(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 725 731**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **94 12332**

(51) Int Cl⁶ : D 04 H 3/14, 3/16, D 01 F 6/16, 6/36//A 61 F 13/15

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 12.10.94.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 19.04.96 Bulletin 96/16.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *FIBERWEB SODOCA SARL SOCIETE A RESPONSABILITE LIMITEE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** EHRET PHILIPPE, GUIPOUX PHILIPPE et LAHTENKORVA KIMMO.

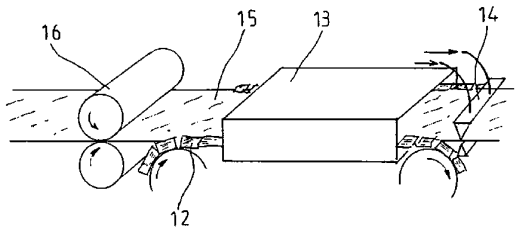
(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** CABINET POUPON.

(54) PROCEDE DE FABRICATION D'UN NON-TISSE A BASE D'ACIDE LACTIQUE ET NON-TISSE OBTENU.

(57) L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une nappe de non-tissé à partir de filaments de polymères fondus, du type comportant les étapes de filature du ou des polymères, de refroidissement, d'étirage, de dépose de fibres sur un tapis et de soudage desdites fibres par calandrage pour forme ladite nappe de non-tissé (15), caractérisé en ce qu'il comporte en outre un traitement (13,14) de fixation-ajustement du taux de cristallinité et de la tension interne des fibres composant la nappe de non-tissé.

L'invention porte également sur les non-tissés obtenus par le procédé et sur les installations de mise en oeuvre.



FR 2 725 731 - A1

2725731

L'invention porte sur un procédé de fabrication d'une nappe de non-tissé basé sur des polylactides.

Les non-tissés sont souvent fabriqués par un procédé de fabrication appelé "spund-bond" (SB) à partir de fibres de polymères non biodégradables car l'utilisation de composés biodégradables tels que les acides lactiques conduit à des non-tissés dont les qualités mécaniques et la stabilité sont actuellement mal maîtrisées.

De nos jours, partout dans le monde, les sites de décharge de déchets solides sont rapidement saturés. Ces déchets comprennent en grande partie des produits non-tissés provenant de couches (pour bébés et adultes), de produits pour l'hygiène féminine (serviettes périodiques, etc...), de vêtements de protection à usage unique, de produits non-tissés utilisés en agriculture et beaucoup d'autres produits.

a Ces dernières années, la tendance a été de privilégier une réduction du flux de déchets vers les décharges en optant pour le compostage. Cependant, tous les produits non-tissés mentionnés précédemment sont traditionnellement fabriqués à partir de polyoléfines, PE (polyéthylène), PP (polypropylène) et de leurs mélanges ou d'autres polymères qui ne permettent pas le compostage. La solution se trouve dans la réalisation de polymères biodégradables dont la dégradation est réalisée par les municipalités dans leurs systèmes de compostage de déchets solides.

Il existe plusieurs polymères biodégradables sur le marché, par exemple les copolymères à base de polyhydroxybutyrate/valerate (PHB/V), (Zeneca Bio Products : BIOPOL), les polycaprolactones (PCL), (Union Carbide : TONE, Interox Chemicals : CAPA), plusieurs polymères à base d'amidon ou de dérivés d'amidon, (Warner-Lambert : NOVON), des polymères à base d'acide polyglygolide (PGA), des polymères à base de polylactides (PLA), (Boehringer Ingelheim : RESOMER) et d'autres polyesters biodégradables.

En Europe la demande de brevet n° 93303009.9, 19.04.1993, dont l'inventeur est Showa Shenko K.K., a pour objet des polyesters aliphatiques biodégradables utilisés comme matière pour les couches jetables (également des parties non-tissées).

