FR)

⑦② Inventeur : **Cavalie, Charles**
91 bis, rue Georges Clémenceau
F-69110 Sainte-Foy Les Lyon (FR)
Inventeur : **Chaubet, Olivier**
1, rue du Plâtre
F-69002 Lyon (FR)

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

⑤④ **Filaments, fibres, fils pigmentés pour emploi extérieur.**

⑤⑦ La présente invention concerne des filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés, à base de polyamide présentant une stabilité améliorée vis à vis de la dégradation par les rayonnements ultra-violets et les agents atmosphériques.

Ils contiennent en particulier 15 à 100 ppm de cuivre par rapport au poids de polyamide, sous forme d'un composé du cuivre, 800 à 2000 ppm d'halogène sous forme d'un halogénure métallique et de 40 à 200 ppm de manganèse sous forme d'un composé du manganèse.

Ils trouvent leur application sous forme de surfaces textiles en particulier surfaces floquées, non tissées, tapis, dans les emplois intérieurs ou extérieurs tels que les terrains sportifs, surfaces d'agrément, gazons synthétiques, etc...

La présente invention concerne des filaments, fibres, fils mono- ou multifilamentaires, câbles pigmentés à base de polyamides, pour emplois intérieurs ou extérieurs désignés fils dans la suite de la description.

Dans les applications les plus fréquentes des fils et fibres à base de polyamide, ceux-ci ne sont pas soumis de manière permanente et prolongée aux effets dégradants de la lumière solaire et aux intempéries. Toutefois pour certains emplois intérieurs et surtout extérieurs tels que les terrains sportifs, terrains de jeux, stades ou les surfaces d'agrément telles que les gazons synthétiques, les sols avoisinant les piscines ou même les revêtements intérieurs tels que ceux des voitures automobiles, la résistance à la dégradation due à la chaleur et à la lumière doit atteindre un niveau plus élevé que pour les emplois textiles classiques tels que l'habillement, ou certains emplois de l'ameublement.

De même, les fils colorés doivent présenter une teinte inaltérable dans le temps vis-à-vis des rayons lumineux.

Diverses solutions pour stabiliser les compositions à base de polyamides ont déjà été proposées. Par exemple, il est connu, selon le FR 2 236 889, de préparer des compositions de nylon pigmenté présentant une stabilité améliorée vis-à-vis des agents atmosphériques et de la lumière contenant 400 à 600 ppm de Cu, basé sur le poids du nylon et 0,4 à 2,2 % en poids d'halogénure minéral, le rapport Cu: halogénure étant compris entre 325:1 et 1150 :1, éventuellement en présence d'un composé du phosphore.

Mais de fortes proportions de cuivre provoquent un encrassement excessif des filières dû à la formation de gels dans le polyamide fondu.

Il a maintenant été trouvé qu'il était possible d'obtenir des filaments, fibres, fils pigmentés, présentant de très bonnes caractéristiques de tenue mécanique et coloristique lors d'expositions prolongées aux rayons lumineux sans provoquer de gels ni abaisser les caractéristiques mécaniques des fils. Les filaments, fils et fibres selon l'invention contiennent simultanément 15 à 100 ppm de cuivre sous forme de composé du cuivre, 800 à 2000 ppm d'halogène sous forme d'un halogénure métallique et 40 à 200 ppm de manganèse sous forme d'un composé du manganèse.

De préférence ils contiennent 15 à 50 ppm de cuivre par rapport au poids de polyamide sous forme de sel de cuivre, de préférence l'acétate ou le iodure de cuivre ; l'halogénure métallique présent dans les fils est de préférence l'iodure de potassium ou de sodium, de préférence de potassium, à raison de 800 à 2000 ppm d'iode par rapport au poids de polyamide et de préférence 1000 à 1600 ppm. Le composé du manganèse, de préférence l'acétate de manganèse, est présent à raison de 40 à 200 ppm du manganèse, de préférence 50 à 100 ppm par rapport au poids de polyamide.

La présente invention concerne également les surfaces textiles, telles que les non-tissés, les tapis, les surfaces floquées utilisables pour les emplois intérieurs et extérieurs tels que décrits ci-dessus.

