

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 900 294 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

24.11.1999 Bulletin 1999/47

(21) Numéro de dépôt: **97915635.3**

(22) Date de dépôt: **16.04.1997**

(51) Int Cl.⁶: **D02G 3/04, D02G 3/36**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/IB97/00413

(87) Numéro de publication internationale:
WO 97/42363 (13.11.1997 Gazette 1997/49)

(54) **FIL COMPOSITE**

VERBUNDGARN

COMPOSITE YARN

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorité: **07.05.1996 FR 9605942**

(43) Date de publication de la demande:
10.03.1999 Bulletin 1999/10

(73) Titulaire: **Chavanoz Industrie
38230 Chavanoz (FR)**

(72) Inventeurs:

- **DAMOUR, François, Xavier
F-69005 Lyon (FR)**

- **PRONZATI, Yves
F-38230 Chavanoz (FR)**

(74) Mandataire: **Guerre, Dominique et al
Cabinet Germain & Maureau,
12 rue Boileau
69006 Lyon (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 385 025 FR-A- 2 087 803
FR-A- 2 494 313 US-A- 4 127 698
US-A- 4 381 639**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 206
(C-0835), 27 Mai 1991 & JP 03 059134 A (UNITIKA
LTD), 14 Mars 1991,**

EP 0 900 294 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un fil composite à usage technique ou industriel, pouvant être assemblé en tous types de structures textiles, notamment surfaces textiles appropriées, pour répondre à toutes applications ou spécifications particulières, par exemple pour la fabrication de stores ou rideaux.

[0002] Dans l'art antérieur, on connaît par le document US-A-4 127 698 la réalisation de fibres composites ignifuges comprenant un mélange de deux fibres. La première est désignée fibre matrice et est à base de PVC et PVA partiellement acétalisé, et comporte en outre un agent ignifugeant inorganique, constitué d'un oxyde d'étain hydraté, et un oxyde d'antimoine hydraté. La deuxième fibre est à base de polyester, acrylique ou coton.

[0003] Dans le document EP-A-O 385 025 on décrit la fabrication d'un fil composite comportant une âme en fibres de verre, et une gaine obtenue par filage de fibres à basse température de fusion, par exemple en coton.

[0004] Toutefois, ces documents concernent essentiellement des fils obtenus par filage de mélanges de fibres, et ne conviennent pas aux applications envisagées ci-après.

[0005] Par ailleurs, on connaît déjà, et la Demanderesse fabrique et vend des fils composites techniques, comprenant :

- une âme comportant un fil continu, par exemple un fil de verre ;
- et une gaine enduite comportant une matrice plastique, constituée par au moins un matériau polymère chloré, par exemple un polychlorure de vinyle ;
- une charge minérale ignifugeante incorporée et distribuée dans ladite matrice ;
- et un plastifiant.

[0006] Préférentiellement, mais de manière non exclusive, un tel fil est obtenu par enduction de l'âme avec un plastisol comprenant le matériau polymère chloré, par exemple polychlorure de vinyle, et le plastifiant, puis par gélification du plastisol autour de l'âme.

[0007] Les tissus techniques obtenus avec de tels fils, et lorsqu'ils sont mis en oeuvre dans différents environnements, notamment pour l'aménagement tant intérieur qu'extérieur d'immeubles ou constructions, par exemple à titre de stores, sont soumis à des exigences de comportement au feu, définies par des réglementations et/ou procédures d'homologation ou autorisation, nationales ou internationales.

[0008] Ainsi, la réglementation applicable à de tels tissus en République Fédérale d'Allemagne définit différents classements, caractérisés notamment par la longueur de l'échantillon détruite par le feu, et par la température des fumées de combustion, et identifiés par les lettres B1 à B3, la lettre B1 caractérisant le meilleur comportement au feu accessible par un matériau comprenant des matières organiques.

[0009] Et la réglementation applicable en France définit quant à elle, également différents classements, d'une part caractérisés notamment par l'émission de fumées et identifiés par les lettres FO à F5, F3 étant le meilleur comportement accessible par un matériau contenant un polymère halogéné, et d'autre part caractérisés notamment par la température d'inflammation résiduelle du tissu, et identifiés par les lettres MO à M4, la lettre M1 identifiant le meilleur comportement au feu généralement accessible par un matériau comprenant des matières organiques.

[0010] Aujourd'hui, avec les fils composites définis précédemment, les tissus techniques obtenus présentent un comportement au feu ayant une certaine limite, illustrée par le fait que de tels tissus n'ont jamais pu obtenir, sans traitement chimique postérieur à leur tissage, le classement B1 de la réglementation allemande, conjointement avec le classement M1 de la réglementation française.