Le polyactide (dit PLA) ou ses dérivés (type L et D ou copolymères) est potentiellement l'un des polymères les plus dégradables,

parce qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques, qu'il est totalement dégradable, que les produits dégradables sont des matières naturelles, que la durée de la dégradation est modulable, que la matière première provient de sources renouvelables telles que le sucre de betterave ou le petit lait et qu'il peut être incinéré sans problème. Il peut être extrudé sous forme de film (demande de brevet européen n° 92304269.1, 12.05.1992, MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.) ou de produit volumineux et il peut être moulé par injection. L'adjonction de stabilisant à la chaleur permet de le rendre recyclable et finalement il peut être fondu et extrudé, et de ce fait il est adapté pour réaliser des non-tissés destinés à l'hygiène, ainsi qu'il est décrit dans les brevets français 9309649, 02.08.1993, et européen 944700186, FIBERWEB SODOCA et la demande de brevet japonais 134425 du 04.06.1993, MITSUI TOATSU CHEMICALS Inc.

Les propriétés des polymères dérivés de polylactides varient en fonction du type de polymère (type L ou D), de la quantité résiduelle de monomère (lactide) et, dans le cas de copolymères L/D, du ratio des unités L et D.

Le procédé le plus utilisé pour fabriquer des non-tissés est le procédé dit "spun-bond" en abrégé SB pour la suite du texte. Dans ce procédé, le polymère est fondu et extrudé au moyen d'une extrudeuse à vis simple ou double, puis acheminé vers la(les) pompe(s) de filature, qui sont habituellement des pompes à engrenage. Fréquemment, un filtre et un mélangeur statique sont placés avant les pompes.

A la sortie des pompes, le flux de polymère fondu est acheminé à travers le filtre jusqu'à la filière, qui comporte une série de petites filières (0 0.2 à 2.0 mm), normalement de l'ordre de plusieurs milliers. Le polymère est filé à travers la filière et acheminé jusqu'aux sections de refroidissement et d'étirage. Le refroidissement peut s'effectuer par pulsion d'air refroidi et l'étirage est réalisé par une succion d'air ou de l'air pulsé à travers la section d'étirage.

La section d'étirage peut comporter une fente large ou plusieurs fentes ou buses plus petites. Dans la section étirage, les fibres ont un diamètre décroissant et prennent une structure orientée. Le ratio d'étirage se situe généralement de 1.1 à 20 fois. Dans le procédé SB, le titre des fibres est de l'ordre de 0.5 à 20 dtex.

La section filature est suivie d'une section de dépose où les fibres sont déposées au hasard sur un tapis. Le tapis transporte les fibres jusqu'à la calandre. Le poids/m2 peut être ajusté en fonction de la vitesse du tapis.

La figure 1 représente schématiquement une installation de mise en oeuvre d'un procédé SB connu (par exemple S-Tex) comportant principalement : (1) une trémie, (2) une extrudeuse, (2') une vis, (3') une filière, (4) un tapis, (5) une calandre de soudage, (6) un moyen de guidage de la nappe et de réglage de tension d'enroulage, (7) un moyen d'enroulage, (9) une unité de refroidissement des fibres, (11) une buse d'étirage, (11') une aspiration étirage.

La filature dans le procédé SB génère des fibres en PLA à structure très orientée (étirage élevé, refroidissement rapide).

Cela veut dire que la phase amorphe est bien orientée et comporte une tension interne élevée, et que les fibres ont tendance à rétrécir en utilisant des températures supérieures à la Tg (température de transition du verre), (Ahamad Y.A. Khan et all. "Meltprocessing of poly(lactide) resin into monwowvens", TANDEC, University of Tennessee).

La cristallinité et l'état de la phase amorphe ont un effet considérable sur les propriétés de la nappe. Si la cristallinité est trop élevée, la nappe devient fragile et si la phase amorphe comporte une tension interne (taux d'orientation élevé) elle rétrécira à des températures élevées.

Les procédés de soudage traditionnels (par exemple calandrage entre un rouleau lisse et un rouleau gravé chauffé ayant un contrôle de pression externe, de sorte que la surface soudée est de 7 à 25 %) à des températures se situant entre 70°C et 100°C (selon le grade et le type de polymère) ne sont pas réalisables à cause du rétrécissement et, avec des températures plus basses, le soudage n'est pas optimal. De plus, si un soudage satisfaisant est réalisé avec une température basse, on constate des problèmes de stabilité du produit. Le rétrécissement de la nappe s'effectue en milieu très humide à une température en-dessous de 40°C.

