D. 51.608

Brevet N° 83774

du 19 novembre 1981

Titre délivré : 7 MAI 1982

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : ALBANY INTERNATIONAL CORP., 1 Sage Road, MENANDS, New York 12201 (Etats Unis d'Amerique), représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (1) (2)

dépose(nt) ce dix-neuf novembre 1900 quatre vingt et un (3)

à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : " Procédé d'amélioration de la résistance aux acides de fibres et de tissus organiques synthétiques." (4)
2. la délégation de pouvoir, datée de Menands le 13.11.1981
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 19 novembre 1981

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)

- Sydney C. STERN, 10 Debra Lane, FRAMINGHAM, Massachusetts 01701 (Etats Unis d'Amerique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6) brevet déposée(s) en (7) aux Etats Unis d'Amerique le 5 décembre 1980 No. 213 568 (8)

au nom de l'inventeur (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg 35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

19 novembre 1981

à 15 heures

Gouvernement du G.-D. de Luxembourg — Service de la propriété industrielle

Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

D. 51.608

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet ~~/xdu modèle d'utilité~~

~~En~~ Aux ETATS UNIS D'AMERIQUE

Du 5 décembre 1980

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : ALBANY INTERNATIONAL CORP.

pour : " Procédé d'amélioration de la résistance aux acides de fibres et de tissus organiques synthétiques.

La présente invention concerne le traitement chimique de fibres et de tissus organiques synthétiques, et plus particulièrement un procédé d'enduction de fibres organiques par du polytétrafluoréthylène pour en améliorer la résistance aux acides et d'autres propriétés.

Jusqu'à présent, il était connu de revêtir de polytétrafluoréthylène des tissus synthétiques et/ou minéraux, tels que des tissus de verre, pour en améliorer les caractéristiques d'élimination de la salissure et pour en augmenter la durabilité (voir par exemple le brevet des E.U.A. n° 3 968 297). Dans ce dernier brevet, le procédé d'enduction consiste à appliquer d'abord un revêtement de base d'un polymère de l'oxyde de titane tétravalent, d'un polymère d'oxyde de zirconium ou d'un polymère d'oxyde d'étain. On applique ensuite sur ce revêtement de base un revêtement supérieur au moyen d'une dispersion aqueuse non frittée de particules de polytétrafluoréthylène.

On a également proposé dans le passé de revêtir des matières élastomères telles que des copolymères butadiène-acrylonitrile de particules de polytétrafluoréthylène non frittées en ramollissant d'abord la surface du polymère avec un solvant, puis en collant les particules de polytétrafluoréthylène sur la surface ramollie (voir par ex. le brevet des E.U.A. n° 3 200 006). Le brevet des E.U.A. n° 3 511 682 décrit un procédé dans lequel l'élastomère est revêtu d'une fine pellicule de polytétrafluoréthylène puis la pellicule est frittée au moyen d'une flamme nue sur la surface de l'élastomère.

Les spécialistes se rendront compte que les procédés de la technique antérieure pour revêtir des matières tant minérales qu'organiques exigent des opérations multiples, des revêtements de base particuliers, des solvants et/ou un frittage à une température relativement élevée.

Ces modes opératoires peuvent affaiblir certaines fibres et certains tissus organiques synthétiques tels que les polyaramides.

Le brevet des E.U.A. n° 4 232 087 décrit un nouveau procédé de revêtement de fibres organiques par du polytétrafluoréthylène en présence d'une classe déterminée de complexes du chrome. Par le procédé de cette invention, on peut revêtir de polytétrafluoréthylène des fibres et tissus organiques synthétiques tels que des polyaramides, ce qui améliore leurs caractéristiques d'élimination de la salissure, leur résistance aux acides, leur hydrophobie et leur oléophobie en une seule opération, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des solvants, à des flammes, à des revêtements de base sophistiqués etc.. Le procédé ne modifie pas dans un sens défavorable les fibres traitées, c'est-à-dire qu'il ne les affaiblit pas, ne les rigidifie pas, et n'altère pas d'une autre manière les propriétés fondamentales désirées pour lesquelles les fibres et le tissu ont été choisis Ce procédé est particulièrement avantageux pour le traitement de tissus filtrants non-tissés préparés à partir de matières fibreuses organiques de synthèse. Les tissus filtrants traités sont particulièrement utiles pour la filtration de l'air lorsque le tissu filtrant doit être exposé à des vapeurs d'acide telles que des vapeurs d'acide sulfurique et à des liquides contenant cet acide.

