



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

CH 654 338 A5

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

// D 03 D 15/00

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: 1709/83

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

(22) Date de dépôt: 28.03.1983

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

(24) Brevet délivré le: 14.02.1986

(74) Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

(54) Fils et fibres à base de mélanges de polychlorure de vinyle et acétate de cellulose et leur procédé d'obtention.

(57) On décrit des filaments, fils, fibres, constitués d'au moins 70 % de polychlorure de vinyle et jusqu'à 30 % en poids d'acétate de cellulose 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 23 cN/tex, un allongement inférieur à 60 %, de préférence inférieur à 50 %, un pouvoir d'absorption d'au moins 50 %, de préférence au moins 70 %, un retrait dans l'eau bouillante et dans la vapeur d'eau à 105°C inférieur à 5 %.

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, tricots, etc..., capables d'être teints au bouillon.

REVENDICATIONS

1. Filaments, fils, fibres à base de polychlorure de vinyle et d'acétate de cellulose, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués de:

- 70 à 92% en poids de polychlorure de vinyle,
- 8 à 30% en poids d'acétate de cellulose,

et qu'ils possèdent après rétraction dans l'eau bouillante une ténacité d'au moins 20 cN/tex, un allongement à la rupture inférieur à 60%, et un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5%.

2. Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un taux de retrait dans la vapeur d'eau saturée à 105°C inférieur à 5%.

3. Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 3%.

4. Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent une ténacité d'au moins 23 cN/tex.

5. Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un allongement inférieur à 50%.

6. Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent un pouvoir absorbant selon la norme DIN N° 53814 d'au moins 50%, de préférence 70%.

7. Procédé pour l'obtention des filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on file une solution de concentration en polymères comprise entre 15 et 30%, dans un bain coagulant constitué d'eau et de diméthylformamide en proportions pondérales comprises entre 60/80 et 20/40, maintenu à une température comprise entre 0 et 15°C, les filaments étant ensuite étirés en milieu eau/diméthylformamide à un taux compris entre 2 et 4 X, lavés et étirés de nouveau en milieu fluide aqueux à une température supérieure à 90°C, à un taux compris entre 2 et 4 X, le taux global d'étirage étant compris entre 6 et 11 X, ensimés puis soumis à un traitement de stabilisation sous tension en milieu fluide aqueux à une température égale ou supérieure à 100°C et enfin rétractés à l'état libre en milieu fluide aqueux à température égale ou supérieure à 100°C.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le premier étirage est effectué à une température comprise entre 20 et 50°C dans un bain constitué de 30 à 70% en poids de diméthylformamide et 70 à 30% en poids d'eau.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le deuxième étirage est effectué dans un bain d'eau bouillante.

10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le traitement de stabilisation sous tension est effectué dans un bain d'eau bouillante.

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le traitement de stabilisation est effectué 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 7, 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 70% en poids de polychlorure de vinyle ordinaire et jusqu'à 30% en poids d'acétate de cellulose.

Les fibres à base de polychlorure de vinyle sont appréciées dans le domaine textile en raison de certaines propriétés particulières telles qu'inflammabilité, triboélectricité négative, résistance à la lumière, inertie chimique 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 possédant une température de transition du second ordre (Tg) 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 fixation, mais 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 un 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 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 basée 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 (Tg) 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 6.7.1983, 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.

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 une solution 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 majoritaire de polychlorure de vinyle ordinaire possédant de bonnes caractéristiques mécaniques, en particulier à la fois une bonne ténacité, un allongement peu élevé et un faible taux de retrait résiduel, permettant après transformation textile la teinture au bouillon de tels fils et fibres par addition d'une quantité minoritaire d'acétate de cellulose. De tels fils et fibres peuvent de plus être obtenus par un procédé continu économique et industriel.

Plus particulièrement, la présente invention concerne des filaments, fils, fibres constitués de 70 à 92% en poids de polychlorure de vinyle ordinaire et 8 à 30% en poids d'acétate de cellulose possédant, après rétraction dans l'eau bouillante, une ténacité d'au moins 20 cN/tex, un allongement inférieur à 60%, et un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5%.

En général, ils possèdent une ténacité d'au moins 23 cN/tex, un allongement inférieur à 50%, une stabilité dimensionnelle dans la vapeur d'eau saturée à 105°C inférieure à 5% et un pouvoir d'absorption selon la norme DIN supérieur à 50%, généralement supérieur à 70%.