[0011] La principale raison des limites précédemment constatées tient évidemment à la nature organique de certains constituants du fil composite, notamment le matériau polymère chloré, le plastifiant, voire certains additifs d'enduction.

[0012] Différentes tentatives ont été faites pour améliorer intrinsèquement le comportement au feu, de ces fils composites, par exemple en utilisant des plastifiants particuliers, comme des phosphates organiques. Malheureusement, l'utilisation de tels plastifiants détériore les caractéristiques de mise en oeuvre (souplesse, pouvoir glissant, etc...) de ces fils, ce qui nuit à leur tissage postérieur, et rend ce dernier plus difficile. Par ailleurs, l'incorporation de tels plastifiants augmente l'indice de fumée.

[0013] Il n'est pas possible, non plus, d'augmenter de manière significative la proportion pondérale de la charge ignifugeante, sauf à détériorer comme précédemment les caractéristiques de mise en oeuvre du fil composite.

[0014] S'agissant des performances de la charge ignifugeante proprement dite, différents documents ont proposé divers composés ou diverses compositions, susceptibles d'améliorer le comportement au feu des matrices plastiques dans lesquelles la charge ignifugeante est incorporée, sans que l'application ou la mise en forme de la matière plastique ignifugée, par exemple sous forme de fil, soit précisée.

[0015] Ainsi, selon le document JP-A-58185637, pour une matrice à base de polychlorure de vinyle, on a proposé une charge ignifugeante comprenant un polyéthylène chloré, un composé choisi parmi notamment les oxydes et/ou hydroxydes d'antimoine, et d'aluminium, et préférentiellement un autre composé choisi parmi certains sels de zinc,

dont le borate de zinc.

[0016] Et conformément au document FR-A-2 448 554, toujours pour une matrice à base de polychlorure de vinyle, incorporant par ailleurs un stabilisant, un plastifiant constitué par un ester phosphorique, et une charge d'hydroxyde d'alumine, on a proposé une charge ignifugeante comprenant un oxyde d'antimoine, éventuellement associé à un borate de zinc.

[0017] Aucune des charges ignifugeantes précédemment proposées ne convient pour améliorer le comportement au feu d'un fil composite tel que précédemment considéré.

[0018] La présente invention a pour objet un fil composite, tel que précédemment défini, présentant globalement et intrinsèquement un comportement au feu amélioré, exprimé conjointement par une diminution substantielle de la température des fumées de combustion et par un abaissement substantiel du seuil d'inflammation résiduelle des différents tissus obtenus avec le fil selon l'invention, de telle sorte qu'en particulier de tels tissus puissent satisfaire à la fois aux classements actuels B1 de la réglementation allemande (norme DIN N04102 Teil 1), et M1 et F3 de la réglementation française (norme NFP 92503), et tout cela sans nuire aux caractéristiques de mise en oeuvre du même fil, requises pour le tissage.

[0019] Conformément à la présente invention, on a découvert que les objectifs précités pouvaient être satisfaits en combinant deux caractéristiques essentielles, à savoir :

(a) le choix d'une composition ternaire pour la charge ignifugeante, associant :

- un composé oxygéné d'antimoine, par exemple du trioxyde (Sb_2O_3) ou pentoxyde d'antimoine ;
- un oxyde métallique hydraté dont le métal est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le magnésium, l'étain, le zinc, et le plomb, par exemple hydrate d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ;
- et un borate de zinc, hydraté ou non, par exemple ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7/2 \text{H}_2\text{O}$) ;

(b) avec la composition ternaire précitée, le maintien de la composition pondérale totale en matières inorganiques du fil composite, y compris l'âme, dans une fourchette comprise entre 4 % et 65 %.

[0020] Préférentiellement, la composition pondérale totale en matières inorganiques de la gaine est comprise entre 4 % et 15 %.

[0021] Avantageusement, la charge ignifugeante consiste en ladite composition ternaire.

[0022] A titre de matériau polymère chloré, on peut utiliser conformément à l'invention, toute résine PVC susceptible d'être plastifiée, et notamment pouvant être de ce fait mise en oeuvre sous forme de plastisol.

[0023] Préférentiellement, les polychlorures de vinyle selon la présente invention ont un K WERT compris entre 65 et 75.

[0024] Par matériau polymère chloré, on entend, ou un polymère chloré pur ou un copolymère de chlorure de vinyle copolymérisé avec d'autres monomères, ou encore un polymère chloré qui est allié avec d'autres polymères.