Cependant, les tissus tissés traités par le procédé du brevet des E.U.A. n° 4 232 087 ne sont pas toujours complètement revêtus par le polytétrafluoréthylène. Des photomicrographies au microscope électronique à balayage de tissus tissés traités par le procédé décrit dans ce brevet montrent que les particules hydrophobes de polytétrafluoréthylène ne pénètrent pas adéquatement dans les espaces vides où se croisent les fils de chaîne et de trame. Les parties non revêtues des fils sont évidemment

exposées à la dégradation par les acides lorsqu'elles sont exposées aux acides comme il a été discuté ci-dessus. On pense que la pénétration ne s'effectue pas parce que les particules de résine s'agglomèrent à l'intersection des fils.

Le procédé de la présente invention évite l'agglomération de particules aux intersections des fils, permettant aux particules de polytétrafluoréthylène de pénétrer dans les espaces vides entre les intersections de fils. Après évaporation des matières volatiles présentes dans le fluide porteur et durcissement ultérieur des solides résiduels, on réalise sur les fibres unitaires une monocouche de particules de polytétrafluoréthylène incluse dans une matrice de solides résiduels. Le procédé de l'invention donne un tissu tissé qui est très résistant à la dégradation par les acides en raison de sa surface hydrophobe qui subsiste après exposition, par exemple à de l'acide sulfurique chaud.

L'invention a pour objet un procédé d'amélioration de la résistance aux acides, de l'hydrophobie, de l'oléophobie et des propriétés d'élimination des salissures de fibres organiques synthétiques, consistant à revêtir les fibres de particules de polytétrafluoréthylène, en présence d'eau, d'un complexe de chrome soluble dans l'eau d'un composé chimique fluoré à chaîne lorsque caractérisé en partie par une structure moléculaire constituée d'une extrémité polaire et d'une extrémité fluorocarbonée non polaire qui est à la fois organophobe et hydrophobe, d'un fluoropolymère cationique et d'un agent tensio-actif.

L'expression "complexe de chrome d'un composé chimique fluoré à chaîne longue" désigne ici un composé qui comprend un complexe de coordination de chrome avec un fragment hydrocarboné substitué par du fluor, tel que des dérivés alkylés amino ou sulfonylamino substitués ayant de préférence au moins 6 atomes de carbone et de préférence de 6 à 30 atomes de carbone.

Le procédé de l'invention peut être utilisé pour

améliorer la résistance aux acides, l'hydrophobie, l'oléophobie et les caractéristiques d'élimination de la salissure d'une grande variété de fibres organiques de synthèse telles que par exemple les polyamides, les polyesters les polyoléfines etc.. Le procédé est particulièrement avantageux pour traiter des polyaramides tels que des fibres de Nomex. Dans un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, des tissus filtrants à base de fibres et fils de Nomex sont traités pour améliorer les propriétés ci-dessus. Les tissus filtrants qui peuvent être traités par le procédé de l'invention peuvent être des tissus tissés ou non-tissés ou des composites de ceux-ci tels que des grilles tissées sur lesquelles on aiguillette une nappe non-tissée. Comme il a été décrit ci-dessus, le procédé de l'invention est particulièrement avantageux pour améliorer la résistance aux acides de tissus tissés et de tissus composites contenant une structure tissée.

