



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 654 337 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

 ⑤① Int. Cl.⁴: D 01 F 8/10
 D 01 D 5/06
 D 02 J 1/22

// D 03 D 15/00

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 1708/83

㉔ Date de dépôt: 28.03.1983

㉓ Priorité(s): 01.04.1982 FR 82 05843

㉔ Brevet délivré le: 14.02.1986

 ④⑤ Fascicule du brevet
 publié le: 14.02.1986

 ㉓ Titulaire(s):
 RHOVYL, Neuilly-sur-Seine (FR)

 ㉔ Inventeur(s):
 Achard, Georges, Décines (FR)
 Chion, Pierre, Bar-le-Duc (FR)
 Menault, Jacques, Charbonnières-les-Bains (FR)

 ㉔ Mandataire:
 Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Fils et fibres à base de mélanges de polychlorure de vinyle et polymère acrylique et leur procédé d'obtention.

⑤⑦ On décrit des filaments, fils, fibres constitués d'au moins 75 % en poids de polychlorure de vinyle et jusqu'à 25 % en poids de polymère acrylique et leur procédé d'obtention.

Lesdits fils et fibres possèdent, après rétraction dans l'eau bouillante, une ténacité d'au moins 20 cN/tex, de préférence au moins 25 cN/tex, un allongement inférieur à 60 %, de préférence à 50 %, un taux de ténacité résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5 %, de préférence inférieur à 2 %.

Ils sont obtenus par filage humide, double étirage, stabilisation sous tension et rétraction libre.

Ces fils et fibres sont utilisables pour la réalisation de tissus, tricotés, etc..., capables d'être teints au bouillon.

1. Filaments, fils, fibres à base de polychlorure de vinyle et de polymère acrylique, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués de:
 - 75 à 92 % en poids de polychlorure de vinyle,
 - 8 à 25 % en poids de polymère acrylique,
 et qu'ils possèdent, après rétraction dans l'eau bouillante:
 - un retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5 %,
 - une ténacité d'au moins 20 cN/tex,
 - un allongement à la rupture inférieur à 60 %.
2. Filaments, fils, fibres, selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un taux de retrait résiduel inférieur à 2 %, mesuré dans l'eau bouillante.
3. Filaments, fils, fibres, selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent une ténacité d'au moins 25 cN/tex.
4. Filaments, fils, fibres, selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un allongement à la rupture inférieur à 50 %.
5. Filaments, fils, fibres, selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un retrait dans la vapeur d'eau saturée à 105° C inférieur à 10 %.
6. Procédé pour l'obtention de filaments, fils, fibres, selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on file une solution de concentration en polymère comprise entre 15 et 30 % dans un bain coagulant constitué de 65 à 90 % en poids de diméthylformamide et de 10 à 35 % d'eau maintenu à une température comprise entre 0 et 15° C, puis que les filaments sont étirés une première fois dans un milieu constitué d'eau et de diméthylformamide, à un taux compris entre 2 et 4 X, lavés puis étirés de nouveau dans un milieu fluide aqueux à une température supérieure à 90° C, à un taux compris entre 3 et 5 X, le taux global d'étirage étant compris entre 6 et 10 X, ensimés, soumis à une stabilisation sous tension en milieu fluide aqueux à une température supérieure ou égale à 100° C, puis à une rétraction à l'état libre en milieu aqueux à une température d'au moins 100° C environ.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le premier étirage est effectué dans un milieu constitué de 30 à 70 % en poids de diméthylformamide et de 70 à 30 % d'eau.
8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le premier étirage est effectué à une température comprise entre 10 et 50° C.
9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le second étirage est effectué dans un bain d'eau bouillante.
10. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le traitement de stabilisation sous tension est effectué dans un bain d'eau bouillante.
11. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la stabilisation est effectuée en présence de vapeur d'eau sous pression pendant 1 à 3 s à une température comprise entre 105 et 130° C.
12. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le traitement de rétraction libre est effectué dans l'eau bouillante pendant au moins 10 min.

