



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 386 988 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
14.09.2005 Bulletin 2005/37

(51) Int Cl.7: **D02G 3/44**

(21) Numéro de dépôt: **03291897.1**

(22) Date de dépôt: **30.07.2003**

(54) **Fil composite anti-feu à trois types de fibres**

Flammhemmendes Verbundgarn aus drei Fasertypen

Composite flame retardant yarn comprising three types of fibres

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **31.07.2002 FR 0209772**

(43) Date de publication de la demande:
04.02.2004 Bulletin 2004/06

(73) Titulaires:
• **Proline Textile**
80200 Buire Courcelles (FR)
• **Sofileta**
38300 Bourgoin Jallieu (FR)

(72) Inventeurs:
• **Paire, Christian**
38090 Bonnefamille (FR)
• **Lanier Thierry**
38200 Vienne (FR)

(74) Mandataire: **Geismar, Thierry et al**
BREESE DERAMBURE MAJEROWICZ
38, avenue de l'Opéra
75002 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 375 113 EP-A- 0 412 195
EP-A- 0 533 931 DE-A- 3 307 449
GB-A- 2 152 542

EP 1 386 988 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] L'invention concerne un fil composite anti-feu et un textile comprenant au moins une couche textile tissée ou tricotée formée avec un tel fil.

[0002] Le textile est typiquement destiné à la réalisation de vêtements de protection, notamment de vêtements pour militaire, pour pompier ou utilisés dans l'industrie. De façon particulière, l'utilisation du textile est adaptée lorsque le vêtement doit conférer à l'utilisateur une certaine protection thermique.

[0003] Pour de telles applications, le fil utilisé doit, lorsqu'il est soumis à une flamme ou à de la chaleur, présenter les caractéristiques suivantes :

- résister au feu, et notamment ne pas être facilement inflammable ;
- assurer une isolation thermique afin de protéger l'utilisateur de la chaleur ;
- conserver une certaine cohésion mécanique de sorte à limiter la formation de trous dans le vêtement, ce qui conduirait à un contact direct entre la flamme et la peau de l'utilisateur ;
- présenter un faible retrait thermique de sorte que le vêtement conserve sa structure tridimensionnelle et donc ne vienne pas en contact serrant sur la peau de l'utilisateur. En effet, un tel contact, du fait de la température du vêtement, entraînerait des brûlures importantes.

[0004] EP-A-0533931 décrit un fil composite anti-feu comprenant:

- 60 à 95% en poids d'un premier composant des fibres constitué de 50 à 100% en poids de fibres polyamide aromatique et
- 0 à 50% en poids de fibres de cellulose et 5 à 40% en poids d'un second composant de fibres constitué de fibres de polyester ignifugées.

[0005] En outre, il est également souhaitable que le tissu puisse être imprimé ou teint avec un minimum de dichroïsme, notamment en une seule phase, c'est-à-dire en utilisant un seul procédé d'impression ou de teinture.

[0006] En effet, notamment dans les vêtements militaires, cette caractéristique est particulièrement importante du fait que la qualité des couleurs imprimées ou teintées influe directement sur la qualité du camouflage conféré par le vêtement.

[0007] En outre, le fil doit présenter des propriétés mécaniques suffisantes en terme de résistance à l'abrasion, de ténacité et de stabilité, y compris de la coloration, lors de l'utilisation ou des différents lavages que le vêtement aura à subir.

[0008] Enfin, le fil proposé doit présenter un coût de production qui est compatible avec les applications considérées.

[0009] Les fils connus de l'art antérieur ne permettent pas de remplir l'ensemble de ces contraintes de façon optimale.

[0010] L'invention vise donc à remédier à cet inconvénient en proposant notamment un fil composé de trois types de fibres présentant chacun des propriétés différentes, et qui, dans une plage de combinaison particulière, permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants sur l'ensemble des contraintes mentionnées ci-dessus.

[0011] A cet effet, et selon un premier aspect, l'invention propose un fil composite anti-feu comprenant :

- des fibres ignifugées dans une quantité supérieure à 40% par rapport au poids total du fil, lesdites fibres étant formées à base d'un matériau polymérique cristallin ou semi-cristallin ;
- des fibres hydrophiles dans une quantité comprise entre 10% et 45% par rapport au poids de fibres ignifugées, lesdites fibres hydrophiles étant formées d'un matériau non fusible ;
- des fibres thermostables dans une quantité comprise entre 4% et 50 % par rapport au poids total du fil, lesdites fibres thermostables étant formées d'un matériau ininflammable.