Le revêtement des fibres organiques et des tissus constitués de celles-ci peut s'effectuer par une technique classique d'application d'une dispersion aqueuse à une fibre ou à un tissu, par exemple par pulvérisation, application au rouleau ou à la barre, immersion etc ... Les fibres à revêtir sont de préférence sous la forme d'un tissu tissé qui est saturé par immersion dans la dispersion aqueuse de particules de polytétrafluoréthylène. L'immersion du tissu peut être suivie d'une compression ou d'une autre opération permettant d'éliminer partiellement la dispersion aqueuse en excès du tissu immergé, de manière à régler la quantité de dispersion aqueuse retenue dans la substance du tissu. Le tissu mouillé peut ensuite être séché par n'importe quel moyen classique, par exemple dans une rame sécheuse, sous des appareils de chauffage radiant ou à micro-ondes etc... Le séchage s'effectue de préférence à des températures

inférieures au point d'ébullition de l'eau, et mieux encore entre 65 et 82°C dans une étuve à circulation d'air. Ce procédé est utilisé pour éviter une destruction explosive du revêtement des fibres lorsque la vaporisation s'effectue au point d'ébullition de l'eau ou au-dessus. La quantité de particules de polytétrafluoréthylène et de résidus de la dispersion aqueuse de traitement ajoutée est de préférence d'environ 2 à 12 % en poids du tissu, et mieux encore d'environ 10 % (la contribution du polytétrafluoréthylène étant d'environ 40 à 70 % des solides ajoutés). Dans le mode de mise en oeuvre préféré du procédé de l'invention, les particules de polytétrafluoréthylène ont en moyenne environ 0,05 à environ 0,5 microns de diamètre.

Après séchage, c'est-à-dire élimination de l'eau, le tissu traité est avantageusement soumis à un traitement thermique, par chauffage à une température de 175 à 190 °C pendant environ 30 minutes.

Dans le procédé de l'invention, il est nécessaire d'ajouter les particules de polytétrafluoréthylène en présence d'un complexe de chrome soluble dans l'eau d'un composé chimique fluoré à chaîne lorsque caractérisé en partie par une structure moléculaire composée d'une extrémité polaire ou tête, et d'une extrémité non polaire, ou queue, qui est à la fois organophobe et hydrophobe. Il a été indiqué que la tête polaire des complexes du composé complexe avec le corps de la fibre et les particules de polytétrafluoréthylène sont attirées sur la queue fluorocarbonée non polaire du complexe de coordination et y est retenue par des forces de Van der Waals. Le complexe de chrome se comporte donc comme un agent d'accouplement chimique exceptionnel entre la fibre organique et les particules de polytétrafluoréthylène, en donnant un revêtement de haute stabilité et présentant de grands avantages.

Pour obtenir une pénétration aussi poussée que possible des particules hydrophobes de polytétrafluoréthylène dans les vides entre les intersections des fils dans les tissus tissés, le revêtement des fibres s'effectue également en présence d'un fluoropolymère cationique. Les fluoropolymères cationiques stabilisent la dispersion de polytétrafluoréthylène vis-à-vis de l'agglomération des particules, en particulier aux intersections des fils dans les tissus tissés soumis au traitement conforme à l'invention. Comme exemple de fluoropolymères cationiques préférés, on citera ceux qui sont miscibles à l'eau comme les fluorocarbure-sulfonyl acrylamides et méthacrylamides polymérisés, tels que ceux décrits dans le brevet des E.U.A. n° 2 995 542 etc ... De tels fluoropolymères sont vendus dans le commerce sous les marques commerciales "Zepel" et "Nalan" de E.A. DuPont de Nemours and Co, Wilmington, Delaware. Comme autres exemples de ces fluoropolymères, on citera des copolymères du trifluorochloréthylène et d'un ou plusieurs autres monomères à insaturation oléfinique, tels que le fluorure de vinylidène, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, et le styrène, des résines acryliques fluorées telles que des polymères de l'acrylate de 1,1 - dihydroperfluorobutyle et des copolymères de l'acrylate de n- butyle, du N- méthylol acrylamide et d'au moins 35 % en poids d'un méthacrylate répondant à la formule

$$CH_2= \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} -O -CH_2CH_2(CF_2)_mCF_3$$

dans laquelle m représente un nombre entier de 1 à 13.