Les fils selon la présente invention peuvent posséder des titres au brin très divers selon l'utilisation souhaitée. En particulier ils peuvent présenter pour les surfaces floquées un titre inférieur à 1 dtex jusqu'à 40 ou 50 dtex. Pour les surfaces soumises à des contraintes très importantes, des fils de très gros titres au brin peuvent être utilisés, par exemple des fils, filés de fibres ou monofilaments pouvant présenter un titre unitaire de 40 dtex à 500 ou 600 dtex ou même plus. Une même surface textile peut comporter également des brins de titres différents pour obtenir des effets particuliers d'aspect ou de toucher sans sortir du cadre de l'invention. Les fils selon l'invention peuvent posséder des formes rondes, aplaties ou multilobées selon l'effet recherché et l'utilisation prévue.

Sous le terme polyamide on entend le polyhexaméthylène adipamide (PA 6.6), le polycaproamide (PA 6) ainsi que les copolyamides tels que le PA 6.6 contenant des pourcentages variables en unités caproamide, ou d'autres unités susceptibles de se fixer dans la chaîne des PA 6.6 ou PA 6 dans le but d'améliorer certaines propriétés, par exemple les propriétés tinctoriales.

Les fils selon l'invention sont de préférence colorés par pigmentation selon tout moyen connu. Un grand nombre de pigments sont susceptibles d'être utilisés pour la coloration des fils selon l'invention. Pour les applications visées selon la présente demande on préfère généralement utiliser des pigments introduits sous forme de mélange-maîtres capables de résister à la lumière, de sorte que les fils ainsi produits conservent des propriétés mécaniques suffisantes. De tels colorants et/ou pigments doivent également être très bien dispersés dans les fils et fibres utilisés pour la préparation des surfaces textiles selon l'invention.

Les colorants et pigments utilisés de préférence selon la présente invention, se présentent sous forme de mélange maîtres, par exemple à 25 % de pigment dans du polyamide 6, généralement sous forme de granulés. Les granulés sont ensuite mélangés par exemple sous forme solide, par mélange des granulés de mélange-maître et de granulés du polymère à conformer, dans les proportions désirées. On obtient des polymères contenant de préférence 0,5 à 2,5 % de pigment.

Les stabilisants à la chaleur et à la lumière sont de préférence introduits selon tout procédé connu, par exemple sous forme de mélange maître, ou à la polycondensation, avec les monomères selon tout procédé connu de l'homme de métier.

Naturellement d'autres adjuvants peuvent également être introduits lors de la polycondensation ou dans la masse fondue du polyamide à conformer ; par exemple l'oxyde de titane, de préférence enrobé, ou tout autre adjuvant susceptible de modifier certaines propriétés des fils obtenus.

Les fils selon la présente invention sont obtenus par filage fondu du polyamide chargé de pigments et de divers stabilisants à la lumière et à la chaleur, dans des conditions connues de l'homme de métier.

Les conditions de refroidissement sont adaptées au titre au brin des filaments : ceux ci sont généralement refroidis dans l'air ou en milieu liquide lorsque le titre au brin est inférieur à 40 - 50 dtex. Pour les titres au brin supérieurs, le refroidissement dans un milieu liquide est préférable car plus efficace. Les filaments sont ensuite étirés et ensimés de manière habituelle, éventuellement texturés selon l'application désirée.

Les fils pigmentés dans la masse du polymère et protégés au moyen de divers protecteurs lumière et chaleur dans les proportions préconisées selon l'invention doivent subir favorablement le test réalisé au moyen de l'appareil connu dans le commerce sous le nom de Q.U.V-B.

(Accelerated Weathering Tester). Cet appareil permet de reproduire en quelques jours ou quelques semaines les effets néfastes qui pourraient survenir après des mois ou des années d'exposition aux intempéries. Les détériorations particulièrement observées sont la perte des qualités mécaniques, en particulier la résistance, et l'altération des couleurs.

Les fils selon l'invention ont été soumis à un vieillissement accéléré :

- sous un rayonnement UV-B à intensité maximale 313 nm et dont le spectre s'étend à des longueurs d'onde 275 nm à 370 nm
- dans des conditions de pluie et humidité par condensation d'eau avec exposition de 4 heures à 60°C (UV B seuls) et 4 heures à 50°C avec condensation d'eau.