Le PLA a tendance à coller à des températures comprises entre 70 et 100°C. Il est difficile d'enlever le PLA déposé sur les rouleaux de calandre lorsque ce collage est associé au rétrécissement simultané. Le calandrage à des températures élevées (> 100°C) augmente la cristallinité

considérablement (refroidissement très lent), ce qui entraîne un allongement moindre.

Le but principal de l'invention est de proposer un procédé pour la fabrication d'un non-tissé "spun-bond" (appelé SB) basé sur des polylactides, qui est biodégradable et qui présente des caractéristiques identiques à celles des non-tissés conventionnels à base de polyoléfines.

Plus particulièrement, le procédé selon l'invention est destiné à améliorer les propriétés mécaniques du non-tissé à base de polylactides et de le stabiliser pour éviter le rétrécissement causé par des températures élevées.

A cet effet, le procédé selon l'invention permet de fixer ou d'ajuster le taux de critallinité et la tension interne de la fibre composant la nappe de non-tissé à base de PLA.

Un procédé selon l'invention s'applique à la fabrication par "spun-bond" d'un non-tissé, exclusivement composé de polylactides c'est à dire que tous les filaments qui le composent sont réalisés entièrement en un polymère dérivé d'acide lactique, ou en un mélange de polymères dérivés d'acide lactique, ou en un copolymère dérivé d'acide lactique.

De façon préférentielle, le polymère dérive d'un acide lactique L ou D.

De façon préférentielle, le mélange de polymères est un mélange de polymères dérivé d'acide L et dérivé d'acide D.

De façon préférentielle, les filaments du non-tissé sont dérivés d'acides lactiques L et D (copolymères).

Plus particulièrement un procédé selon l'invention se caractérise en ce qu'il comporte un traitement de fixation-ajustement du taux de cristallinité et de la tension interne des fibres composant la nappe de non-tissé.

Selon une première variante, le traitement de fixation-ajustement consiste en une fixation biaxiale faisant suite au calandrage, puis en un chauffage à basse température suivi d'un refroidissement, ledit chauffage pouvant être réalisé par tout moyen approprié, par exemple dans un four ou par rayonnement infra-rouge.

Selon une deuxième variante, le traitement de fixation-ajustement consiste en un refroidissement rapide, suivant immédiatement un calandrage à température élevée.

On comprendra mieux l'invention à l'aide de la description qui suit faite en référence aux figures annexées suivantes :

- **figure 1** : schéma d'une installation de mise en oeuvre d'un procédé "spun-bond" ou SB de l'état de la technique,

- **figure 2** : schéma d'un ensemble de traitement de fixation-ajustement selon l'invention pouvant être associé à une installation de la figure 1,

- **figure 3** : schéma d'un autre ensemble de traitement de fixation-ajustement selon l'invention pouvant être associé à une installation de la figure 1.

L'originalité du procédé selon l'invention est qu'il comporte au moins un traitement pour la fixation ou l'ajustement du taux de cristallinité et de la tension interne de la fibre composant la nappe de non-tissé à base de PLA.

Cette étape de fixation-ajustement peut être réalisée des deux manières suivantes (qui ne sont pas limitatives) :

1) Après calandrage dans une calandre (16) et fixation en (12) à des températures basses (voir figure 2), la nappe soudée (15) (à tension biaxiale) est soumise à un contrôle de température dans des moyens de chauffage (13) puis refroidie dans des moyens de refroidissement (14).

Si le calandrage est effectué à des températures basses (70°C) et à une pression élevée et raisonnable, le soudage est satisfaisant mais le niveau des allongements et résistances est bas et la nappe a tendance à rétrécir par la suite lorsque soumise à des températures plus élevées.

Afin d'éliminer cette tendance et d'améliorer les propriétés mécaniques, la nappe est fixée biaxialement après calandrage et chauffée dans un four pendant 10 à 60 secondes à une température variant de 80°C à 150°C, ou chauffée pendant quelques secondes (0.5 à 10 s) par un générateur d'IR à une température variant de 80°C à 150°C. Ces traitements peuvent être effectués en ligne continue ou en post-traitement.

Le contrôle de température selon l'une ou l'autre des variantes de chauffage (3) a pour effet de relacher la tension intérieure et d'augmenter le taux de cristallinité. On constate de ce fait un

allongement et une résistance plus élevés et la nappe ne rétrécit plus.