La présente invention concerne des filaments, fils, fibres et autres articles similaires en matière synthétique constitués d'au moins 75 % en poids de polychlorure de vinyle ordinaire et jusqu'à 25 % en poids de polymère acrylique.

Les fibres à base de polychlorure de vinyle sont appréciées dans le domaine textile en raison de certaines propriétés particulières telles qu'ininflammabilité, triboélectricité négative, résistance à la lumière, inertie chimique et pouvoir d'isolation thermique, acoustique et électrique. Toutefois le polychlorure de vinyle ordinaire préparé selon le procédé le plus couramment utilisé, c'est-à-dire à chaud, à des températures comprises entre 0 et 80° C, parce que le moins onéreux, est un polymère à prédominance atactique possé-

dant une température de transition du second ordre (T_g) de l'ordre de 65-85° C. De ce fait, les fils et fibres obtenus à partir de polychlorure de vinyle atactique seul possèdent, après étirage et stabilisation et avant rétraction, des qualités mécaniques suffisantes pour leur transformation textile, mais les articles terminés possèdent un taux de retrait trop élevé, pouvant aller jusqu'à 30 %; si on leur fait subir, à ce stade, un traitement de rétraction, ils possèdent alors des qualités mécaniques insuffisantes pour éviter le réétirage lors de la transformation textile, ce qui se traduit par un retrait trop important pour pouvoir teindre ces fibres au bouillon, c'est-à-dire selon un procédé de teinture habituel à 98° C.

Dans le but d'améliorer les propriétés des fibres à base de polychlorure de vinyle, il a été mis au point de nouveaux polymères à partir de chlorure de vinyle par une technique fondée sur une polymérisation effectuée à des températures inférieures à 0° C et descendant jusqu'à -60° C ou même plus bas, en présence de catalyseurs convenables, efficaces à ces basses températures.

Ces nouveaux polymères de structure à prédominance syndiotactique possèdent une température de transition du second ordre (T_g) généralement supérieure à 90-100° C, conférant aux fils et fibres obtenus une meilleure tenue thermique et des propriétés nettement améliorées par rapport aux produits textiles issus de polychlorure de vinyle ordinaire. La demande française N° 2161084 publiée le 06.07.1973 illustre des fibres de bonnes propriétés mécaniques à base de ce type de polymère. Toutefois, un tel procédé de polymérisation à basse température est un procédé extrêmement onéreux qui augmente considérablement le prix de revient des fibres et enlève beaucoup d'intérêt à leur production industrielle.

Pour améliorer la dissolution du polychlorure de vinyle syndiotactique, on a essayé de le mélanger avec 5 à 50 % en poids de polyacrylonitrile, de façon à obtenir des solutions stables à température élevée. Mais un tel mélange ne résout pas le problème du prix de revient du polychlorure de vinyle syndiotactique.

On a également proposé, selon le brevet français N° 1359178, d'améliorer les fibres et fils à base de polychlorure de vinyle (PVC) par mélange de polychlorure de vinyle ordinaire avec du polychlorure de vinyle surchloré. Cette solution, qui permet effectivement d'obtenir des fils et fibres de meilleures caractéristiques mécaniques, est également d'autant plus onéreuse industriellement que la proportion de polychlorure de vinyle surchloré ajoutée est importante.

Il a maintenant été trouvé qu'il était possible d'obtenir des fils et fibres contenant une proportion prépondérante de polychlorure de vinyle ordinaire, possédant de bonnes caractéristiques mécaniques, en particulier à la fois une bonne ténacité et un allongement pas trop élevé liés à un faible taux de retrait résiduel, ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle, capables d'être teints selon le procédé de teinture au bouillon, par addition à du polychlorure de vinyle ordinaire d'une faible quantité de polymère acrylique, au moyen d'un procédé industriel continu, c'est-à-dire dans des conditions économiques intéressantes.