La proportion de fluoropolymère cationique utilisée dans la dispersion de traitement est avantageusement de 5 à 15 %, de préférence d'environ 12 % par rapport au poids de la dispersion.

La dispersion de traitement contient de préférence aussi un agent tensio-actif. Le terme d' agent

tensio-actif" ou "surfactif" est un terme générique utilisé pour décrire un composé chimique (1) qui est soluble dans au moins une phase du système, (2) qui possède une structure amphipatique, (3) dont les molécules forment des couches monomoléculaires orientées aux interfaces des phases, (4) qui présente une concentration d'équilibre, sous forme de soluté à l'interface des phases, supérieure à sa concentration dans la masse de la solution, (5) qui forme des micelles lorsque la concentration sous forme de soluté dans la solution dépasse une valeur limite caractéristique et, (6) qui associe plusieurs des propriétés fonctionnelles suivantes : massage, mouillage, émulsification, solubilisation et dispersion. Les agents tensio-actifs sont généralement classés en agents anioniques, cationiques ou non-ioniques. Dans le procédé de l'invention, les agents tensio-actifs préférés sont ceux du type non-ionique. Les agents tensio-actifs non-ioniques sont généralement bien connus ; il en est de même de leur préparation. Comme exemple de ceux-ci, on citera des alkylphenoxypoly (éthylèneoxy) éthanols tels que les octylphénoxypoly (éthylènoxy) éthanols et des nonylphénoxypoly (éthylènoxy) éthanols dont les fragments polyoxyéthylène ont une longeur moyenne de 8 à 15 motifs. D'autres agents tensio-actifs non-ioniques utilisables sont par exemple les polyoxyéthylènes, les polyoxypropylènes, les oxydes d'alkylphosphines à longue chaîne, les oxydes d'alkylamines à longue chaîne etc... La proportion d'agent tensio-actif utilisée dans la dispersion de traitement peut être d'environ 0,001 à 1 % en poids par rapport à la dispersion, de préférence d'environ 0,1 % .

Les exemples non-limitatis suivants sont données à titre d'illustration de l'invention. Dans ces exemples, on a utilisé les essais suivants :

Résistance aux acides :

La résistance aux acides de tissus traités est

déterminée en effectuant 15 immersions cycliques d'extrémités enroulées du tissu dans de l'acide sulfurique à 0,2 % pendant 15 secondes suivies d'un chauffage à l'étuve pendant 10 minutes à 177°C. Le tissu est ensuite soumis à un essai de résistance en utilisant un tissu non traité comme témoin.

Résistance à la rupture :

L'essai est effectué comme il est décrit dans la norme ASTM D1682 "Charge de rupture et allongement à la rupture des tissus" (Breaking Load and Elongation of Textile Fabrics".

Exemple 1

On prépare une dispersion aqueuse en mélangeant 1 partie du complexe de chrome (Cr III) de la N-éthyl-N-heptadécylfluoro-octane sulfonyl glycine dans l'alcool isopropylique (52 %) et l'eau (15 %) (FC 805, Minnesota Mining and Manufacturing Co, Minneapolis, Minnesota), 7,5 parties d'une dispersion de résine de polytétrafluoréthylène (Teflon 30, E.I. DuPont de Nemours and Co), 37,5 parties d'un fluoropolymère, fluorocarbure sulfonyl acrylamide (Zepel RN, E.I. DuPont de Nemours and Co), 0,1 partie d'un octylphénoxypoly (éthylènoxy) éthanol dont la chaîne polyoxyéthylène a une longueur moyenne de 8 à 10 motifs (Triton X-100, Rhom and Haas Co, Philadelphie, Pa) et 53, 9 parties d'eau. On agite le mélange pour obtenir une dispersion uniforme.

