



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006532A3

NUMERO DE DEPOT : 09100306

Classif. Internat. : C08G D01F

Date de délivrance le : 11 Octobre 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Avril 1991 à 14H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : RHONE-POULENC FIBRES
rue Servient 129, F-69003 LYON(FRANCE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR L'OBTENTION DE POLYTEREPHTALATE D'ETHYLENE MODIFIE
FIBRES EXEMPTES DE BOULOCHAGE ISSUES DU POLYMERE AINSI MODIFIE.

INVENTEUR(S) : Jehl Denis, Allée Clos de Mairesse 6, F-02430 Gauchy (FR); Millaud Bernard, rue Albert Schweitzer 9, F-62217 Beaurains (FR); Staron Jean, rue Oriol 13, F-42400 Chamond (FR)

PRIORITE(S) 05.04.90 FR FRA 9004621

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 11 Octobre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

PROCEDE POUR L'OBTENTION DE POLYTEREPHTALATE D'ETHYLENE MODIFIE
FIBRES EXEMPTES DE BOULOCHAGE ISSUES DU POLYMERE AINSI MODIFIE

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de
05 polyéthylène téréphtalate contenant des groupes -SiO- par estérification
directe d'acide téréphtalique (AT) et d'éthylène glycol (EG) ainsi que le
polyéthylène téréphtalate ainsi obtenu.

Elle concerne également les fibres exemptes de boulochage de
10 caractéristiques améliorées issues de ce polymère et leur procédé
d'obtention.

Les fibres à base de polyéthylène téréphtalate (PET) sont très connues
pour leurs propriétés et leur facilité d'entretien et d'usage.
15 Toutefois leur utilisation pour l'obtention d'articles textiles est
limitée par le phénomène de "boulochage". Par "bouloches" ou "boulochage"
on entend la formation de petits nodules à la surface des articles
textiles réalisés. Ceci résulte du fait que les extrémités des fibres
faisant saillie de la surface ou des extrémités libres des fibres font
20 des pelotes, et, à cause de la bonne solidité des fibres, ne tombent pas
mais restent en surface par adhérence. Une élimination mécanique des
nodules, comme le brossage et le rasage est très fastidieux et onéreux et
n'a en outre qu'un faible résultat parce qu'il se forme constamment de
nouvelles "bouloches".
25 De nombreuses tentatives ont été faites pour pallier cet inconvénient.

Un des moyens le plus répandu pour l'obtention de fibres discontinues
exemptes de boulochage est constitué par la fragilisation des fibres.
Celle-ci peut se faire par exemple par la création d'irrégularités
30 microscopiques dans la fibre mais la manière la plus utilisée est
certainement la diminution de la longueur bout à bout des chaînes
macromoléculaires. Toutefois cela conduit à une diminution de la
viscosité fondue du polymère ce qui a pour conséquence des problèmes de
filage que l'on a essayé de solutionner de différentes manières. La
35 fragilisation des fibres provoque également une dégradation de la

travaillabilité des fibres obtenues ou cours des opérations de filature et tissage.

Une des manières les plus connues et les plus utilisées consiste selon le brevet français n° 1 603 030 de la Société RHODIACETA à introduire dans
 05 les chaînes macromoléculaires des produits tri- ou tétra- fonctionnels, permettant, tout en maintenant une viscosité à l'état fondu importante, de diminuer la longueur bout à bout des chaînes moléculaires. Cette diminution croît avec le taux d'agent de branchement et leur fonction-
 10 nalité. Cette solution donne en général un caractère antiboulochage correct, qui est maintenu après la teinture des articles. Toutefois pour la travaillabilité avec les fibres de coton, les fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) modifié par des agents de branchements possèdent un allongement trop fort et des ténacités trop faibles pour l'utilisation en tissage des filés de fibres.

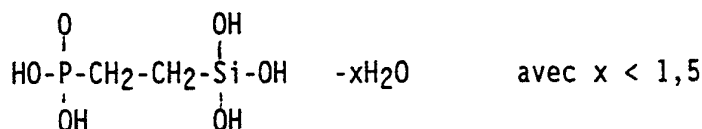
15

Une autre voie également déjà utilisée a consisté à introduire dans la chaîne macromoléculaires des liaisons chimiques fragiles qui se dégradent par traitement ultérieur, en présence d'eau ou de vapeur.

20 Le brevet français n° 2 290 511 propose, par exemple, d'introduire avant la transestérification 0,01 à 2 % en poids de diphénylsilanediol par rapport au téréphtalate de diméthyle (DMT). Mais les allongements à la rupture sont trop élevés pour permettre la travaillabilité avec les fibres de coton et les ténacités trop faibles pour le passage en tissage
 25 de filés de fibres.

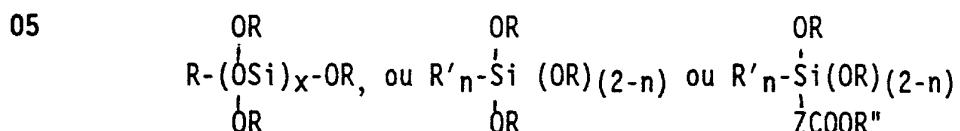
Le brevet français n° 1 589 057 propose d'introduire à la polycondensation un composé de formule :

30



susceptible d'améliorer le boulochage des fibres et le brevet américain
 35 n°3335 211 décrit l'obtention de fibres présentant un boulochage amélioré

à partir d'un PET anhydre de viscosité fondue (VF) 1000-6000 poises (mesurée à 275°C) contenant 0,1-0,75 atome gramme de Si pour 100 moles de glycol par introduction à la polycondensation d'un composé de formule :



où R, R', R'' sont des radicaux carbonés ou oxyhydrocarbonés contenant 1
10 à 6 atomes de carbone, Z un groupe hydrocarboné divalent saturé contenant 1 à 6 atomes de carbone, x = 1-20, n = 0-2.