Résultats :

Ténacité :

Dans le cas de gros titres au brin (> 100 dtex), on considère que de très bons résultats sont obtenus lorsque le temps d'exposition pour perdre 50 % de la ténacité est supérieur à 900 heures, de préférence supérieur à 1100 heures.

Dans le cas de titres au brin plus faible (< 100 dtex) les fils sont plus fragiles, et l'exposition au même rayonnement n'est réalisé que pendant 500 Heures. On mesure alors la perte de ténacité; on considère que le résultat est bon lorsque celle-ci ne dépasse pas 60 %.

Coloration :

Le résultat coloristique est considéré comme bon lorsque la cotation sur l'échelle des gris déterminée visuellement est d'environ 3 - 4 après le nombre d'heures d'exposition indiqué ci-dessus. La valeur de 5 correspond au meilleur résultat, la valeur de 1 au plus dégradé.

Dans les exemples qui suivent, les pigments utilisés le sont sous forme de mélanges-maîtres du commerce connus sous la marque : Renol GG-AN (vert), Renol AN CNW FO2 (jaune), Renol B2G AN (bleu). Ils sont fabriqués et vendus par la Société Hoechst-Novacrome. Les mélange-maîtres contiennent 25 % de pigment dans du PA 6 et se présentent sous forme de granulés qui sont ensuite mélangés sous forme solide avec les granulés du polymère à conformer, dans les proportions désirées, pour obtenir des polyamides contenant environ de 0,5 à 2,5 % en poids de pigment.

Exemple 1

Un polyhexaméthylène adipamide de viscosité relative 44 (mesurée sur une solution à 8,4% en poids par volume de polyamide dans l'acide formique à 90%) contenant 0,3 % en poids d'oxyde de titane enrobé, 100 ppm de Mn (par rapport au poids de PA) sous forme d'acétate de Mn, 20 ppm de cuivre sous forme d'acétate de Cu et 1147 ppm d'iode sous forme d'iodure de cuivre, est séché puis fondu à 285°C. Après séchage on ajoute à ce polymère 5,32 % du mélange-maître jaune Renol AN CNW FO2 et 0,62 % de mélange-maître bleu Renol AN B2G.

Le polymère fondu et additivé est filtré puis filé à travers une filière comportant 60 orifices, de diamètre 0,60 mm chacun.

Les filaments sont refroidis au moyen d'une soufflerie d'air avec un débit de 346 m³/heure, puis ensimés de manière habituelle, étirés à un taux de 3,4 X dans un bain aqueux maintenu à 60°C, par passage entre deux trains de rouleaux et ensimés de nouveau. Les câbles récupérés dans des pots sont destinés à la coupe.

Les résultats des fils (A) selon l'invention sont consignés dans le tableau 1 ci-dessous, comparativement à des fils (B) obtenus de la manière indiquée ci-dessus et contenant comme stabilisants, seulement 20 ppm de cuivre sous forme d'acétate et 1147 ppm d'iode sous forme d'iodure de potassium.

Le fil (C) est obtenu selon le procédé indiqué ci-dessus mais ne contient ni stabilisant, ni pigment.

5 Le fil (D) obtenu selon le procédé ci-dessus ne contient que les pigments.

Tableau 1

10

15

20

25

30

35

40

45

	Ex 1 (A)		(B)		(C)		(D)	
	Expos QUV		Expos QUV		Expos QUV		Expos QUV	
	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui
Titre dtex m =	39	37,3	41,8	43,4	35,6	35,9	38,9	39,2
s =	5	5,2	4	6,3	6	6,3	5,6	9,6
Force cN m =	111,5	47,1	117,2	41,8	121	21,4	113,4	19,4
s =	10,3	7,2	10,3	12,4	18,6	8,3	11,2	6,7
Perte %		57,7		64,3		82,3		82,9
Allt % m =	78,9	16,6	83,2	13,5	76,7	9,8	82,5	6,2
s =	10,4	2,8	11,9	3,8	18	4,5	10	2,2
Perte %		79		83,8		87,2		92,5
Cont. cN/tex m =	51,4	14,9	51,9	10,9	61,2	6,5	53,6	5,3
s =	4,7	2,5	8,1	3	12,6	2,3	5,2	1,2
Perte %		79		83,8		87,2		92,5
Tén. cN/tex m =	28,8	12,7	28,8	9,6	34,4	5,9	29,4	4,9
s =	2,3	2	3,2	2,4	5,3	1,9	2,7	1
Perte %		55,9		66		82,8		83,3

Les expositions selon le test Q UV-B ont été réalisés sur une durée de 500 heures et les caractéristiques mécaniques mesurées avant et après l'exposition.