[0025] Parmi les monomères qui peuvent être copolymérisés avec le chlorure de vinyle, on citera notamment des oléfines comme par exemple l'éthylène, des esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, comme l'acétate de vinyle ou le butyrate de vinyle ; des dérivés vinyliques halogénés comme, par exemple, le chlorure de vinylidène, des esters d'acide acrylique ou méthacrylique comme l'acrylate de butyle.

[0026] A titre de polymère chloré, on citera par exemple le polychlorure de vinyle mais aussi les PVC surchlorés, les polychlorures de vinylidène et les polyoléfines chlorées.

[0027] De manière préférentielle, mais non exclusive, le matériau polymère chloré selon la présente invention a une teneur pondérale en halogène comprise entre 50 et 70 %.

[0028] S'agissant du fil continu formant ou compris dans l'âme du fil composite, il peut être lui-même constitué par un ou plusieurs filaments continus. Sa nature chimique peut être organique, par exemple en polyester, ou inorganique, par exemple en verre ou silice, étant entendu que sa température de fusion doit être supérieure à celle de mise en oeuvre du matériau polymère de la matrice constituant la gaine ou enveloppe du fil composite.

[0029] D'autres charges peuvent être incorporées et distribuées dans la matrice de la gaine, en plus de la charge ignifugeante, par exemple une charge pigmentaire et/ou une charge stabilisante. En pareil cas, la composition pondérale totale du fil composite, en matières inorganiques, se trouve évidemment modifiée ou affectée, également par le contenu en matières inorganiques de ces charges supplémentaires.

[0030] Grâce à l'invention, il demeure possible de recourir à des plastifiants traditionnels pour la matrice plastique, par exemple comprenant au moins un phtalate organique, et par conséquent de ne pas compromettre les propriétés de mise en oeuvre du fil, vis-à-vis de son tissage ultérieur.

[0031] L'invention permet aussi de limiter pondéralement la charge ignifugeante, dans des proportions n'excédant pas 65 % de la matrice plastique, ce qui favorise un bon tissage du fil selon l'invention. Au-delà de 65 %, on assiste à un poudrage de la gaine, altérant les propriétés notamment mécaniques du fil composite.

[0032] En restant avec un fil composite obtenu par enduction, la présente invention apporte donc un comportement au feu du même fil, très proche de celui d'un fil de nature inorganique. Et les tissus obtenus avec un fil composite selon l'invention n'ont pas besoin d'un traitement postérieur pour améliorer leur comportement au feu.

[0033] Il résulte aussi des essais de la Demanderesse que les fils composites selon la présente invention ont une très bonne tenue à la lumière et aux intempéries.

[0034] Préférentiellement :

- la composition pondérale en plastifiant d'un fil composite selon l'invention n'excède pas 40 %, et est de préférence comprise entre 10 et 20 % ; au-delà de 35 % de plastifiant, ce dernier exsude de la matrice de l'enveloppe ou gaine ;
- et/ou la composition ternaire de la charge ignifugeante associée à parts pondérales sensiblement égales, le composé oxygéné d'antimoine, l'oxyde métallique hydraté et le borate de zinc.

[0035] La présente invention s'appuie sur le protocole expérimental suivant.

On a tout d'abord formulé un plastisol comprenant le matériau polymère et un plastifiant, selon la composition pondérale suivante :

- 60 à 65 % d'une ou plusieurs résines de polychlorure de vinyle (référence commerciale ECKAVYL EF701 de la Société ATOCHEM) ;
- 20 à 30 % d'un phtalate d'isononyl (référence commerciale JAYFLEX DINP de la Société EXXON) ;
- additifs divers, pour le complément, dont stabilisant thermique inorganique (de 1,5 à 2 %).

[0036] A ce plastisol a été incorporée une charge ignifugeante ternaire, associant à parts pondérales égales :

- du trioxyde d'antimoine, Sb_2O_3 ;
- de l'hydrate d'alumine, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$;
- du borate de zinc ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7/2 H_2O$), noté ci-après BoZn.

[0037] Puis, on enduit une âme en fil de verre avec le plastisol chargé, pour obtenir un fil composite selon la présente invention.

[0038] Et ce fil est tissé selon différentes armures, ou spécifications, précisées ci-après.