Plus particulièrement, la présente invention concerne des filaments, fils, fibres, constitués de 75 à 92 % en poids de polychlorure de vinyle ordinaire et 8 à 25 % en poids de polymère acrylique, possédant, après rétraction dans l'eau bouillante, une ténacité d'au moins 20 cN/tex, un allongement à la rupture inférieur à 60 %, un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5 %.

De préférence, la ténacité est d'au moins 25 cN/tex, l'allongement à la rupture inférieur à 50 %, et le taux de retrait dans la vapeur d'eau saturée à 105° C inférieur ou égal à 10 %.

La présente invention concerne également un procédé pour l'obtention des fils et fibres à base de 75 à 92 % en poids de polychlorure de vinyle et 8 à 25 % d'un polymère acrylique, qui consiste à filer une solution de concentration en polymère comprise entre 15 et 30 %, de préférence 20 à 25 %, dans un bain coagulant contenant de 65 à 90 % en poids de diméthylformamide et 35 à 10 % en poids d'eau, de préférence 75 à 90 % en poids de diméthylformamide et 25 à 10 % en poids d'eau, maintenu à une température comprise entre 0 et 15° C, à effectuer un premier étirage des filaments dans un milieu d'eau et

de diméthylformamide, de préférence entre 20 et 50° C, à un taux compris entre 2 et 4 X, laver lesdits filaments, étirer de nouveau les filaments dans un milieu fluide aqueux à une température supérieure à 90° C, à un taux compris entre 3 et 5 X, le taux global d'étirage étant compris entre 6 et 10 X; les filaments sont ensuite ensimés, puis soumis à une stabilisation sous tension dans un milieu fluide aqueux à température supérieure ou égale à 100° C, puis à une rétraction à l'état libre en milieu fluide aqueux à une température supérieure ou égale à 100° C.

Par polychlorure de vinyle ordinaire, on entend essentiellement le polychlorure de vinyle ayant une température de transition du second ordre comprise généralement entre 65 et 85° C, constitué de façon prédominante par la forme isomère atactique. Un tel polymère est obtenu le plus couramment de la manière la moins onéreuse par des techniques connues de polymérisation en masse, suspension ou émulsion à des températures généralement supérieures à 0° C, plus généralement comprises entre 20 et 60° C ou même plus.

Par l'expression polychlorure de vinyle, on entend également les copolymères contenant au moins 95% (en poids) de chlorure de vinyle tel que défini ci-dessus copolymérisés avec des composés comportant une double liaison éthylénique, tels que l'acétate de vinyle, les esters et éthers vinyliques et (méth)acryliques, l'acrylonitrile, les oléfines telles que l'éthylène.

Par polymère acrylique, on entend les polymères contenant au moins 85% en poids d'acrylonitrile et jusqu'à 15% en poids d'unités issues d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques copolymérisables avec l'acrylonitrile tels que les composés vinyliques, chlorure et acétate de vinyle par exemple, les acides, esters et amides acryliques ou méthacryliques, le méthacrylonitrile, les composés à fonction acide carboxylique tels que l'acide itaconique ou à fonction acide sulfonique tels que les composés vinylsulfoniques, les acides allyl- et méthallylsulfoniques, les dérivés aromatiques sulfonés, les acides sty-rènesulfonique, vinyloxyarènesulfonique, les dérivés vinyliques de type basique tels que vinylpyridine et ses dérivés alcoylés, oxydes de vinyle et de dialcoylamine, etc. Toutefois, on utilisera de préférence les copolymères d'acrylonitrile plutôt que l'homopolymère.