Mais après traitement humide, de telles fibres possèdent des allongements trop forts pour permettre la travaillabilité en mélange avec des fibres
15 de coton, et/ou des ténacités trop faibles au niveau des filés de fibres pour l'utilisation de tels filés en tissage.

Il a maintenant été trouvé des fibres de polyéthylène téréphtalate modifié possédant à la fois un allongement faible proche de celui du
20 coton permettant la travaillabilité des fibres seules ou en mélange avec des fibres de coton, une ténacité élevée permettant l'obtention de filés de fibres convenant pour l'opération de tissage et présentant de bonnes propriétés antiboulochages, préparées à partir d'un polytéréphtalate d'éthylène (PET) modifié, issu directement d'acide téréphtalique (AT) et
25 d'éthylène glycol (EG).

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé continu d'esterification directe entre l'AT et l'EG puis polycondensation de manière connue pour l'obtention de PET modifié par l'introduction en
30 continu de silicate de méthoxyéthyle ou silicate de propyle, à raison de 300 à 700 ppm en poids de silicium au moment où le prépolymère possède une masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M_w}$ comprise entre 9000 et 16000, un indice de polydispersité $I = \overline{M_w}/\overline{M_n}$ compris entre 1,5 et 2 et où il se trouve à une température comprise entre 260 et 290°C, sous une pression
35 comprise entre 1,5 et 2,5 bars, le temps de réaction silicate/prépolymère étant d'au moins 5 min, de préférence au moins 7 min.

La présente invention concerne également un PET modifié par des groupes -SiO- liés chimiquement aux chaînes macromoléculaires, présents à raison de 300-700 ppm en poids de silicium, exempt de résidus catalytiques
05 d'interéchange d'esters, des fibres exemptes de boulochage utilisables en mélange avec des fibres de coton pour le tissage, possédant en outre un allongement à la rupture $\leq 25\%$, de préférence $\leq 20\%$, une ténacité à la rupture ≥ 40 cN/tex, de préférence ≥ 45 cN/tex, un retrait à l'eau bouillante compris entre 1,5 et 6% et un indice de flex-abrasion (IFA)
10 après teinture ≤ 6500 .

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de fibres PET exemptes de boulochage modifiées, de viscosité à l'état fondu comprise entre 600 et 1000 poises (mesurée à 290°C et à un gradient de
15 cisaillement inférieur à 100 s^{-1}), par filage à l'état fondu de manière connue, premier étirage en bain aqueux maintenu à température comprise entre 40 et 70°C à un taux compris entre 2,9 et 4,6X, un second étirage en présence de vapeur d'eau à une température comprise entre 100 et 110°C à un taux de 1,05-1,2 X, fixage à une température comprise entre 160 à
20 190°C, de préférence 170-180°C sous une tension telle que les filaments se rétractent à un taux de 0,95-1 X puis ensimage, séchage, frisage et coupe à une longueur de 3 - 5 cm.

Le PET modifié est issu de la réaction continue d'estérification directe
25 entre l'AT et l'EG en excès de manière connue, à température comprise entre 270 et 300°C et sous pression éventuellement en présence de catalyseur d'estérification directe tel que l'orthotitanate de triéthanolamine, puis polycondensation en continu en présence de catalyseurs connus tel que l'oxyde d'antimoine, sous vide, à température comprise
30 entre 270 et 300°C ; l'introduction de silicate de méthoxyéthyle ou de propyle est effectuée au moment où la masse moléculaire en poids du prépolymère est comprise entre 9000 et 16000, de préférence entre 11000 et 14000, l'indice de polydispersité M_w/M_n est compris entre 1,5 et 2, de préférence 1,7 à 1,9 et où la température du milieu réactionnel est
35 comprise entre 260 et 290°C, et la pression est comprise entre 1,5 et 2,5 bars.

La réaction d'estérification directe entre l'AT et l'EG est effectuée avec élimination d'eau tout au long des réactions d'estérification et de polycondensation et il est tout à fait surprenant que l'on puisse obtenir un PET contenant 300 à 700 ppm de silicium, de préférence 400 à 600 ppm, sous forme d'unités -SiO- fixées dans les chaînes macromoléculaires sans qu'il se produise le phénomène d'hydrolyse qu'il faut absolument éviter avant le filage comme cela ressort de l'USP 3 335 211, col. 3, lignes 50-70.

10 Toujours selon ce brevet il est clair que ce phénomène est facile à éviter lorsque le PET est obtenu par transestérification d'ester, c'est-à-dire à partir de téréphtalate de diméthyle (DMT) et d'EG puisque cette réaction est réalisée avec seulement dégagement de méthanol ; par contre il est tout à fait étonnant que le PET modifié puisse être obtenu sans être hydrolysé, par un procédé d'estérification directe et polycondensation, produisant de l'eau, procédé qui par ailleurs possède une meilleure cinétique, présente moins de risques de dégradation du polymère et est, de ce fait, un procédé bien préférable car plus industriel et économique.