[0012] Selon un deuxième aspect, l'invention propose un textile destiné à la réalisation de vêtements de protection, ledit textile comprenant au moins une couche textile tissée ou tricotée formée avec de tels fils.

[0013] D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui suit.

[0014] L'invention concerne un fil composite anti-feu composé de trois types de fibres spécifiques, ledit fil étant notamment utilisable pour la réalisation d'un textile pour vêtement de protection, par exemple pour militaire, pour pompier ou utilisé dans l'industrie. En effet, dans de telles applications, les contraintes, notamment en terme de propriétés anti-feu et de résistance mécanique, sont de plus en plus sévères de sorte qu'il existe une demande importante pour perfectionner les fils connus, et ce dans un coût maîtrisé.

[0015] Suivant un premier type, les fibres sont formées à base d'un matériau polymérique cristallin ou semi-cristallin, c'est-à-dire présentant typiquement un taux de cristallinité supérieur à 25%.

[0016] Dans un exemple de réalisation, le matériau polymérique est choisi dans le groupe comprenant les polyesters, les polypropylènes, les alcools polyvinyliques.

[0017] Toutefois, ce type de matériau n'est pas ininflammable en tant que tel. C'est pourquoi, pour obtenir un fil anti-feu, les fibres utilisées doivent être ignifugées.

[0018] A cet effet, selon une première réalisation, les fibres ignifugées comprennent un matériau polymérique ignifugeant. Dans un exemple particulier, le matériau ignifugeant peut être un polychlorure de vinyle qui, lors de sa combustion, dégage une quantité de chlore suffi-

sante pour rendre la fibre ininflammable.

[0019] Selon une deuxième réalisation, les fibres peuvent, postérieurement à leur fabrication, être traitées en surface avec un agent ignifugeant connu.

[0020] Les fibres ignifugées ainsi obtenues présentent donc, lorsqu'elles sont soumises à une flamme ou à une source importante de chaleur, la double propriété de ne pas propager la flamme et de retarder l'augmentation en température du fil. En effet, du fait de leur caractère cristallin, elles présentent un pic de fusion qui permet d'absorber une partie de l'énergie thermique lors de leur fusion. Pour obtenir un fil composite présentant des propriétés ignifuges satisfaisantes, la quantité de fibres ignifuges utilisée est supérieure à 40% par rapport au poids total du fil.

[0021] Le problème qui se pose avec de telles fibres ignifugées est celui de leur stabilité thermique. En effet, l'absorption d'énergie thermique est obtenue grâce à la fusion partielle des fibres, ce qui entraîne une déformation de celles-ci.

[0022] Pour pallier cet inconvénient, les fibres ignifugées sont associées à un deuxième type de fibres qui sont hydrophiles et formées d'un matériau non fusible.

[0023] Ainsi, le deuxième type de fibres permet tout d'abord d'absorber une partie de l'énergie de fusion des fibres ignifugées. En effet, du fait de leur caractère hydrophile, les fibres de deuxième type sont susceptibles d'absorber de l'énergie par vaporisation de l'eau emmagasinée.

[0024] En outre, une amélioration de la stabilité thermique de la combinaison des deux premiers types de fibres est obtenue grâce au caractère non fusible des fibres hydrophiles. Ainsi, le retrait thermique du fil est diminué de sorte que le vêtement présente une capacité plus importante à conserver sa structure tridimensionnelle lorsqu'il est exposé à une flamme.

[0025] En outre, les fibres hydrophiles permettent d'obtenir un confort d'utilisation, notamment au niveau du toucher et de l'absorption de la transpiration, qui est intéressant.

[0026] La demanderesse a fait des essais et a constaté que ces propriétés étaient avantageusement obtenues pour une quantité de fibres hydrophiles comprise entre 10% et 45% par rapport au poids de fibres ignifugées. En effet, en dessous de ce pourcentage, la contribution des fibres hydrophiles est insuffisante dans le cadre de l'application considérée, et au-dessous de ce pourcentage, il n'y a plus assez de fibres ignifugées pour assurer efficacement les fonctions anti-combustion et absorption d'énergie thermique mentionnées ci-dessus.

[0027] Les fibres hydrophiles peuvent être réalisées à base d'un matériau cellulosique naturel ou artificiel tel que le coton, la viscose, la rayonne ou à base de laine.