[0039] Conformément au tableau ci-après où M1 et B1 désignent les niveaux de classement le plus élevé, respectivement selon la réglementation allemande et selon la réglementation française, pour un matériau organique, on a tout d'abord découvert que l'association ternaire des trois composés ci-dessus, était nécessaire à l'obtention conjointe du classement M1 et du classement B1, et ceci pour les tissus obtenus avec un fil selon la présente invention, avec les armures suivantes :

- satiné - contexture 18/14
- natté - contexture 14/14

	M1	B1
Sb_2O_3	oui	non
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	non	non
BoZn	non	non
$Sb_2O_3 + (Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$	non	oui
$Sb_2O_3 + BoZn$	oui	non
$BoZn + (Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$	non	non

[0040] Puis différents fils ont été obtenus, avec des compositions pondérales (en %) respectivement différentes, en fonction du titre désiré, selon le tableau ci-après :

Titre	165 Tex	97 Tex
Âme en verre	41,0	35,0
Enveloppe ou gaine	59,0	65,0

(suite)

Titre	165 Tex	97 Tex
Polychlorure de vinyle	33	37
Charge ignifugeante	9,0	10
Plastifiant (1)	13,5	15,0
Composition pondérale totale, en matières inorganiques (2)	52	47

(1) les pourcentages sont exprimés par rapport au poids total de l'âme en verre et de l'enveloppe, ramené à 100 % ;

(2) en tenant compte de la présence éventuelle de charges autres qu'ignifugeantes, par exemple pigmentaires.

[0041] Un fil composite selon la présente invention peut être intégré dans, ou assemblé selon toutes structures textiles requises, bidimensionnelles (nappes, tissus, etc...) ou tridimensionnelles (tresses par exemple).

[0042] Le fil composite peut tout d'abord être coupé et divisé en fils élémentaires, pouvant être entremêlés et fixés les uns aux autres, sous forme de structures textiles non tissées, mats par exemple. La fixation des fils élémentaires entremêlés peut être obtenue par imprégnation avec une substance adhésive appropriée, ou encore par thermo-fusion du matériau polymère de la gaine. Le -fil composite peut ensuite être assemblé sur lui-même, dans toutes structures textiles tricotées appropriées. mais il peut être assemblé avec d'autres fils, selon la présente invention ou non, pour constituer bidimensionnelles ; dans ce dernier cas, il peut s'agir de grilles dans lesquelles les fils selon la présente invention sont entrecroisés et fixés avec d'autres fils, selon la présente invention ou non, et de tissus, dans lesquels les fils composites selon l'invention sont tissés avec d'autres fils de chaîne et/ou trame, également selon l'invention ou non.

[0043] Une application toute particulière de la présente invention concerne l'obtention de tissus techniques, destinés à la réalisation ou fabrication de stores ou rideaux tant intérieurs qu'extérieurs.

[0044] Pour l'obtention de stores, les fils obtenus selon le protocole expérimental précité ont été tissés selon les armures suivantes ou spécifications suivantes, à titre d'exemple :

- satiné - contexture 18/14
- natté - contexture 14/14

[0045] Après essais au feu, tous ces tissus ont montré qu'ils satisfaisaient, et à la réglementation allemande avec le classement B1, et à la réglementation française avec le classement M1 et F3.

Revendications

1. Fil composite comprenant une âme comportant un fil continu, notamment en un matériau inorganique, par exemple en verre, et une gaine enduite comportant une matrice constituée par au moins un matériau polymère chloré, par exemple un polychlorure de vinyle ou PVC, et une charge ignifugeante incorporée et distribuée dans ladite matrice, **caractérisé en ce que**, en combinaison, d'une part la charge ignifugeante comprend une composition ternaire associant un composé oxygéné de l'antimoine, par exemple le trioxyde d'antimoine, un oxyde métallique hydraté dont le métal est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le magnésium, l'étain, le zinc, et le plomb, par exemple un hydrate d'alumine, et un borate de zinc, et d'autre part, avec ladite composition ternaire, la composition pondérale totale en matières inorganiques du fil, est comprise entre 4 % et 65 %.
2. Fil composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition pondérale totale en matières inorganiques de la gaine est comprise entre 4 et 15 %.
3. Fil composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge ignifugeante consiste en ladite composition ternaire.
4. Fil composite selon la revendication 1, comprenant un plastifiant, caractérisé en ce que ledit plastifiant comprend au moins un phtalate organique.
5. Fil composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition pondérale en plastifiant dudit fil n'ex-cède pas 40 %, et est de préférence comprise entre 10 et 20 %.

6. Fil composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition ternaire de la charge ignifugeante associe à parts pondérales sensiblement égales, le composé oxygéné d'antimoine, l'oxyde métallique hydraté et le borate de zinc.