On se procure un tissu filtrant à tissage croisé 3x1 pesant 220 g/m2, constitué de fils de polyaramide (Nomex). On plonge le tissu dans la dispersion décrite ci-dessus de façon à obtenir une fixation humide de 100 % (par rapport au poids sec initial du tissu). On sèche ensuite le tissu dans une rame sécheuse à 80 °C, puis on fait durcir le revêtement pendant 15 minutes à 180°C.

On examine alors les propriétés physiques du tissu traité obtenu et on les compare à celle du tissu non traité. Les résultats de cet examen sont les suivants :

fixation de solides en %	10,3
conservation de la résistance en % au bout de 15 cycles acide/chauffage	75,0

Exemple 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 ci-dessus, excepté que l'on remplace la dispersion aqueuse qui y est utilisée par une dispersion aqueuse préparée en mélangeant 1,5 partie de FC 805, 6,25 parties de Zepel RN, 11,25 parties de Teflon 30, 0,1 partie de Triton X-100 et 80,9 parties d'eau. Les résultats de l'examen physique sont les suivants :

fixation de solides en %	9,0
conservation de la résistance en % au bout de 15 cycles acide/chauffage	69,7

Exemple 3

Il s'agit ici non d'un exemple suivant l'invention, mais d'un exemple comparatif.

En suivant le mode opératoire de l'exemple 1 ci-dessus, mais en remplaçant la dispersion aqueuse qui y est utilisée par une dispersion constituée de 2 parties de FC 805, 10 parties de Teflon 30 et 88 parties d'eau, on obtient un tissu traité présentant les propriétés physiques suivantes :

fixation de solides en %	10,5
conservation de la résistance en % au bout de 15 cycles acide/chauffage	8,4

Exemple 4

En suivant le mode opératoire de l'exemple 1 ci-dessus, mais en remplaçant la dispersion aqueuse qui

y est utilisée par une dispersion constituée de 1 partie de FC 805, 6,5 parties de Téflon 30, 0,1 partie du Triton X-100, 6,5 parties d'un fluoropolymère, le fluorocarbure sulfonyl acrylamide (Teflon M, E.I. DuPont de Nemours and Co.) et 91, 9 parties d'eau, on obtient un tissu traité présentant les propriétés suivantes :

fixation de solides en %	4,7
conservation de la résistance en % au bout de 15 cycles acide/chauffage	91,1

REVENDICATIONS

1) Procédé d'amélioration de la résistance aux acides de fibres organiques synthétiques, caractérisé en ce qu'on revêt les fibres de particules de polytétrafluoréthylène, en présence d'eau, d'un complexe de chrome soluble dans l'eau d'un produit chimique fluoré à longue chaîne caractérisé en partie par une structure moléculaire constituée d'une extrémité polaire et d'une extrémité fluorocarbonée non polaire qui est à la fois organophobe et hydrophobe, d'un fluoropolymère cationique et d'un agent tensio-actif.

2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe de chrome est le complexe de chrome (Cr III) de la N-éthyl-N-heptadécylfluoroctane sulfonyl glycine.

3) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les particules ont un diamètre moyen de 0,05 à 0,5 micron.

4) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement augmente le poids des fibres de 2 à 12 %.

5) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres organiques sont des fibres de polyaramide.

6) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres sont dans un tissu tissé.

7) Procédé d'amélioration de la résistance aux acides d'un tissu tissé à partir de fils textiles de fibres organiques synthétiques, caractérisé en ce que

a) on sature le tissu avec une dispersion aqueuse de

1) un polytétrafluoréthylène ;

2) un fluoropolymère cationique ;

3) un agent tensio-actif ; et

4) un complexe de chrome, soluble dans l'eau, d'un produit chimique fluoré à chaîne longue caractérisé en partie par une structure moléculaire constitué d'une extrémité polaire et d'une extrémité fluocarbonée non polaire qui est à la fois organophobe et hydrophobe ;

b) on sèche le tissu saturé à une température inférieure au point d'ébullition de l'eau ; et

c) on traite par la chaleur le tissu séché.