Le temps de chauffage et la température doivent être choisis avec précision, pour éviter la fragilisation de la nappe par suite d'une température trop élevée.

2) Une nappe (17) est soudée à une température de calandrage élevée dans une calandre (18) et immédiatement refroidie rapidement par des moyens de refoidissement (19).

Des bonnes propriétés mécaniques, l'absence de collage sur la calandre et une nappe ayant des propriétés stables à des températures élevées peuvent être obtenues en utilisant des températures de calandrage très élevées (de 100 à 150°C) et en refroidissant la nappe immédiatement après calandrage en soufflant de l'air. Ce traitement permet d'obtenir un soudage très satisfaisant et un taux de cristallinité qui n'est pas trop élevé. La nappe présente un allongement et une résistance satisfaisante et, est stable à des températures élevées. La température idéale dépend du poids/m2 du non-tissé, du type de polymère, de la vitesse de la ligne et de propriétés requises.

Selon cette méthode on obtient des allongements 10 fois plus élevés ainsi qu'une résistance deux fois plus élevée que les valeurs habituelles.

L'invention sera illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent :

Les nappes de non-tissé utilisées dans ces exemples sont fabriquées dans les conditions suivantes :

Procédé	: S-Tex
Matière première	: PLLA
	Poids moyen moléculaire : 130 000 - 140 000
	Polydispersité : 1.9
	Point de fusion : 160 - 165°C
Température d'extrusion	: 190° C - 210°C
Filature	
air refroidi	: 0.3 - 1.0 m/s, 10-20°C
étirage	: 30 - 90 mm/Ce
Vitesse tapis	: 15 - 30 m/s
Température calandre	: 50 - 70°C (la plus élevée possible sans rétrécissement de la nappe

EXEMPLE 1

Nappe de non-tissé

Valeurs de départ

Poids/m2	: 25 g/m2
Denier	: 2.5 dtex
Résistance MD	: 20 N/5 cm
Allongement MD	: 5 %

Traitement thermique

Méthode	: Biaxialité fixée et four chauffé
Température	: 100°C
Durée	: 2 min

Amélioration des propriétés (%)

Résistance MD	: 100 %
Elongation MD	: 1000 % (10 fois)

Rétrécissement à 100°C sans fixation : néant

EXEMPLE 2

Nappe de non-tissé

Valeurs de départ

Poids/m2	: 65 g/m2
Denier	: 2.5 dtex
Résistance MD	: 80 N/5 cm
Allongement MD	: 26 %

Traitement thermique

Méthode	: Biaxialité fixée et four chauffé
Température	: 100°C
Durée	: 2 min

Amélioration des propriétés (%)

Résistance MD	: 20 %
Elongation MD	: 400 %

Rétrécissement à 100°C sans fixation : néant

EXEMPLE 3

Nappe de non-tissé

Valeurs de départ

Poids/m2	: 26 g/m2

Denier : 1.8 dtex

Résistance MD : 27 N/5 cm

Allongement MD : 10 %

Traitement thermique

Méthode : Biaxialité fixée et chauffée sur ligne S-Tex avec radiateur IR

Température : environ 120°C (puissance maximum 9 KW)

Durée : 2 s

Amélioration des propriétés (%)

Résistance MD : 40 %

Elongation MD : 400 % (4 fois)

Rétrécissement à 100°C sans fixation : 4 - 6 %

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, les mêmes paramètres de process sont utilisés, excepté la température de calandrage qui plus élevée, de 120 à 150°C et un refroidissement immédiat après calandrage, ce qui a réduit la température de la nappe à 20 - 60°C. Un refroidissement efficace après calandrage évite le rétrécissement de la nappe.

Nappe de non-tissé

Valeurs de départ

Poids/m2 : 60 g/m2

Denier : 2.5 dtex

Résistance MD : 65 N/5 cm

Allongement MD : 30 %

Traitement thermique

Méthode : calandrage à chaud et refroidissement immédiat par soufflage d'air à une température de 15-30°

Température : 120-150°C

Amélioration des propriétés (%) (si le calandrage est réalisé aux températures mentionnées dans les exemples 1 à 3).