7. Structure textile, caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir d'au moins un fil composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Structure textile selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle consiste en une nappe textile, tissée ou non, notamment en un tissu obtenu par tissage en chaîne et/ou trame dudit fil composite.

9. Store ou rideau, comprenant une toile constituée par un tissu selon la revendication 8.

Patentansprüche

1. Verbundgarn, mit einem Kern, der ein Filamentgarn, insbesondere aus einem anorganischen Material, beispielsweise aus Glas, aufweist, und mit einem Hüllmantel, der eine Matrix aufweist, die zumindest ein chloriertes Polymermaterial, beispielsweise ein polychloriertes Vinyl oder PVC und einen flammhemmenden Füllstoff, der in die besagte Matix eingebettet und darin verteilt ist, enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß, in Kombination, einerseits der flammhemmende Füllstoff eine ternäre Zusammensetzung aufweist, die eine Antimonoxidverbindung, beispielsweise Antimontrioxid, ein hydratisiertes Metalloxid, dessen Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Magnesium, Zinn, Zink und Blei, beispielsweise Aluminiumoxidhydrat, und ein Zinkborat enthält, und daß andererseits, zusammen mit der genannten ternären Zusammensetzung, der Gesamtgewichtsanteil an anorganischen Stoffen des Garns zwischen 4 % und 65 % liegt.

2. Verbundgarn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgewichtsanteil an anorganischen Stoffen des Mantels zwischen 4 und 15 % liegt.

3. Verbundgarn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der flammhemmende Füllstoff aus der genannten ternären Zusammensetzung besteht.

4. Verbundgarn nach Anspruch 1, mit einem Weichmacher, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher wenigstens ein organisches Phthalat aufweist.

5. Verbundgarn nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgewichtsanteil an Weichmacher des besagten Garns 40 % nicht überschreitet und vorzugsweise zwischen 10 und 20 % liegt.

6. Verbundgarn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ternäre Zusammensetzung des flammhemmenden Füllstoffs zu annähernd gleichen Gewichtsanteilen die Antimonoxidverbindung, das hydratisierte Metalloxid und das Zinkborat enthält.

7. Textile Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Verwendung wenigstens eines Verbundgarns gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 erhalten ist.

8. Textile Struktur nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Textilbahn besteht, gewoben oder nichtgewoben, insbesondere aus einem Gewebe, das durch Weben in Kette und/oder in Schuß des genannten Verbundgarns erhalten wird.

9. Tuchware oder Vorhang, mit einem Leinenstoff, der aus einer textilen Struktur gemäß Anspruch 8 besteht.

Claims

1. Composite yarn comprising a core composed of a continuous yarn, especially made of an inorganic material, for example glass, and a coated sheath composed of a matrix consisting of at least one chlorinated polymer material, for example a polyvinyl chloride or PVC, and a fire-retarding filler incorporated into and distributed within the said matrix, characterized in that, in combination, on the one hand the fire-retarding filler comprises a ternary composition which combines an oxygenated antimony compound, for example antimony trioxide, a hydrated metal oxide,

the metal of which is chosen from the group consisting of aluminium, magnesium, tin, zinc and lead, for example an alumina hydrate, and a zinc borate and, on the other hand, together with the said ternary composition, the total weight content of inorganic matter in the yarn is between 4% and 65%.

- 5 **2.** Composite yarn according to Claim 1, characterized in that the total weight content of inorganic matter in the sheath is between 4 and 15%.
- 3.** Composite yarn according to Claim 1, characterized in that the fire-retarding filler consists of the said ternary composition.
- 10 **4.** Composite yarn according to Claim 1, comprising a plasticizer, characterized in that the said plasticizer comprises at least one organic phthalate.
- 5.** Composite yarn according to Claim 4, characterized in that the plasticizer weight content of the said yarn does not exceed 40% and is preferably between 10 and 20%.
- 15 **6.** Composite yarn according to Claim 1, characterized in that the ternary composition of the fire-retarding filler combines, in approximately equal parts by weight, the oxygenated antimony compound, the hydrated metal oxide and zinc borate.
- 20 **7.** Textile structure, characterized in that it is obtained from at least one composite yarn according to any one of Claims 1 to 6.
- 8.** Textile structure according to Claim 7, characterized in that it consists of a textile sheet, woven or nonwoven, especially a fabric obtained by warp and/or weft weaving of the said composite yarn.
- 25 **9.** Blind or curtain comprising a cloth consisting of a woven fabric according to Claim 8.

30

35

40

45

50

55