[0028] En variante, et pour améliorer le caractère anti-feu du fil, les fibres hydrophiles peuvent être traitées de sorte à être au moins partiellement ignifugées.

[0029] Le fil comprend en outre un troisième type de

fibres qui sont thermostables et sont réalisées à partir d'un matériau ininflammable. Par thermostable, on entend des fibres qui conservent leurs propriétés physiques dans des températures où les autres fibres les ont perdues.

[0030] Le troisième type de fibres a notamment pour fonction de renforcer, outre les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques du fil. En particulier, l'utilisation de ces fibres permet d'obtenir une résistance à l'abrasion, une ténacité et une stabilité, notamment lors de l'utilisation ou des différents lavages, qui est compatible avec la réalisation de vêtements de protection. En outre, les fibres thermostables permettent de limiter la formation de trous dans le tissu lorsque celui-ci est soumis à une flamme, et donc d'améliorer la protection anti-feu conférée par le vêtement. Enfin, les fibres thermostables ont également un effet avantageux sur la limitation du retrait thermique du fil.

[0031] La demanderesse a fait des essais et a constaté que la contribution des fibres thermostables était intéressante dès qu'elles étaient présentes en une quantité égale à 4% par rapport au poids total du fil. Ce faible pourcentage est particulièrement intéressant du fait d'une part du coût important de ces fibres thermostables et d'autre part de l'impossibilité de les imprimer ou de les teindre avec des techniques simples, notamment avec les techniques classiquement utilisées pour les deux premiers types de fibres. Cette contrainte est particulièrement importante dans le domaine militaire du fait que la qualité des couleurs imprimées ou teintées influe directement sur la qualité du camouflage conféré par le vêtement. Et, le faible pourcentage minimum de fibres thermostables nécessaire dans le fil suivant l'invention permet en outre d'utiliser des fibres thermostables dans lesquelles est intégrée une couleur spécifique qui est agencée pour se fondre dans les couleurs appliquées ultérieurement sur le tissu, et ce sans altérer notablement la qualité du camouflage obtenu.

[0032] Dans le cas où l'on souhaite un fil composite à haute résistance mécanique, il est également possible d'intégrer jusqu'à 50% de fibres thermostables par rapport au poids total du fil.

[0033] Les fibres thermostables peuvent être réalisées à base d'un matériau polymérique choisi dans le groupe comprenant les para aramides, les méta aramides, les polybenzimidazole-imides, les polybenzoxazoles, les polyacrylates, les polyphénols, les polyamide-imides, les poly-p-phenylènediamine-terephthalamides (PPTA ou M5).

[0034] Selon une première réalisation, les fibres formant le fil sont mélangées de façon intime par une technique de filature classique. Dans cette réalisation, le fil peut comprendre entre 4% et 20% de fibres thermostables pour optimiser le rapport entre les avantages techniques conférés par ces fibres par rapport à leur coût et à leur contrainte de coloration.

[0035] Dans un exemple particulier de fil selon cette première réalisation de l'invention, on peut citer un fil

formé de 72% en poids de fibres PVA FR commercial (c'est-à-dire de fibres formées à base d'alcool polyvinylique et d'une inclusion de polychlorure de vinyle), de 23% en poids de coton et de 5% en poids de fibres en para aramide, qui présente des caractéristiques anti-feu (en terme de LOI (Limit Oxygen Index) c'est-à-dire de concentration minimum d'oxygène nécessaire pour entraîner l'inflammation du fil au contact d'une flamme), de résistance mécanique et de capacité de coloration qui sont particulièrement intéressantes dans le cadre des applications considérées. En particulier, le fil présente une LOI définie selon la norme ISO 4589-2 qui est supérieure à 25%.

[0036] Selon une deuxième réalisation, le fil composite comprend un fil d'âme formé avec les fibres thermostables et, associé autour dudit fil d'âme, un enrobage formé du mélange intime des fibres ignifugées et des fibres hydrophiles. Ce type de fil est classiquement réalisé par une technique de type core-spun.

[0037] Cette réalisation correspond classiquement au cas où l'on souhaite un fil à haute ténacité, de sorte que la quantité de fibres thermostables peut être fixée entre 20% et 50% en poids du fil. En outre, dans cette réalisation les contraintes de coloration des fibres thermostables ne se posent pas du fait qu'elles sont disposées dans le fil d'âme.

[0038] L'invention propose donc une combinaison particulière de fibres qui permet de remplir de façon optimale notamment les contraintes tant anti-feu que mécaniques, et ce dans un coût compatible avec une production industrielle. En outre, le fil selon l'invention permet d'obtenir un textile de souplesse suffisante pour obtenir un toucher avantageux.