Résistance MD : 40 %

Allongement MD : 50 %

Rétrécissement à 100°C sans fixation : 5 -10 %

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on réalise une installation pour la fabrication d'une nappe de non-tissé à partir de polymères du type comportant des moyens de filature du ou des polymères, de refroidissement, d'étirage, de dépose de fibres sur un tapis, de soudage desdites fibres par calandrage pour former une nappe (15, 17), caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des moyens de traitement de fixation-ajustement du taux de cristallinité et de la tension interne de fibres composant la nappe (15, 17).

Plus particulièrement, les moyens de traitement de fixation-ajustement consistent en des moyens de fixation biaxiale (15) et en des moyens de chauffage (13) pris dans le groupe (four-rayonnement infra-rouge) ou consistent en des moyens de refroidissement (19) rapides disposés juste après des moyens de calandrage (18) chauffés à température élevée.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'une nappe de non-tissé à partir de filaments de polymères fondus, du type comportant les étapes de filature du ou des polymères, de refroidissement, d'étirage, de dépose de fibres sur un tapis et de soudage desdites fibres par calandrage pour former la nappe (15, 17), caractérisé en ce qu'il comporte en outre un traitement de fixation-ajustement du taux de cristallinité et de la tension interne des fibres composant la nappe de non-tissé.

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le traitement de fixation-ajustement consiste en une fixation biaxiale faisant suite au calandrage, puis en un chauffage à basse température suivi d'un refroidissement.

3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le chauffage est un chauffage au four pendant 10 à 60 s à une température variant de 80°C à 150°C.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le chauffage est un chauffage de quelques secondes par rayons infra-rouges à une température variant de 80°C à 150°C.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de fixation-ajustement consiste en un refroidissement rapide, suivant immédiatement un calandrage à température élevée.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le calandrage est réalisé à une température de 100° à 150°C.

7. Non-tissé formé de fibres de polymères, caractérisé en ce qu'il est obtenu par l'une des revendications 1 à 6.

8. Non-tissé selon la revendication précédente, carcatérisé en ce que toutes les fibres sont des fibres de polymères, ou copolymères, ou mélanges de polymères tous dérivés de l'acide lactique.

9. Non-tissé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère est un dérivé d'acide lactique L ou D.

10. Non-tissé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange de polymères est un mélange de polymères dérivés d'acide lactique L et d'acide lactique D.

11. Non-tissé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les fibres sont des copolymères dérivés d'acides lactiques L et D.

12. Installation pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 6, pour la fabrication d'une nappe de non-tissé à partir de polymères du type comportant des moyens de filature du ou des polymères, de refroidissement, d'étirage, de dépose de fibres sur un tapis, de soudage desdites fibres par calandrage pour former une nappe (15, 17), caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des moyens de traitement de fixation-ajustement du taux de cristallinité et de la tension interne de fibres composant la nappe (15, 17).

13. Installation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les moyens de traitement de fixation-ajustement consistent en des moyens de fixation biaxiale (15) et en des moyens de chauffage (13) pris dans le groupe (four-rayonnement infra-rouge).

14. Installation selon la revendication 12, caractérisée en ce que les moyens de traitement de fixation-ajustement consistent en des moyens de refroidissement (19) rapides disposés juste après des moyens de calandrage (18) chauffés à température élevée.