50 Tenue couleur : cotation échelle des gris après exposition de 950 heures selon le test QUV-B:

Ex 1 (A): 4/5
(B): 4/5
(C): ---
(D): 4/5

55

Exemple 2 :

Un polyhexaméthylène adipamide de viscosité relative 42 contenant 0,3 % en poids d'oxyde de titane en-

robé (LOCR-SM de la société Sachtleben), 100 ppm de manganèse sous forme d'acétate de manganèse, 32 ppm de cuivre sous forme de iodure de cuivre et 1530 ppm d'iode sous forme de iodure de potassium et iodure de cuivre, est séché puis fondu à 289°C. Avant fusion on ajoute 5,95 % en poids d'un mélange-maître contenant 5,32 % de Renol bleu B 2G et 0,63 % de Renol AN jaune CN W FO2 de la Société Hoechst Novacrome.

Le polymère ainsi additivé et fondu est filtré et filé à travers une filière comportant 48 trous de diamètre 0,6 mm chacun. Les filaments sont refroidis au moyen d'une soufflerie d'air avec un débit de 240 m³/heure. Ils sont ensuite repris par des trains de rouleaux successifs et étirés entre le premier et le second train à un taux de 3,7 X et subissent simultanément un traitement thermique par la vapeur d'eau ; entre le second train et le troisième train de rouleaux, les filaments étalés sous forme de nappe subissent une légère relaxation et sont ensuite ensimés par passage dans un bain. Le câble de filaments obtenus, possédant un taux d'humidité de 30 % environ est banné de manière habituelle.

Le câble obtenu est constitué de filaments de titre au brin 46,2 dtex, de ténacité 28,3 CN/tex, de contrainte à la rupture 45,6 CN/tex et allongement 62,8 %. Le câble vert ainsi obtenu, permet la réalisation de surfaces floquées de manière habituelle.

La perte de ténacité est de 50 % après 890 heures d'exposition au test Q UV-B.

La stabilité de la couleur est bonne : 4/5 sur l'échelle des gris après exposition de 1000 heures.

Les surfaces floquées ainsi réalisées conviennent parfaitement pour les emplois extérieurs décrits ci-dessus, en ce qui concerne à la fois les caractéristiques mécaniques et la couleur.

Exemples 3 à 7

On prépare plusieurs compositions à base d'hexaméthylène adipamide contenant des stabilisants à la lumière et à la chaleur ainsi que des pigments et 0,3 % d'oxyde de titane enrobé comme indiqué dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2

Ex.	VR	Stabilisants	Mélange-maître contenant les pigments
3	54	- Mn : 50 ppm (acétate) - Iode : 1147 ppm (iodure de K) - Cu : 20 ppm (acétate de Cu)	6,2 % Renol AN CNW FO2 (jaune) 2,8 % Renol GG AN (vert) (de mélange-maître)
4	54	- Mn : 50 ppm (acétate) - Iode : 1147 ppm (iodure de K) - Cu : 20 ppm (acétate de Cu)	4,8 % Renol HN CNW FO2 (jaune) 0,8 % Renol B 2G AN (bleu)
5	54	- Mn : 50 ppm (acétate) - Iode : 1147 ppm (iodure de K) - Cu : 20 ppm (acétate de Cu)	4,8 % Renol HN CNW FO2 (jaune) 0,52 % Renol B 2G AN (bleu) 0,08 % noir de carbone
6 comparatif	50	- Mn : 0 - Iode : 1147 ppm (iodure de K) - Cu : 20 ppm (acétate de Cu)	6,2 % Renol HN CNW FO2 (jaune) 2,8 % Renol GG AN
7 comparatif	42	Témoin sans stabilisant ni pigment	