20

Par ailleurs, il est essentiel que l'addition de silicate de méthoxy-éthyle ou de propyle soit effectuée alors que le polyester possède une masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 9000 et 16000, de préférence 11000 à 14000. Si l'addition est faite alors que la M_w est trop faible, l'eau présente lors de la polymérisation continue transforme le silicate en silice et alcool donc empêche la formation des groupes -SiO- dans les chaînes macromoléculaires et empêche la réaction de polycondensation en bloquant les bouts de chaîne acides car l'alcool dégagé est monofonctionnel. Au contraire si la M_w est trop forte, le silicate n'a pas le temps de réagir avec le polyester en formation, puisque l'on est en présence d'un procédé continu.

De même, si la température du milieu réactionnel est trop faible, la réaction ne se produit pas ; si la température est trop élevée on observe une dégradation du polymère.

De même, la proportion de silicate introduite est critique :

- en dessous de 300 ppm de silicium, l'effet antiboulochage des fibres terminées et ultérieurement des articles tissés ou tricotés est insuffisant,
- 05 - au dessus de 700 ppm de silicium la réaction continue d'esterification et polycondensation rétrograde et il n'est pas possible d'obtenir un PET filable.

Le PET modifié ainsi obtenu contient :

- 10 - des groupes -SiO- liés chimiquement au polymère en proportion de 300 à 700 ppm de silicium calculé par rapport au polyester, de préférence 400 à 600 ppm de Si,
- et est exempt de résidus catalytiques propres aux réactions d'interéchange d'esters téréphtaliques.

- 15 Il possède en outre une teneur en groupements terminaux COOH $\leq$ 20 g/t, de préférence $\leq$ 12 g/t et une viscosité à l'état fondu généralement comprise entre 600 et 1000 poises à 290°C, de préférence entre 700 et 900 poises mesurée avec un gradient de cisaillement $\leq$ 100 s⁻¹.

- Après la polycondensation, le polyester modifié de masse moléculaire
- 20 moyenne en poids comprise entre 25000 et 35000 est filé en continu à travers une filière de type fibre, comportant un grand nombre de trous (par exemple à 800-1500) dont le débit varie en fonction du titre souhaité. Les filaments repris à vitesse comprise généralement entre 800 et 1500 m/min sont ensuite étirés d'abord en bain aqueux maintenu à
 - 25 40-70°C, de préférence 50-60°C à un taux de 2,9-4,6 X, de préférence entre 3,5-4,5 X, puis de nouveau en présence de vapeur d'eau à 100-110°C, à un taux de 1,05-1,2 X, au moyen de tout dispositif connu, de manière à obtenir un taux global compris entre 3,5 et 4,8 X, de préférence entre 4-4,8 X. Les filaments sont ensuite fixés sous une tension telle qu'ils
 - 30 subissent une légère rétraction de 0,95 à 1 X, puis sont ensimés et séchés sur tapis à 100°C environ puis frisés et coupés à longueur de 3 - 5 cm.

Les fils ainsi obtenus possèdent :

- 35 - un allongement $\leq$ 25 %, de préférence $\leq$ 20 %

- 7 -

- un retrait compris entre 1,5 et 6 %, de préférence 4 à 6 %
- une ténacité à la rupture ≥ 40 cN/tex,
de préférence ≥ 45 cN/tex

et, après teinture :

- 05 - un indice de flex-abrasion (IFA) ≤ 6500 , de préférence ≤ 6000 .

L'IFA permet d'évaluer la propriété antiboulochage sur les fibres.

On entend par IFA la mesure de la résistance à la flex-abrasion qui
10 consiste à déterminer la résistance à la rupture de fibres maintenues
tendues sur un fil d'acier dont le diamètre est fonction du titre de la
fibre dans un angle de pliage de 110° et animées d'un mouvement de va et
vient en atmosphère conditionnée ($T=22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ - HR : $65\% \pm 2\%$) ;
l'indice de flex-abrasion, IFA, est égal au nombre de cycles avant
15 rupture. Les valeurs des IFA sont liées au titre au brin des fibres, et
sont d'autant plus élevées que le titre est faible.

Les fibres pour coton ont en général un titre ≤ 2 dtex/brin. Les fibres
obtenues ont un allongement se rapprochant de celui du coton permettant
20 ainsi une bonne travaillabilité avec les fibres de coton, une ténacité
élevée permettant le passage en tissage sans risques de casses des filés
de fibres et un boulochage suffisamment faible après teinture sur les
articles ainsi obtenus, les tissus en particulier. Elles permettent
d'éviter les traitements ultérieurs de finissage tels que flambage ou
25 broissage/rasage, lourds et coûteux industriellement, nécessairement
utilisés sur les tissus obtenus à partir de fibres conventionnelles. Les
fibres ainsi obtenues sont aisément transformables en filés de fibres par
les techniques classiques de filature à anneaux ou open-end, soit seules
soit en mélange avec des filés de coton selon un procédé simple et peu
30 onéreux industriellement.

