



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 682491 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 08 G 63/695
C 08 G 63/78
D 01 F 6/62
D 01 F 11/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

②① Numéro de la demande: 855/91

②② Date de dépôt: 20.03.1991

③① Priorité(s): 05.04.1990 FR 90 04621

②④ Brevet délivré le: 30.09.1993

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.09.1993

⑦③ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Fibres, Lyon (FR)

⑦② Inventeur(s):
Jehi, Denis, Gauchy (FR)
Millaud, Bernard, Beaurains (FR)
Staron, Jean, Saint Chamond (FR)

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Thônex (Genève)

⑤④ Procédé pour l'obtention de polytéréphtalate d'éthylène modifié fibres exemptes de boulochage issues du polymère ainsi modifié.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé pour l'obtention continue de polytéréphtalate d'éthylène modifié par des groupes -SiO- à raison de 300 - 700 ppm de Si, lors de la réaction d'estérification directe entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol puis polycondensation de manière connue par introduction de silicate de méthoxyéthyle ou de silicate de propyle à un moment où le prépolymère possède une masse moléculaire moyenne en poids 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 minutes.

La présente invention concerne également des fibres exemptes de boulochage issues du polytéréphtalate d'éthylène modifié ainsi que leur procédé d'obtention.



Description

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de polyéthylène téréphtalate contenant des groupes $-\text{SiO}-$ 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 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.

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 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».

De nombreuses tentatives ont été faites pour pallier cet inconvénient.

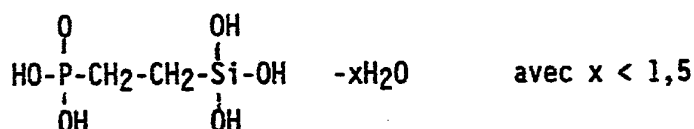
Un des moyens le plus répandu pour l'obtention de fibres discontinues exemptes de boulochage est constitué par la fragilisation des fibres. Celle-ci peut se faire par exemple par la création d'irrégularités microscopiques dans la fibre mais la manière la plus utilisée est certainement la diminution de 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 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 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 fonctionnalité. 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) modifiées par des agents de branchements possèdent un allongement trop fort et des ténacités trop faibles pour l'utilisation en tissage des filés de fibres.

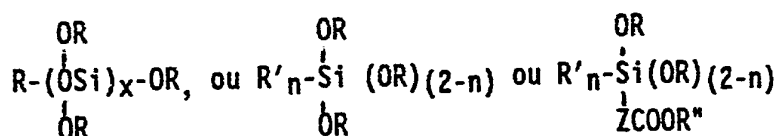
Une autre voie également déjà utilisée a consisté à introduire dans la chaîne macromoléculaires des liaisons chimiques fragiles qui se dégradent par traitement ultérieur, en présence d'eau ou de vapeur.

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 de filés de fibres.

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



susceptible d'améliorer le boulochage des fibres et le brevet américain n° 3 335 211 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 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 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 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 d'éthylène glycol (EG).

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé continu d'estérification directe entre l'AT et l'EG puis polycondensation de manière connue pour l'obtention de PET modifié par l'introduction en 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 M_w comprise entre 9000 et 16000, un indice de polydispersité $I = M_w/M_n$ compris entre 1,5 et 2 et où il se trouve à une température comprise entre 260 et 290°C, sous une pression 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 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) 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 60 et 100 Pa.s (mesurée à 290°C et à un gradient de 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 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 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 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 16 000, de préférence entre 11 000 et 14 000, 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 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.

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.

Par ailleurs, il est essentiel que l'addition de silicate de méthoxyéthyle ou de propyle soit effectuée alors que le polyester possède une masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 9000 et 16 000, de préférence 11 000 à 14 000. 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,
- au dessus de 700 ppm de silicium la réaction continue d'estérification et polycondensation rétrograde et il n'est pas possible d'obtenir un PLT filable.

Le PET modifié ainsi obtenu contient:

- 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.

Il possède en outre une teneur en groupements terminaux COOH ≤ 20 g/t, de préférence ≤ 12 g/t et une viscosité à l'état fondu généralement comprise entre 60 et 100 Pa.s à 290°C, de préférence entre 70 et 90 Pa.s mesurée avec un gradient de cisaillement ≤ 100 s⁻¹.

Après la polycondensation, le polyester modifié de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 25 000 et 35 000 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 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 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:

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

- 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 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°C $\pm$ 2°C – HR: 65% $\pm$ 2%); l'indice de flex-abrasion, IFA, est égal au nombre de cycles avant 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 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 brossage/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 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 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
- l'allongement à la rupture

Force à la rupture (cN)

$$\text{Ténacité A (cN/tex)} = \frac{\text{Force à la rupture (cN)}}{\text{Titre initial (Tex)}}$$

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
- 1 h en atmosphère conditionnée

Calcul du retrait :

Longueur initiale-Longueur après traitement thermique

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

Les tissus chaîne et trame préparés selon l'invention conservent de bonnes propriétés antibouloches 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.

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 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 secondes. L'appareil donne 1 mesure d'allongement à la rupture.

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

Résistance totale = charge de rupture en g.

Les valeurs correspondent à des moyennes sur 120 mesures.

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.

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:

– 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

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:

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 TiO₂ en suspension dans 19 l/heure de EG où le produit est chauffé à 282°C sous pression de 35 torrs,

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,

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.

5 Le PET modifié, de viscosité à l'état fondu (100 Pa.s), 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 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
10 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.

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 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.

15 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 chauffage haute fréquence.

20 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	1,61
25	– Ténacité en cN/tex	44,1
	– Allongement en %	24,8
	– Retrait en %	4,7
30	– IFA: avant teinture	5700
	après teinture	4800

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

35 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 65 000 t/min.