Les filaments, fils, fibres selon la présente invention, tout en conservant les qualités intéressantes des fibres de polychlorure de vinyle, en particulier l'ininflammabilité, le pouvoir d'isolation, possèdent, même avec une faible quantité de polymère acrylique, inférieure à 25%, de manière surprenante, des caractéristiques mécaniques très intéressantes: après rétraction dans l'eau bouillante, ils possèdent une ténacité d'au moins 20 cN/tex, de préférence au moins 25 cN/tex, un allongement à la rupture inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50%, ces deux caractéristiques n'ayant de l'importance que liées à un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5%, de préférence inférieur à 2%.

De plus, les fils et fibres présentent une stabilité dimensionnelle dans la vapeur d'eau à 105° C telle que leur retrait résiduel est inférieur à 7%.

Les fils et fibres selon la présente invention sont obtenus de la manière suivante: les deux polymères sont d'abord introduits à froid dans les proportions désirées dans du diméthylformamide, puis la solution agitée est chauffée à une température d'au moins 80° C, la concentration totale en polymère de la solution étant comprise entre 15 et 30%, de préférence entre 20 et 25%. La solution ainsi obtenue est filée dans un bain coagulant constitué de 65 à 90% en poids de diméthylformamide et de 35 à 10% en poids d'eau, maintenu à basse température, généralement compris entre 0 et 15° C, de préférence entre 5 et 10° C. Les filaments sont ensuite étirés une première fois dans un milieu constitué de diméthylformamide et d'eau généralement en proportion de 30-70% à 70-30% en poids, par passage sur des rouleaux appropriés ou dans un bac, à un taux de 2 à 4 X, de préférence entre 10 et 50° C, le taux d'étirage étant d'autant plus élevé que la température est plus élevée, puis lavés, généralement dans l'eau à contre-courant, à température ambiante dans un bac horizontal. Au cours du lavage, ils peuvent subir une rétraction contrôlée de faible taux, par simple réglage des rouleaux. Les filaments

sont de nouveau étirés dans un milieu fluide aqueux à température d'au moins 90° C, de préférence dans un bain d'eau bouillante, éventuellement dans un tube, à un taux compris entre 3 et 5 X, puis ensimés de manière habituelle.

Ils subissent ensuite une stabilisation sous tension en milieu fluide aqueux à une température supérieure ou égale à 100° C, elle peut être réalisée soit par passage dans un bain d'eau bouillante, soit par stabilisation dans la vapeur d'eau sous pression pendant 1 à 3 s à une température comprise entre 105 et 130° C.

Ils sont ensuite rétractés en milieu fluide aqueux à une température comprise entre 98 et 130° C.

La rétraction libre peut être effectuée dans l'eau bouillante pendant une durée variable, par exemple au moins 10 min, en général de 10 à 20 min, ou dans la vapeur d'eau saturée, par exemple par passage dans une buse telle que décrite dans le brevet français N° 83329/1289491.

Dans une telle buse, les filaments sont traités par de la vapeur d'eau saturée à une température comprise entre 105 et 130° C et sont simultanément rétractés et frisés, ce qui permet une meilleure travaillabilité textile ultérieure. De même, dans le cas où la rétraction est effectuée dans l'eau bouillante, celle-ci est de préférence précédée d'un frilage mécanique selon tout procédé connu, dans le même but de faciliter la travaillabilité ultérieure.

Toutes les opérations depuis la dissolution peuvent être effectuées de manière continue, donc dans des conditions facilement réalisables industriellement et intéressantes économiquement.

Les polymères en solutions filés selon le présent brevet peuvent contenir des charges habituelles telles que stabilisants, azurants, pigments, colorants, plastifiants susceptibles d'améliorer certaines de leurs propriétés telles que couleur, affinité tinctoriale, résistivité électrique, etc.

Un tel procédé permet d'obtenir à un prix intéressant des filaments capables de subir toutes les opérations textiles appropriées pour leur finissage et d'être utilisés pour la réalisation de tissus, tricots, articles non tissés, etc., seuls ou en mélange avec d'autres fils, pouvant subir les traitements habituels de lavage et de nettoyage à sec dans des conditions appropriées sans retrait ultérieur.