FIG. 1

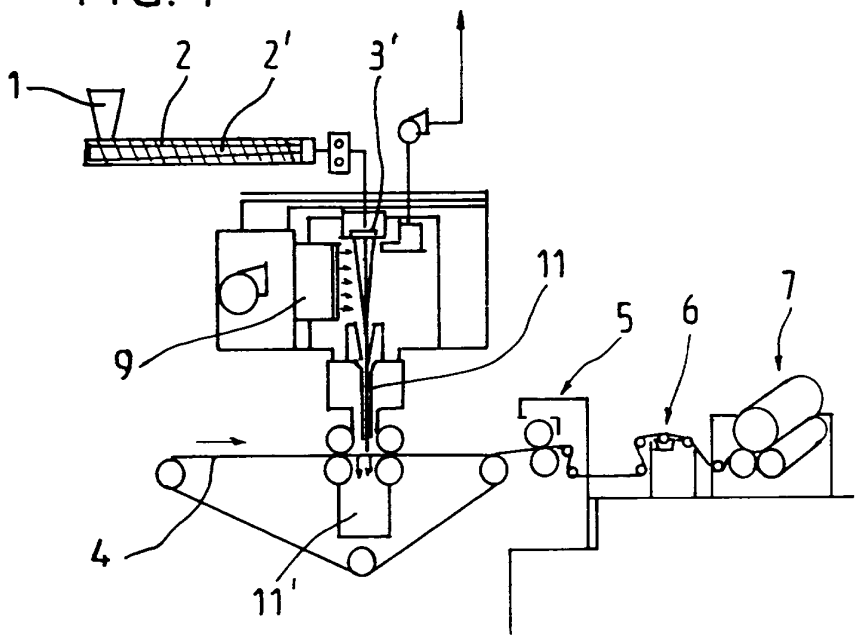


FIG. 2

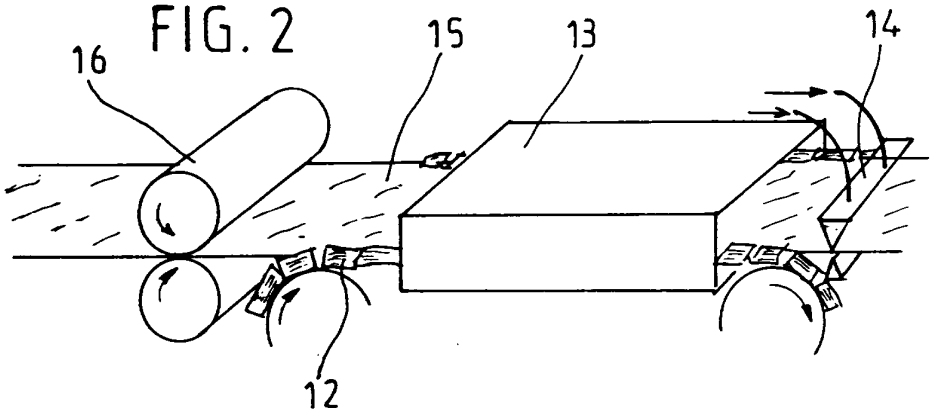
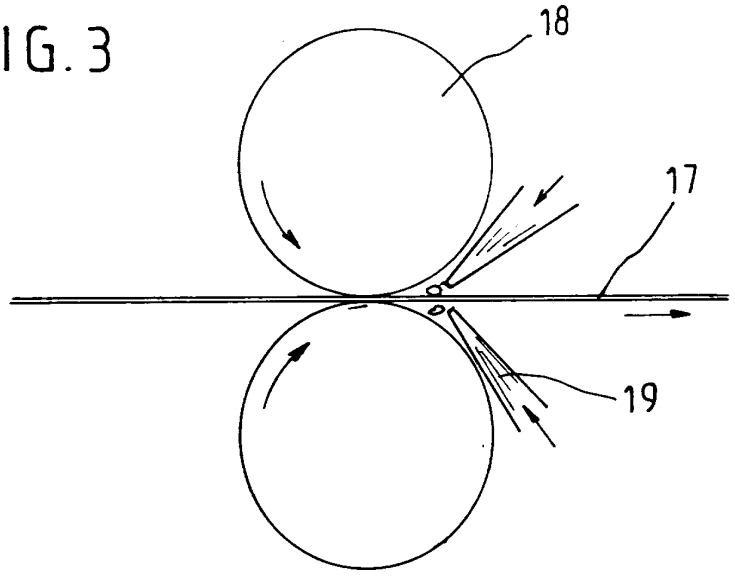


FIG. 3



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2725731
N° d'enregistrement national

FA 506717
FR 9412332

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 597 427 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 18 Mai 1994 * page 3, ligne 10 - page 7, ligne 48 *	1-5,9
A	EP-A-0 530 987 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 10 Mars 1993 * page 2, colonne 2, ligne 44 - page 3, colonne 4, ligne 35 *	1-5
A	FR-A-2 083 552 (METALLGESCAFT) 17 Décembre 1971 * le document en entier *	1

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)

D04H

Date d'achèvement de la recherche: 20 Juillet 1995

Examinateur: V Beurden-Hopkins, S

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)