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

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

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:

50	– armure toile
	– chaîne encollée de manière habituelle
	– contexture du tissu: . chaîne 30 fils/cm
55	. trame 27 coups/cm
	– poids au m ² : 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.

60 Le tissu ainsi obtenu possède la dynamométrie suivante sur tissu:

65

5

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

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

10

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

15

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.

EXEMPLE 2 (comparatif)

25

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
- IFA: avant teinture	5900
après teinture	5050

35

40

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:

45

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

50

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 inintéressants industriellement.

Caractéristiques des tissus:

55

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

60

65

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 200 Pa.s environ.

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.

Caractéristiques des fils obtenus:

10	– Titre dtex/brin	1,57
	– Ténacité en cN/tex	57,2
	– Allongement en %	23
15	– Retrait en %	4,2
	– IFA: avant et après teinture	35 000

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.

Caractéristiques des filés:

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

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

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

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

		5'	15'	30'	45'	55'
40	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 bonne résistance aient été obtenus, les tests de boulochage sur tissus même avec traitement de brossage/rasage restent tout à fait insuffisants.

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 raison de 0,6 mole% par rapport à l'acide téréphthalique (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 suivants:

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

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

Caractéristiques mécaniques:

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

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.

15 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 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 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:

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

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 open-end, l'un avec une vitesse de rotor de 72 000 t/min (5A), l'autre avec une vitesse de rotor de 92 000 t/min (5B).

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

	5A	5B
45		
– Numéro métrique	50,4	50,2
– Résistance g	260	236
– Allongement à la rupture %	7,8	6,4
50		
– Torsion tours/m	919 Z	919 Z

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) dans les conditions suivantes:

60	– armure toile
	– chaîne encollée de manière habituelle
	– contexture du tissu: . chaîne 30 fils/cm
	. trame 26 coups/cm
65	– poids au m ² : 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.

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

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

10 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 brossage/rasage n'est pas nécessaire sur les tissus issus des fibres selon l'invention.

15 EXEMPLE 6

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:

- 20 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,
- 25 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 TiO₂ en suspension dans 19 l/heure de EG où le produit est chauffé à 282°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 11 570, un indice de polydispersité de 1,51 et que la pression est de 2 bars environ et la température de 280°C,
- 30 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.

35 Le PET modifié, de viscosité à l'état fondu 85 Pa.s, 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 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 sont récupérées dans un pot de filature.

40 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 3,29 X puis une seconde fois dans un tube de 8 m de long contenant de la vapeur d'eau à 110°C, à un taux de 1,23 X. Le taux global est de 4,05 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 chauffage haute fréquence.

50 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
55	– Ténacité en cN/tex	41
	– Allongement en %	22
	– Retrait en %	4,1
60	– IFA: avant teinture	7000
	après teinture	4800

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

65 A partir des fibres obtenues ci-dessus, on prépare des filés de fibres en mélange avec des fibres de

CH 682 491 A5

coton cardées 50/50 de numéro métrique 50/1 (50 m dans 1 g) selon un procédé open-end avec une vitesse de rotor 65 000 t/min.

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

5	– Torsion tours/mètre	919 sens Z
	– Allongement rupture %	8,5
	– Numéro métrique (Nm)	49
10	– 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 conditions suivantes:

15	– armure toile
	– chaîne encollée de manière habituelle
20	– contexture du tissu: . chaîne 30 fils/cm . trame 27 coups/cm
	– poids au m ² : 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:

	Résistance Rupture (kg)		Allongement Rupture %	
	chaîne	trame	chaîne	trame
30	45	40,9	14,2	20,1

Test de boulochage R.T.P.T sur tissu (norme AFNOR 6-07-121)

35	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:

40	5'	15'	30'	45'	55'
45	4	4	4	4	4

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

Revendications

1. Procédé pour l'obtention continue d'un polyteréphthalate d'éthylène modifié par réaction d'estérification directe entre l'acide téréphthalique et l'éthylène glycol puis polycondensation, 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 Mw comprise entre 9000 et 16 000 et 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.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le 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 prépolymère possède une masse moléculaire moyenne en nombre Mw comprise entre 11 000 et 14 000.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le silicate de méthoxyéthyle ou de propyle est introduit au moment où le 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.

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.

5 7. Polyéthylène téréphtalate modifié obtenu par le procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que:

- les enchainements -SiO- sont présents à raison de 300-700 ppm de silicium,
- il est exempt de résidus catalytiques d'interéchange d'esters.

10 8. Polyéthylène téréphtalate selon la revendication 7, caractérisé par le 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.

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 60 et 100 Pa.s.

15 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 de coton pour les applications en tissage, à base de polytéréphtalate d'éthylène modifié obtenu par le procédé selon la revendication 1, lesdites fibres possédant:

- 20 - un allongement à la rupture $< 25\%$
- une ténacité ≥ 40 cN/tex
- 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

25 13. Fibres selon la revendication 12, caractérisées par le fait que l'allongement à la rupture est $\leq 20\%$.

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

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

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

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

18. Procédé pour l'obtention de fibres exemptes de boulochage, à base de téréphtalate d'éthylène (PET) modifié obtenu par le procédé selon la revendication 1, modifiées pour l'utilisation en tissage en mélange avec des fibres de coton, caractérisé par le fait que:

- 35 - le polytéréphtalate d'éthylène modifié, de viscosité à l'état fondu à 290°C comprise entre 60 et 100 Pa.s 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 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.
- 40 - fixées à une température comprise entre 170 et 200°C sous une 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.

45

50

55

60

65