Le polymère additivé est fondu à 295°C puis filtré et filé à travers une filière comportant 42 trous de diamètre 0,4 mm chacun. Les monofilaments sortant de la filière après un court passage dans l'air sont refroidis

dans un bac de refroidissement aqueux. Ils sont ensuite repris sur des rouleaux, et disposés généralement en nappe. ils sont étirés une première fois entre deux trains de rouleaux les maintenant sous forme de nappe à un taux de 3,2 X tout en passant dans un premier four puis étirés une seconde fois tout en passant dans un second four maintenu à haute température, puis traités thermiquement dans un troisième four dans lequel ils subissent une relaxation. Après passage sur un dernier train de rouleaux les monofilaments sont ensimés puis renvidés selon tout moyen connu, sous forme de bobines.

Les essais ont été réalisés dans les conditions réunies dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Ex.	T°C fusion moyenne	T°C fours			Taux d'étirage		Relaxation %	Diamètre 1/100 mm	Titre dtex
		1er	2ème	3ème	1er	2ème			
3	295	140	180	190	3,2	3,8	5	12,1	129
4	295	130	160	170	3,2	3,5	5	11,9	125
5	295	130	160	170	3,2	3,5	5	12	129
6 comparatif	295	140	180	190	3,2	3,8	5	12,1	129
7 comparatif	295	130	160	170	3,2	3,8	5	11,8	122

Les résultats d'exposition selon le test QUV-B sont résumés dans le tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Ex.	Force rupture CN	Allongement %	Retrait EB %	Ténacité rupture CN/tex	Nb d'heures pour une perte de ténacité de 50 %	Cotation échelle des gris 950 heures QUV-B
3	639	46,5	4,5	49,5	930	3
4	457	72,6	3,2	39,8	>1200	4
5	465	64,7	3,1	36	1400	4 - 5
6 comparatif	685	46,3	4,7	53,1	790	3
7 comparatif	488	68,3	3,3	40	315	--

Revendications

- Filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés, à base de polyamide présentant une stabilité améliorée vis-à-vis de la dégradation par les rayonnements ultra-violet et les agents atmosphériques, caractérisés par le fait qu'ils contiennent :
 - 15 à 100 ppm par rapport au poids de polyamide, de cuivre sous forme d'un composé de cuivre,
 - 800 à 2000 ppm d'halogène par rapport au poids de polyamide, sous forme d'un halogénure métallique,
 - 40 à 200 ppm de manganèse, par rapport au poids de polyamide, sous forme d'un composé du man-

ganèse.

2. Filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés, selon la revendication 1 caractérisés par le fait que le composé du cuivre est l'acétate de cuivre ou l'iodure de cuivre.
- 5 3. Filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés, selon les revendications 1 et 2 caractérisés par le fait que le cuivre est présent à raison de 15 à 50 ppm.
4. Filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'halogénure métallique est l'iodure ou le bromure de potassium.
- 10 5. Filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés selon les revendications 1 et 4 caractérisés par le fait que l'iodure de potassium est présent à raison de 1000 à 1600 ppm d'iode.
- 15 6. Filaments, fibres, fils mono ou multifilamentaires, pigmentés selon la revendication 1 caractérisés par le fait que le manganèse est présent sous forme d'acétate de manganèse, à raison de 50 à 100 ppm.
7. Surfaces textiles, non tissés, tapis, surfaces floquées contenant les filaments, fils et fibres selon les revendications 1 à 6.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 42 0019

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)
A	DE-A-25 16 565 (BASF AG) * le document en entier * ---	1-7	D01F6/60 D01F1/10 D01F1/04
A	DE-A-21 07 406 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * le document en entier * ---	1-7	
A	FR-A-1 099 407 (SOCIETE RHODIACETA) * le document en entier * ---	1-3,6	
A	FR-E-68 003 (SOCIETE RHODIACETA) * le document en entier * ---	1-3,6	
A	US-A-2 705 227 (GELU STOEFF STAMATOFF) * le document en entier * ---	1-5	
A	FR-A-906 893 (I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * ---	1-3	
A	FR-A-955 259 (SOCIETE RHODIACETA) * le document en entier * ---	1,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
A	FR-A-878 983 (I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * -----	1,6	D01F C08K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 Avril 1994	Examineur Tarrida Torrell, J
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			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C02)