Dans les exemples qui suivent, les caractéristiques mécaniques sont
déterminées par dynamométrie classique sur dynamomètre manuel ou
automatique, à gradient d'allongement constant sur une éprouvette de
fibres soumise à une traction longitudinale jusqu'à rupture ; le
35 dynamomètre étant relié à un calculateur, les valeurs numériques

suivantes sont fournies, qui correspondent à une moyenne de 30 mesures :

- titre initial en dtex
 - la force à la rupture
 - la ténacité A
 - 05 - l'allongement à la rupture
- $$\text{Ténacité A (cN/tex)} = \frac{\text{Force à la rupture (cN)}}{\text{Titre initial (Tex)}}$$

10 La mesure du retrait d'un fil consiste à déterminer la variation de longueur d'une éprouvette de fil sous prétension standard (50 mg/dtex) après un traitement thermique. Dans le cas de la détermination du retrait dans l'eau bouillante, le traitement thermique est le suivant :

- 15 min dans l'eau bouillante
- 10 min dans une étuve à 80°C
- 15 - 1 h en atmosphère conditionnée

Calcul du retrait :

$$\text{retrait \%} = \frac{\text{Longueur initiale} - \text{Longueur après traitement thermique}}{\text{Longueur initiale}} \times 100$$

20 Les tissus chaîne et trame préparés selon l'invention conservent de bonnes propriétés antiboulochages évaluées selon le test R.T.P.T et une bonne dynamométrie sur filés et sur tissus en ce qui concerne la ténacité rupture et l'allongement comparés aux filés et aux tissus connus du commerce.

25 Le test R.T.P.T s'applique aux tissus (ou tricots) à base de fibres selon la méthode décrite dans la norme AFNOR G 07-121. Il est réalisé de la manière suivante :

- trois éprouvettes circulaires de 100 cm² dont le pourtour est durci par un dépôt de colle à base de néoprène, sont soumises pendant un
- 30 temps donné à une agitation dans une chambre de R.T.P.T dont l'intérieur est tapissé d'une bande de néoprène. La cotation du boulochage des éprouvettes est faite visuellement par comparaison à des standards photographiques (1 : très nombreuses bouloches → 5 : aucune bouloche).

Mesures dynamométriques sur filés :

Elles sont réalisées au moyen d'un dynamomètre automatique de marque commerciale USTER à partir d'éprouvettes de 50 cm sous prétension de 400 g. On règle le dynamomètre par avance sur un temps de rupture de 20
05 secondes. L'appareil donne 1 mesure d'allongement à la rupture.

$$RKM = \frac{\text{charge de rupture (g)} \times \text{numéro métrique moyen}}{1000}$$

Résistance totale = charge de rupture en g.

Les valeurs correspondent à des moyennes sur 120 mesures.

10

Mesures dynamométriques sur tissus :

Les tests sont effectués dans les sens chaîne et trame.

Une éprouvette de tissu effilochée, de 5 cm de largeur, est soumise à une traction longitudinale jusqu'à sa rupture.

15 La force en daN et l'allongement en % au point de rupture sont relevés.

Mesure du nombre de groupements terminaux :

La mesure du nombre de groupements terminaux du PET modifié selon l'invention est effectuée de la manière suivante :

20 - on dissout exactement environ 3 g de polymère en grains à 90°C dans 50 ml d'orthocresol, et on effectue un dosage acidimétrique par de la soude aqueuse 0,02 N.

EXEMPLE 1

25 -----

On prépare en continu un PET modifié par estérification directe et polycondensation d'AT et EG avec un rapport molaire AT/EG = 1,15 dans les conditions suivantes :

30 1) empâtage de l'AT avec l'éthylène glycol dans un premier réacteur agité en présence d'orthotitanate de triéthanolamine connu dans le commerce sous la marque Natol S à raison de 4 ppm de Ti,

2) puis dans un deuxième réacteur le mélange empâté est chauffé à 275°C sous pression de 6,6 bars avec élimination d'eau,

35 3) puis on chauffe le prépolymère à 278°C sous 1 bar dans un troisième réacteur,

- 4) puis le produit passe dans un quatrième réacteur en présence d'une solution glycolique d'oxyde de Sb à raison de 17,4 l/heure (200 ppm Sb) et 5,9 kg/heure de TiO_2 en suspension dans 19 l/heure de EG où le produit est chauffé à 282°C sous pression de 35 torrs,
- 05 5) puis à la sortie du quatrième réacteur, on introduit du silicate de méthoxyéthyle en continu à raison de 8,3 l/heure (soit 500 ppm de Si), alors que le PET a une masse moléculaire en poids de 11570, un indice de polydispersité de 1,51 et que la pression est de 2 bars environ et la température de 280°C,
- 10 6) puis le mélange est introduit dans un dernier réacteur agité, chauffé à 283°C sous pression de 2 torrs, pour terminer la polycondensation. Le temps de réaction entre le silicate et le prépolymère est de 6 minutes environ.
- 15 Le PET modifié, de viscosité à l'état fondu (1000 poises), maintenu à 280°C, est directement envoyé dans un métier de filature comportant 30 filières, de diamètre 156 mm, percées de 1226 trous de 0,28 mm de diamètre, à un débit de 790 g/min par filière. Les filaments sont refroidis par deux minisouffleurs situés de part et d'autre de la filière
- 20 et décalés l'un par rapport à l'autre ; l'air est envoyé transversalement par rapport au faisceau de fils à une température de 23°C. Les filaments sont alors assemblés pour former une mèche ; les 30 mèches sont ensimées individuellement puis rassemblées et passées sur 6 rouleaux régulant la vitesse, puis entre 2 rouleaux crénelés à une vitesse de 1100 m/min et
- 25 sont récupérées dans un pot de filature.