[0039] C'est pourquoi, les fils selon l'invention sont notamment destinés à la réalisation d'une couche textile tissée ou tricotée qui est utilisée dans un textile pour des vêtements de protection.

[0040] Comme expliqué précédemment, la couche textile peut être avantageusement teint ou imprimé avec un minimum de dichroïsme, notamment en une seule phase, c'est-à-dire en utilisant un seul procédé de coloration, par exemple de type fixé lavé.

[0041] En outre, le textile peut comprendre, associé sur la couche textile, une couche imper-respirante -c'est-à-dire imperméable à l'eau liquide et au vent mais perméable à la vapeur d'eau- ininflammable de sorte à conférer cette propriété au vêtement de protection confectionné.

[0042] La couche imper-respirante peut être réalisée sous la forme d'une membrane ou d'une enduction micro poreuse et/ou hydrophilique, par exemple en polyuréthane ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE), et être associée à la couche textile par enduction sérigraphie d'un réseau de points adhésifs.

Revendications

1. Fil composite anti-feu comprenant :

- des fibres ignifugées dans une quantité supérieure à 40% par rapport au poids total du fil, lesdites fibres étant formées à base d'un matériau polymérique cristallin ou semi-cristallin ;
- des fibres hydrophiles dans une quantité comprise entre 10% et 45 % par rapport au poids de fibres ignifugées, lesdites fibres hydrophiles étant formées d'un matériau non fusible ;
- des fibres thermostables dans une quantité comprise entre 4% et 50 % par rapport au poids total du fil, lesdites fibres thermostables étant formées d'un matériau ininflammable.

2. Fil selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau polymérique formant la base des fibres ignifugées est choisi dans le groupe comprenant les polyesters, les polypropylènes, les alcools polyvinyliques.

3. Fil selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les fibres ignifugées comprennent en outre un matériau polymérique ignifugeant.

4. Fil selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les fibres ignifugées sont traitées avec un agent ignifugeant.

5. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les fibres hydrophiles sont réalisées à base d'un matériau cellulosique naturel ou artificiel tel que le coton, la viscose, la rayonne ou à base de laine.

6. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les fibres hydrophiles sont traitées de sorte à être au moins partiellement ignifugées.

7. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les fibres thermostables sont réalisées à base d'un matériau polymérique choisi dans le groupe comprenant les para aramides, les méta aramides, les polybenzimidazole-imides, les polybenzoxazoles, les polyacrylates, les polyphénols, les polyamide-imides, les poly-p-phénylènediamine-terephthalamides.

8. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les fibres formant le fil sont mélangées de façon intime.

9. Fil selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend entre 4 et 20% en poids de fibres thermostables.

10. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** comprend un fil d'âme formé avec les fibres thermostables et, associé autour dudit fil d'âme, un enrobage formé du mélange intime des fibres ignifugées et des fibres hydrophiles. 5
11. Fil selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'il** comprend entre 20% et 50% en poids de fibres thermostables. 10
12. Textile destiné à la réalisation de vêtements de protection, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une couche textile tissée ou tricotée formée avec des fils selon l'une quelconque des revendications 1 à 11. 15
13. Textile selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche textile est teinte ou imprimée. 20
14. Textile selon la revendication 12 ou 13, **caractérisé en ce qu'il** comprend, associée à la couche textile, une couche imper-respirante ininflammable. 25

Patentansprüche

1. Feuerfester Verbundfaden, umfassend:
- flammwidrig imprägnierte Fasern in einer Menge von mehr als 40 % im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Fadens, wobei die genannten Fasern auf Basis eines kristallinen oder semikristallinen polymerischen Materials gebildet werden; 30
 - hydrophile Fasern in einer zwischen 10 % und 45 % inbegriffenen Menge im Verhältnis zum Gewicht der flammwidrig imprägnierten Fasern, wobei die genannten hydrophilen Fasern aus einem nicht schmelzbaren Material gebildet werden; 40
 - thermostabile Fasern in einer zwischen 4 % und 50 % inbegriffenen Menge im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Fadens, wobei die genannten thermostabilen Fasern aus einem unentflammbaren Material gebildet werden. 45
2. Faden gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basis der flammwidrig imprägnierten Fasern bildende polymerische Material aus der Polyester, Polypropylene, Polyvinylalkohole umfassenden Gruppe ausgewählt wird. 50
3. Faden gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flammwidrig imprägnierten Fasern darüber hinaus ein flammwidriges polymerisches 55

Material umfassen.