La présente invention concerne également un procédé pour l'obtention des fils et fibres contenant 8 à 30% d'acétate de cellulose et 70 à 92% de polychlorure de vinyle, qui consiste à filer une solution de concentration en polymère comprise entre 15 et 30% en poids dans un bain coagulant contenant 60 à 80% en poids de diméthylformamide et 20 à 40% d'eau, maintenu à basse température, de préférence entre 0 et 20°C. Les filaments subissent ensuite un premier étirage qui est effectué dans un milieu constitué d'eau et de diméthylformamide, à un taux compris entre 2 et 4 X, de préférence à une température pouvant être comprise entre 5 et 40°C environ. Les filaments sont ensuite lavés, généralement à l'eau, puis de nouveau

tirés en milieu fluide aqueux à une température supérieure à 90°C, à un taux de 2 à 4 X, le taux total d'étirage étant compris entre 4 et 11 X, ensimés, stabilisés sous tension en milieu fluide aqueux à une température supérieure ou égale à 100°C puis rétractés à l'état libre en milieu fluide aqueux, à température égale ou supérieure 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 tels que définis 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 l'expression acétate de cellulose, on entend aussi bien l'acétate dit secondaire que le triacétate, c'est-à-dire pratiquement un acétate de cellulose dont le taux de substitution des groupes alcools par les groupes acétyle est compris entre 1,8 et 3 par chaînon glucose (taux d'acide acétique combiné compris entre 45,68 et 62,5%).

Les fils et fibres selon la présente invention possèdent, de manière surprenante, des qualités mécaniques et une stabilité dimensionnelle supérieures aux fils et fibres issus de chacun des constituants séparés. En particulier, ils possèdent après rétraction dans l'eau bouillante une ténacité d'au moins 20 cN/tex, de préférence au moins 23 cN/tex, un allongement inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50%, ces deux facteurs étant liés de manière essentielle à un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 5%, plus généralement inférieur à 3%.

En effet, les valeurs de ténacité et d'allongement ne peuvent avoir de signification réelle que liées au taux de retrait résiduel car, avant le traitement de rétraction finale, ces deux caractéristiques sont d'un niveau supérieur, mais alors le retrait résiduel reste beaucoup trop important pour que de telles fibres puissent être transformées en conservant des qualités textiles intéressantes.

Avant d'effectuer l'opération de filage, on prépare les solutions de la manière suivante: on réalise tout d'abord une solution diluée d'acétate de cellulose dans le diméthylformamide à température ambiante sous agitation, puis on ajoute de préférence le polychlorure de vinyle sous forme de poudre sous forte agitation en abaissant la température de la solution à moins de 10°C.

Les solutions, de concentration comprise entre 15 et 30% en poids, de préférence 18 à 25%, sont d'abord chauffées jusqu'à 80°C jusqu'à dissolution complète, puis filées dans un bain aqueux de diméthylformamide dont la teneur diméthylformamide/eau en poids varie de 60 à 80% en diméthylformamide et 40 à 20% d'eau, le bain coagulant étant maintenu à une température comprise entre 0 et 20°C. Les filaments sont repris et subissent un premier étirage dans un milieu constitué d'eau et de diméthylformamide, en proportion 30/70 à 70/30 à un taux compris entre 2 et 4 X, par exemple par passage sur des rouleaux associés ou dans un bain, à une température pouvant aller de 5 à 40°C environ, la valeur du taux d'étirage dépendant évidemment du milieu et de la température.

En particulier, le taux d'étirage est d'autant plus élevé que la température est plus élevée également.

Les filaments sont ensuite lavés à l'eau, généralement à contre-courant, à température pouvant varier de la température ambiante à 60°C, étirés une seconde fois dans un milieu fluide aqueux, par exemple dans un bain d'eau bouillante ou dans un tube, à un taux compris entre 2 et 4 X, le taux global d'étirage étant compris entre 4 et 11 X.

Après ensimage de manière habituelle, les filaments sont stabilisés sous tension en milieu fluide aqueux à température supérieure ou égale à 100°C. La stabilisation peut être réalisée par exemple par

passage dans un bain d'eau bouillante ou par stabilisation en présence de vapeur d'eau sous pression pendant 1 à 3 s, à température comprise entre 105 et 130°C.

La rétraction libre est ensuite effectuée dans un milieu fluide aqueux tel que l'eau bouillante pendant au moins 10 min, de préférence au moins 20 min, ou dans la vapeur d'eau saturée, par exemple par passage dans une buse telle que décrit dans le brevet français N° 83.329/1289491. 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 facilite la transformation textile ultérieure.