On assemble 40 mèches telles que obtenues ci-dessus et le câble est ensimé puis étiré une première fois dans un bain aqueux de longueur 4 m maintenu à 50°C environ à un taux d'étirage de 3,6 X puis une seconde

30 fois dans un tube de 8 m de long contenant de la vapeur d'eau à 110°C, à un taux de 1,14 X. Le taux global est de 4,10 X.

Le câble de filaments est ensuite fixé sous tension avec un taux de rétraction de 0,98 X, sur 12 rouleaux chauffés à 175°C à une vitesse de 200 m/min, ensimé, frisé dans une boîte friseuse puis séché à 100°C par

35 chauffage haute fréquence.

Le câble est coupé sous forme de fibres de longueur moyenne 35-45 mm.

Les caractéristiques des fibres obtenues sont les suivantes :

- 05
 - Titre dtex/brin 1,61
 - Ténacité en cN/tex 44,1
 - Allongement en % 24,8
 - Retrait en % 4,7
 - IFA : avant teinture 5700
 - après teinture 4800

10

La teinture est réalisée à une température de 130°C pendant 30 ^{mn} et sous pression.

- 15 A partir des fibres obtenues ci-dessus, on prépare des filés de fibres en mélange avec des fibres de coton cardées 50/50 de numéro métrique 50/1 (50 m dans 1 g) selon un procédé open-end avec une vitesse de rotor 65000 t/min.

Le filé de fibres obtenu, destiné au tissage, possède les caractéristiques suivantes :

- 20
 - Torsion tours/mètre 919 sens Z
 - Allongement rupture % 8,9
 - Numéro métrique (Nm) 48,9
 - Résistance totale à la rupture (g) .. 260

- 25 A partir des filés de fibres ci-dessus est réalisé un tissu dont la chaîne et la trame sont constituées toutes deux des filés de fibres 50/50 ci-dessus, sur métier à lances (marque du commerce SAURER 400) dans les conditions suivantes :

- 30
 - armure toile
 - chaîne encollée de manière habituelle
 - contexture du tissu : . chaîne 30 fils/cm
 - . trame 27 coups/cm
 - poids au m² : 118 g

35

Le tissu a été teint à 125°C pour le polyester et 80°C pour le coton après traitement thermique à 180°C.

Le tissu ainsi obtenu possède la dynamométrie suivante sur tissu :

05	Résistance		Allongement	
	Rupture (kg)		Rupture %	
	chaîne	trame	chaîne	trame
	46,5	41,4	14,2	20,1

10	Test de boulochage R.T.P.T sur tissu (norme AFNOR G-07-121)				
	5'	15'	30'	45'	55'
	4	3	3	3	4

Si l'on fait subir à un tissu un traitement de brossage/rasage utilisé habituellement pour améliorer les caractéristiques de boulochage des tissus, le test de R.T.P.T donne les résultats suivants :

5'	15'	30'	45'	55'
4	4	4	4	4

20

Un tel traitement de brossage/rasage industriellement onéreux devient superflu.

25 EXEMPLE 2 (comparatif)

On reproduit l'exemple 1 excepté le traitement de fixation vapeur qui est réalisé à 140°C sans tension.

Les caractéristiques des fils obtenus sont les suivants :

30

- Titre dtex/brin 1,80
- Ténacité en cN/tex 33,3
- Allongement en % 65
- Retrait en % 3,6

35

- IFA : avant teinture 5900
- après teinture 5050

Les fibres obtenues sont transformées en filés de fibres en mélange avec des fibres de coton cardées 50/50, de numéro métrique 48,9 selon le procédé open-end.

Les filés de fibres obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

05

- Nm 48,9
- Allongement à la rupture % 7,9
- Résistance totale (g) 225

10 Les filés de fibres présentent des caractéristiques faibles en particulier la résistance, dues aux caractéristiques trop faibles des fibres elles-mêmes.

Ils ont été transformés en tissus avec des performances médiocres sur tissus et un mauvais rendement rendant de tels fibres et filés

15 inintéressants industriellement.

Caractéristiques des tissus :

20	Résistance		Allongement	
	Rupture (kg)		Rupture %	
	chaîne	trame	chaîne	trame
	39,2	35,3	11,9	19,5

25 EXEMPLE 3 (comparatif)

On reproduit l'exemple 1 sans introduire de silicate et en opérant à des températures de polycondensation supérieures de l'ordre de 290°C.

Le PET a une viscosité à l'état fondu de 2000 poises environ.

30

Le procédé d'obtention des fils est identique excepté la vitesse de reprise : 1650 m/min, l'étirage en bain aqueux à un taux de 2,59 et la température de fixation thermique 185°C.

35

Caractéristiques des fils obtenus :

- Titre dtex/brin 1,57
- Ténacité en cN/tex 57,2
- 05 - Allongement en % 23
- Retrait en % 4,2
- IFA : avant et après teinture ... 35000

Les filés de fibres ont pu être obtenus sans problème selon le procédé décrit dans l'exemple 1, en mélange 50/50 avec des fibres de coton.

10

Caractéristiques des filés :

- Numéro métrique (Nm) 48,9
- Allongement à la rupture % 9,4
- 15 - Résistance totale (g) 303

Un tissu a également été obtenu comme indiqué dans l'exemple 1.