Les exemples qui suivent, dans lesquels les parties s'entendent en poids, sont donnés à titre indicatif, mais ne limitent pas l'invention.

Dans les exemples qui suivent, les valeurs de ténacité et d'allongement sont mesurées au moyen d'un appareil connu dans le commerce sous le nom d'Instron, par mesure de la force maximale que supporte un échantillon, rapportée à son titre, cette force étant mesurée à gradient d'allongement constant.

Exemple 1:

A. On introduit dans du diméthylformamide maintenu à 5° C environ d'abord 4 parties en poids d'un copolymère constitué de 91,4% en poids d'acrylonitrile, de 7,75% de méthacrylate de méthyle et de 0,85% de méthallylsulfonate de sodium, et ensuite 16 parties de polychlorure de vinyle atactique de manière à obtenir une solution de concentration totale en polymère de 20% en poids; cette solution est ensuite chauffée à 85° C, puis filée à travers une filière comportant 2750 orifices dans un bain coagulant maintenu à 8° C et contenant 85% en poids de diméthylformamide et 15% d'eau. Les filaments passent dans un second bac maintenu à 35° C contenant 35% en poids de diméthylformamide pour 65% d'eau, où ils subissent un étirage de 3 X. Après lavage à l'eau à contre-courant, ils subissent ensuite un autre étirage de 3 X dans un bac d'eau bouillante, puis sont ensimés.

Ils sont ensuite fixés sous tension en présence de vapeur d'eau sous pression pendant 2 s à une température de 120° C avant d'être rétractés dans un bain d'eau bouillante pendant 20 min. Les caractéristiques des filaments obtenus sont réunies dans le tableau.

B. On prépare une solution de polychlorure de vinyle atactique pur et de concentration 20% en poids, on la file de la manière indiquée ci-dessus. Les filaments obtenus sont ensuite traités de la manière indiquée en A.

Les caractéristiques des filaments obtenus sont réunies dans le tableau.

	<i>Exemple 1A</i>	<i>Exemple 1B</i>
Ténacité (cN/tex)	28	18
Allongement (%)	50	60
Retrait résiduel (%) (eau bouillante)	<5	<5
Titre au brin (dtex)	2,0	2,0
Retrait résiduel dans la vapeur d'eau saturée à 105° C (%)	8	24

Exemple 2:

On introduit dans du diméthylformamide maintenu à 5° C environ d'abord 2 parties en poids d'un copolymère constitué de 91,4 % en poids d'acrylonitrile, de 7,75 % de méthacrylate de méthyle et de 0,85 % de méthallylsulfonate de sodium, et ensuite 18 parties de polychlorure de vinyle atactique: on obtient une solution de concentration totale en polymère de 20 % en poids. Cette so-

lution est ensuite chauffée à 85° C, puis filée à travers une filière comportant 2750 orifices dans un bain coagulant maintenu à 8° C et contenant 85 % en poids de diméthylformamide et 15 % d'eau.

Les filaments passent dans un second bac maintenu à 35° C contenant 35 % en poids de diméthylformamide et 65 % d'eau, où ils subissent un étirage de 2,5 X. Ils sont ensuite lavés à l'eau à contre-courant à température ambiante puis de nouveau étirés dans un bain d'eau bouillante à un taux de 3,52 X, et ensimés. Ils sont fixés sous tension dans un bain d'eau bouillante, avant d'être rétractés également dans un bain d'eau bouillante pendant 20 min.

Les filaments ainsi obtenus présentent les caractéristiques suivantes:

Ténacité (cN/tex)	21
Allongement (%)	55
Retrait résiduel (%) (eau bouillante)	<5
Titre au brin (dtex)	1,63
Retrait résiduel dans la vapeur d'eau saturée à 105° C (%)	10