De même, quand la rétraction est effectuée dans l'eau bouillante, celle-ci est de préférence précédée d'un frisage mécanique selon tout procédé connu.

Le fils et fibres ainsi obtenus possèdent des caractéristiques mécaniques meilleures que celles des fibres de polychlorure de vinyle pur et d'acétate de cellulose pur, en particulier une meilleure ténacité, un allongement moindre lié à un bon taux de retrait résiduel, une meilleure stabilité dimensionnelle aux traitements thermiques, ce qui permet la teinture au bouillon de telles fibres, une bonne affinité tinctoriale aux colorants plastosolubles et surtout un excellent pouvoir absorbant selon la norme DIN N° 54814, même pour une faible proportion d'acétate de cellulose, ce qui est un élément tout à fait surprenant.

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

Les polymères en solutions filées selon la présente demande 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 des filaments à un prix intéressant et 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, les mesures de ténacité et d'allongement sont effectuées, 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:

On prépare une solution à 10% en poids d'acétate de cellulose (titre en acide acétique: 54,8%, DP de l'ordre de 180 à 190) dans du diméthylformamide à température ambiante sous agitation pendant 1 ½ h.

On ajoute à cette solution refroidie à 5°C du polychlorure de vinyle atactique (DP de l'ordre de 900) sous forte agitation, en quantité telle qu'elle contienne:

— 20% en poids d'acétate de cellulose par rapport à la quantité totale de polymère,

— 20% en poids de polymères par rapport à la solution totale.

On chauffe ensuite cette solution pendant 1 h à 85°C sous agitation et on la file à travers une filière de 3000 trous de diamètre 0,12 mm dans un bain coagulant diméthylformamide/eau (68/32 en poids), maintenu à 8°C.

Les filaments sont ensuite étirés dans un bain aqueux contenant 35% de diméthylformamide maintenu à 35°C à un taux de 3 X. Ils sont ensuite lavés à contre-courant à température ambiante puis étirés de nouveau dans un bain d'eau bouillante à un taux de 3 X et ensimés.

Les filaments sont soumis à une fixation dans un tube en pré-

sence de vapeur sous pression à 120°C pendant 2 s puis à une rétraction dans l'eau bouillante pendant 20 min.

Les filaments obtenus possèdent les caractéristiques suivantes:

Titre au brin (dtex)	3
Ténacité (cN/tex)	22
Allongement (%)	43
Retrait résiduel (eau bouillante) (%)	3
Indice de confort (pouvoir de rétention d'eau selon la norme DIN 53814 en %)	74
Retrait dans la vapeur d'eau saturée à 105°C (%)	3,5
Retrait dans la vapeur d'eau saturée à 115°C (%)	7,5

est effectuée à 85°C pendant 60 min sous agitation et on la file à travers une filière de 3000 trous de diamètre 0,12 mm dans un bain coagulant maintenu à 8°C, constitué de 70% en poids de diméthylformamide et de 30% d'eau.

Les filaments sont ensuite étirés dans un bain maintenu à 35°C constitué de diméthylformamide et d'eau dans un rapport pondéral 35/65 à un taux de 3 X, lavés à l'eau à contre-courant, étirés dans un deuxième bain contenant de l'eau bouillante à un taux de 3 X, ensimées; les filaments sont stabilisés en présence de vapeur d'eau sous pression à température de 120°C pendant 2 s puis rétractés dans un bain d'eau bouillante à 100°C pendant 20 min.

Les filaments obtenus possèdent les caractéristiques suivantes:

Titre au brin (dtex)	2,60
Ténacité (cN/tex)	23
Allongement (%)	43,5
Retrait résiduel (eau bouillante) (%)	3
Indice de confort (pouvoir de rétention d'eau selon la norme DIN 53814 en %)	63
Retrait dans la vapeur d'eau saturée à 105°C (%)	3,5

Exemple 2:

On prépare d'abord une solution d'acétate de cellulose dans le diméthylformamide de la manière indiquée dans l'exemple 1, puis on ajoute le polychlorure de vinyle en présence de 3 pour 1000 d'un stabilisant (par rapport au polymère), la concentration totale en polymère étant de 20% en poids et la proportion d'acétate de cellulose par rapport au poids total de polymère étant de 20%. La dissolution

15