20	Résistance		Allongement	
	Rupture (kg)		Rupture %	
	chaîne	trame	chaîne	trame
	39,2	35,3	11,9	19,5

Test R.T.P.T sur tissu (norme AFNOR G-07-121)

25		5'	15'	30'	45'	55'
	sans brossage/rasage	3/4	2	1	1	1
	avec brossage/rasage	4	3	2	2	2

Les tests IFA sur fibres sont très mauvais et bien que des tissus de
 30 bonne résistance aient été obtenus, les tests de boulochage sur tissus
 même avec traitement de brossage/rasage restent tout à fait insuffisants.

35

EXEMPLE 4 (comparatif TMP)

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant le silicate de méthoxyéthyle par du triméthylolpropane (TMP) introduit entre le 3ème et le 4ème réacteur à
 05 raison de 0,6 mole % par rapport à l'acide téréphtalique (selon le FR 1 603 030).

Le PET obtenu, de même viscosité fondu que selon l'exemple 1, est obtenu de la manière indiquée dans l'exemple 1, à l'exception des paramètres
 10 suivants:

- débit filière 650 g/min
- étirage bain taux : 2,7 X température : 50°C
- étirage vapeur taux : 1,1 X température : 110°C
- fixation sous tension . taux total : 2,97 X température : 170°C

15 Le taux d'étirage est un taux limite : au-delà, il se produit une casse des brins.

Caractéristiques mécaniques :

- Titre dtex/brin 1,62
- 20 - Ténacité en cN/tex 33,5
- Allongement en % 32,8
- Retrait en % 3,6
- IFA avant et après teinture 5000

25 Les caractéristiques de ténacité et allongement, hors de l'invention, n'ont pas permis d'obtenir des filés de fibres, seules ou en mélange avec des fibres de coton, selon le procédé open-end, dans des conditions industrielles.

30 EXEMPLE 5

L'exemple 1 est reproduit en ce qui concerne l'obtention de polytéréphtalate d'éthylène en utilisant 600 ppm de Si sous forme de silicate de méthoxyéthyle introduit en continu à raison de 10,2 l/heure. Le filage et
 35 l'étirage sont réalisés comme dans l'exemple 1 à un taux de 3,33 dans un

bain aqueux maintenu à 65°C puis en présence de vapeur d'eau à un taux de 1,23, le taux global étant de 4,1 X. Le câble de filaments est ensuite fixé sous tension avec un taux de rétraction de 0,98 X, sur 12 rouleaux chauffés à 170 °C, ensimé, frisé est séché dans les conditions décrites
05 dans les conditions décrites dans l'exemple 1.

Le câble est coupé sous forme de fibres de longueur moyenne 35-45 mm. Les caractéristiques des fibres sont les suivantes :

- Titre dtex/brin 1,52
- 10 - Ténacité en cN/tex 40
- Allongement en % 19,8
- Retrait en % 4,2
- IFA avant teinture 5400
- IFA après teinture 4400

15

La teinture a été effectuée comme dans l'exemple 1.

A partir des fibres obtenues ci-dessus, on prépare des filés de fibres en mélange avec des fibres de coton cardées 50/50, selon un procédé
20 open-end, l'un avec une vitesse de rotor de 72000 t/min (5A), l'autre avec une vitesse de rotor de 92000 t/min (5B).

Les filés de fibres obtenus, destinés au tissage possèdent les caractéristiques suivantes :

	5A	5B
25		
- Numéro métrique	50,4	50,2
- Résistance g	260	236
- Allongement à la rupture %	7,8	6,4
- Torsion tours/m	919 Z	919 Z

30

A partir de filés de fibres ci-dessus deux tissus A et B sont réalisés dont la chaîne et la trame sont constituées des filés de fibres 50/50 ci-dessus.

Les tissus sont réalisés sur métier à lances (marque du commerce SAURER)
35 dans les conditions suivantes :

- armure toile
 - chaîne encollée de manière habituelle
 - contexture du tissu : . chaîne 30 fils/cm
 . trame 26 coups/cm
- 05 - poids au m² : 115 g

Le tissu a été teint à 125°C pour le polyester et 80°C pour le coton après traitement thermique à 180°C.

10 Test R.T.P.T sur tissu (norme AFNOR G-07-121)

	5'	15'	30'	45'	55'
A	4/5	3	3/4	4	4/5
B	4	3	4	4	5

15

Il est intéressant de constater que les filés de fibres selon l'invention supportent des vitesses importantes selon le procédé open-end, ce qui représente un intérêt industriel économique important. De plus, les tests de boulochage ci-dessus montrent que le traitement de broissage/rasage n'est pas nécessaire sur les tissus issus des fibres selon l'invention.

EXAMPLE 6

On prépare en continu un PET modifié par estérification directe et
25 polycondensation d'AT et EG avec un rapport molaire AT/EG = 1,15 dans les
conditions suivantes :

- 1) empâtage de l'AT avec l'éthylène glycol dans un premier réacteur agité en présence d'orthotitanate de triéthanolamine connu dans le commerce sous la marque Natol S à raison de 4 ppm de Ti,
- 2) puis dans un deuxième réacteur le mélange empâté est chauffé à 275°C sous pression de 6,6 bars avec élimination d'eau,
- 3) puis on chauffe le prépolymère à 278°C sous 1 bar dans un troisième réacteur,
- 4) puis le produit passe dans un quatrième réacteur en présence d'une solution glycolique d'oxyde de Sb à raison de 17,4 l/heure (200 ppm

Sb) et 5,9 kg/heure de TiO_2 en suspension dans 19 l/heure de EG où le produit est chauffé à $282^\circ C$ sous pression de 35 torrs,

5) puis à la sortie du quatrième réacteur, on introduit du silicate de propyle en continu à raison de 7,3 kg/heure (soit 545 ppm de Si), alors que le PET a une masse moléculaire en poids de 11570, un indice de polydispersité de 1,51 et que la pression est de 2 bars environ et la température de $280^\circ C$,

6) puis le mélange est introduit dans un dernier réacteur agité, chauffé à $283^\circ C$ sous pression de 2 torrs, pour terminer la polycondensation.