4. Faden gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flammwidrig imprägnierten Fasern mit einem flammwidrigen Mittel behandelt werden.
5. Faden gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophilen Fasern auf Basis eines zellulosischen natürlichen oder künstlichen Materials realisiert werden, wie zum Beispiel Baumwolle, Viskose, Reyon, oder auf Wollebasis.
6. Faden gemäß Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophilen Fasern derart behandelt werden, dass sie wenigstens teilweise flammwidrig imprägniert sind.
7. Faden gemäß Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermostabilen Fasern auf Basis eines aus der Para-Aramide, Meta-Aramide, Polybenzimidazol-Imide, Polybenzoxazole, Polyacrylate, Polyphenole, Polyamide-Imide, Poly-P-Phenylendiamin-Terephthalamide umfassenden Gruppe ausgewählten polymerischen Materials realisiert werden.
8. Faden gemäß Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die den Faden bildenden Fasern eng miteinander vermischt sind.
9. Faden gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zwischen 4 und 20 Gew.-% an thermostabilen Fasern umfasst.
10. Faden gemäß Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen mit den thermostabilen Fasern gebildeten Seelenfaden und eine aus der engen Vermischung der flammwidrig imprägnierten Fasern und der hydrophilen Fasern gebildete, um den genannten Seelenfaden angeordnete Umman- telung umfasst.
11. Faden gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-% an thermostabilen Fasern umfasst.
12. Zur Realisierung von Schutzkleidung bestimmtes Textil, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wenigstens eine mit den Fäden gemäß Anspruch 1 bis 11 gebildete gewebte oder gewirkte Textilschicht umfasst.
13. Textil gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilschicht eingefärbt oder bedruckt ist.
14. Textil gemäß Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine imprägnierte und at-

mende, unentflammbare, der Textilschicht zugeordnete Schicht umfasst.

Claims

1. A fire-retardant composite thread comprising:

- flame-retarded fibres in a quantity greater than 40% with respect to the total weight of thread, the said fibres being formed from a crystalline or semi-crystalline polymeric material;
- hydrophilic fibres in a quantity between 10% and 45% with respect to the weight of flame-retarded fibres, the said hydrophilic fibres being formed from a non-fusible material;
- thermostable fibres in a quantity of between 4% and 50% with respect to the total weight of thread, the said thermostable fibres being formed from a non-flammable material.

2. A thread according Claim 1, **characterised in that** the polymeric material forming the base of the flame-retarded fibres is chosen from the group comprising polyesters, polypropylenes and polyvinyl alcohols.

3. A thread according to Claim 2, **characterised in that** the flame-retarded fibres also comprise a flame-retarding polymeric material.

4. A thread according to Claim 2, **characterised in that** the flame-retarded fibres are treated with a flame-retarding agent.

5. A thread according to any one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the hydrophilic fibres are produced from a natural or artificial cellulosic material such as cotton, viscose or rayon or based on wool.

6. A thread according to any one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the hydrophilic fibres are treated so as to be at least partially flame retarded.

7. A thread according to any one of Claims 1 to 6, **characterised in that** the thermostable fibres are produced from a polymeric material chosen from the group comprising para-aramids, meta-aramids, polybenzimidazole-imides, polybenzoxazoles, polyacrylates, polyphenols, polyamide-imides and poly-p-phenylenediamine-terephthalamides.

8. A thread according to any one of Claims 1 to 7, **characterised in that** the fibres forming the thread are intimately mixed.

9. A thread according to Claim 8, **characterised in that** it comprises between 4% and 20% by weight thermostable fibres.

10. A thread according to any one of Claims 1 to 7, **characterised in that** it comprises a core thread formed with the thermostable fibres and, associated around the said core thread, a covering formed from the intimate mixture of flame-retarded fibres and hydrophilic fibres.

11. A thread according to Claim 10, **characterised in that** it comprises between 20% and 50% by weight thermostable fibres.

12. A textile intended for producing protective clothing, **characterised in that** it comprises at least one woven or knitted textile layer formed with threads according to any one of Claims 1 to 11.

13. A textile according to Claim 12, **characterised in that** the textile layer is dyed or printed.

14. A textile according to Claim 12 or 13, **characterised in that** it comprises, associated with the textile layer, a non-flammable waterproof/breathable layer.