Le temps de réaction entre le silicate et le prépolymère est de 6 minutes environ.

Le PET modifié, de viscosité à l'état fondu 4850 poises, maintenu à $280^\circ C$, est directement envoyé dans un métier de filature comportant 30 filières, de diamètre 156 mm, percées de 1226 trous de 0,28 mm de diamètre, à un débit de 790 g/min par filière. Les filaments sont refroidis par deux minisouffleurs situés de part et d'autre de la filière et décalés l'un par rapport à l'autre ; l'air est envoyé transversalement par rapport au faisceau de fils à une température de $23^\circ C$. Les filaments sont alors assemblés pour former une mèche ; les 30 mèches sont ensimées individuellement puis rassemblées et passées sur 6 rouleaux régulant la vitesse, puis entre 2 rouleaux crénelés à une vitesse de 1100 m/min et sont récupérées dans un pot de filature.

25

On assemble 40 mèches telles que obtenues ci-dessus et le câble est ensimé puis étiré une première fois dans un bain aqueux de longueur 4 m maintenu à $50^\circ C$ environ à un taux d'étirage de 3,29 X puis une seconde fois dans un tube de 8 m de long contenant de la vapeur d'eau à $110^\circ C$, à un taux de 1,23 X. Le taux global est de 4,05 X.

30

Le câble de filaments est ensuite fixé sous tension avec un taux de rétraction de 0,98 X, sur 12 rouleaux chauffés à $175^\circ C$ à une vitesse de 200 m/min, ensimé, frisé dans une boîte friseuse puis séché à $100^\circ C$ par chauffage haute fréquence.

35 Le câble est coupé sous forme de fibres de longueur moyenne 35-45 mm.

Les caractéristiques des fibres obtenues sont les suivantes :

- Titre dtex/brin 1,56
- Ténacité en cN/tex 41
- Allongement en % 22
- 05 - Retrait en % 4,1
- IFA : avant teinture 7000
- après teinture 4800

La teinture est réalisée à une température de 130°C pendant 30 mn et sous
10 pression.

A partir des fibres obtenues ci-dessus, on prépare des filés de fibres en
mélange avec des fibres de coton cardées 50/50 de numéro métrique 50/1
(50 m dans 1 g) selon un procédé open-end avec une vitesse de rotor
15 65000 t/min.

Le filé de fibres obtenu, destiné au tissage, possède les
caractéristiques suivantes :

- Torsion tours/mètre 919 sens Z
- Allongement rupture % 8,5
- 20 - Numéro métrique (Nm) 49
- Résistance totale à la rupture (g) .. 245

A partir des filés de fibres ci-dessus est réalisé un tissu dont la
chaîne et la trame sont constituées toutes deux des filés de fibres 50/50
ci-dessus, sur métier à lances (marque du commerce SAURER 400) dans les
25 conditions suivantes :

- armure toile
- chaîne encollée de manière habituelle
- contexture du tissu : . chaîne 30 fils/cm
- . trame 27 coups/cm
- 30 - poids au m² : 118 g

Le tissu a été teint à 125°C pour le polyester et 80°C pour le coton
après traitement thermique à 180°C.

Le tissu ainsi obtenu possède la dynamométrie suivante sur tissu :

35	Résistance		Allongement	
	Rupture (kg)		Rupture %	
	chaîne trame		chaîne trame	
	45	40,9	14,2	20,1

Test de boulochage R.T.P.T sur tissu (norme AFNOR G-07-121)

5'	15'	30'	45'	55'
4	3	3	3	4

- 05 Si l'on fait subir à un tissu un traitement de brossage/rasage utilisé habituellement pour améliorer les caractéristiques de boulochage des tissus, le test de R.T.P.T donne les résultats suivants :

	5'	15'	30'	45'	55'
10	4	4	4	4	4

Un tel traitement de brossage/rasage industriellement onéreux devient superflu.

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

- 1) Procédé pour l'obtention continue d'un polytéréphtalate d'éthylène modifié par réaction d'estérification directe entre l'acide téréphtalique
05 et l'éthylène glycol puis polycondensation de manière connue, caractérisé par le fait que l'on introduit, en continu, du silicate de méthoxyéthyle ou de propyle à raison de 300 à 700 ppm de silicium à un moment où le prépolymère possède une masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 9000 et 16000 et un indice de polydispersité compris entre 1,5 et 2
10 et qu'il se trouve à une température comprise entre 260 et 290°C et sous une pression comprise entre 1,5 et 2,5 bars, le temps de réaction silicate/prépolymère étant d'au moins 5 min.
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le
15 silicate de méthoxyéthyle ou de propyle est introduit à raison de 400 à 600 ppm de silicium.
- 3) Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le silicate de méthoxyéthyle ou de propyle est introduit au moment où le
20 prépolymère possède une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 11000 et 14000.
- 4) Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le silicate de méthoxyéthyle ou de propyle est introduit au moment où le
25 prépolymère possède un indice de polydispersité compris entre 1,7 et 1,9.
- 5) Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le silicate est introduit à un moment où la température est comprise entre 275 et 285°C.
30
- 6) Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le silicate est introduit au moment où la pression est comprise entre 1,7 et 2,2 bars.

- 7) Polyéthylène téréphtalate modifié par des groupes -SiO- liés chimiquement aux chaînes macromoléculaires, caractérisé par le fait que :
- les enchainements -SiO- sont présents à raison de 300-700 ppm de silicium,
- 05 - il est issu d'une réaction continue d'estérification directe acide téréphtalique/éthylène glycol de manière connue en soi,
- il est exempt de résidus catalytiques d'interéchange d'esters.
- 8) Polyéthylène téréphtalate selon la revendication 7, caractérisé par le
- 10 fait que les enchainements -SiO- sont présents à raison de 400-600 ppm de silicium.
- 9) Polyéthylène téréphtalate selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la teneur en groupes carboxyliques terminaux est ≤ 20 g/tonne.
- 15
- 10) Polyéthylène téréphtalate selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la viscosité à l'état fondue mesurée à 290°C est comprise entre 600 et 1000 poises.
- 20 11) Polyéthylène téréphtalate selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la teneur en groupes carboxyliques terminaux est ≤ 12 g/tonne.
- 12) Fibres exemptes de boulochage utilisables en mélange avec des fibres
- 25 de coton pour les applications en tissage, à base de polytéréphtalate d'éthylène modifié par des groupes -SiO- liés chimiquement aux chaînes macromoléculaires à raison de 300 à 700 ppm de silicium et possédant :
- un allongement à la rupture $< 25 \%$
 - une ténacité ≥ 40 cN/tex
- 30 - un retrait à l'eau bouillante compris entre 1,5 et 6 %
- un indice de flex abrasion IFA après teinture à 130°C et sous pression ≤ 6500

13) Fibres selon la revendication 12 caractérisées par le fait que le PET modifié est obtenu par réaction continue d'estérification directe entre l'acide téréphtalique (AT) et l'éthylène glycol (EG) et modifié par l'introduction de silicate de méthoxyéthyle ou de propyle à raison de
05 300-700 ppm de silicium à un moment où le prépolymère possède une Mw comprise entre 9000 et 16000, un indice de polydispersité compris entre 1,5 et 2, et qu'il se trouve à une température comprise entre 260 et 290 °C et sous une pression comprise entre 1,5 et 2,5 bars, le temps de réaction silicate/prépolymère étant d'au moins 5 min.

10

14) Fibres selon la revendication 12 caractérisées par le fait que l'allongement à la rupture est ≤ 20 %.

15) Fibres selon la revendication 12 caractérisées par le fait que la
15 ténacité est ≥ 45 cN/tex.

16) Fibres selon la revendication 12 caractérisées par le fait que le retrait est compris entre 4 et 6 %.

20 17) Fibres selon la revendication 12 caractérisées par le fait que l'IFA est ≤ 6000 .

18) Fibres selon la revendication 12 caractérisées par le fait qu'elles ont un titre au brin ≤ 2 dtex au brin.

25

19) Procédé pour l'obtention de fibres exemptes de boulochage à base de polytéréphtalate d'éthylène (PET) modifiées pour l'utilisation en tissage en mélange avec des fibres de coton, caractérisé par le fait que :

- un polytéréphtalate d'éthylène modifié par des groupes -SiO- à
30 raison de 300-700 ppm de silicium, de viscosité à l'état fondu à 290°C comprise entre 600 et 1000 poises est filé à l'état fondu puis ensimé, les fibres étant :

- étirées une première fois dans un bain aqueux maintenu à une température comprise entre 40 et 70°C, à un taux compris entre 2,9 et
35 4,6 X,

- étirées une seconde fois en présence de vapeur d'eau à une température comprise entre 100 et 110°C à un taux compris entre 1,05 et 1,2 X,

- fixées à une température comprise entre 170 et 200°C sous une
05 tension telle que les filaments se rétractent à un taux de 0,95-1,

- ensimées, séchées, frisées et coupées à une longueur de 3 à 5 cm de manière connue.

10

15

20

25

30

35



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4152
BE 9100306

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)
D,A	US-A-3 335 211 (E. J. MEAD ET AL) * revendications 1-3 * ---	1	C08G63/695 D01F6/84
A	US-A-3 917 648 (G. D. MCLEOD) * colonne 6, ligne 44 - colonne 7, ligne 3; revendication 1 * ---	1	
A	EP-A-0 294 912 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO) * revendications 1-8 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08G D01F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 Décembre 1993		Decocker, L	
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4152
BE 9100306

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

13-12-1993

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3335211		DE-B- 1260770 FR-A- 1261056 GB-A- 889851 NL-C- 128092 NL-A- 253093 US-A- 3051212	21-02-74
US-A-3917648	04-11-75	CA-A- 1026481 GB-A- 1449002 US-A- 3932339 AU-A- 3384571 BE-A- 773048 CA-A- 1010176 DE-A,B,C 2147804 FR-A- 2107944 GB-A- 1375197 NL-A- 7113174 SE-B- 376770	14-02-78 08-09-76 13-01-76 29-03-73 24-03-72 10-05-77 27-07-72 12-05-72 27-11-74 28-03-72 09-06-75
EP-A-0294912	14-12-88	JP-A- 1204925	17-08-89