



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 669 806 A5

⑤① Int. Cl. 4: D 06 P 3/79
D 06 B 3/02
D 01 F 6/10

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

⑳ Numéro de la demande: 258/86

㉔ Date de dépôt: 23.01.1986

㉓ Priorité(s): 26.03.1985 FR 85 04619

㉒ Brevet délivré le: 14.04.1989

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 14.04.1989㉒ Titulaire(s):
RHOVYL, Neuilly-sur-Seine (FR)㉒ Inventeur(s):
Chion, Pierre, Bar-le-Duc (FR)
Menault, Jacques, Charbonnières-les-Bains (FR)㉒ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

㉒ Procédé de teinture avant étirage de fils et fibres à base de polychlorure de vinyle.

㉒ On décrit un procédé de teinture en continu de fils à base de polychlorure de vinyle atactique obtenus par filage à sec, au cours de leur élaboration.

Les filaments non étirés sont imprégnés par une composition de teinture contenant au moins un colorant plas-tosoluble alors qu'ils possèdent une densité comprise entre 1,3 et 1,4 g/cm³ et fixés en continu en présence de vapeur d'eau sous pression à une température comprise entre 100 et 120 °C. Ils sont ensuite étirés en une ou plusieurs phases, fixés sous tension en présence de vapeur d'eau sous pression à une température comprise entre 100 et 130 °C et finalement ensimés et rétractés.

Un tel procédé permet une teinture rapide, à échelle industrielle, avec une bonne solidité des coloris.

REVENDECATIONS

1. Procédé de teinture en continu de fils à base de polychlorure de vinyle atactique, obtenus par filage à sec, caractérisé par le fait que les filaments non étirés sont:

- imprégnés par une composition de teinture maintenue à une température comprise entre 60 et 90° C et contenant au moins un colorant plastosoluble, alors qu'ils possèdent une densité comprise entre 1,3 et 1,4 g/cm³,
- fixés en continu en présence de vapeur d'eau sous pression à une température comprise entre 100 et 120° C pendant 2 à 20 secondes,
- étirés en une ou plusieurs phases,
- fixés sous tension en présence de vapeur d'eau sous pression à une température comprise entre 100 et 130° C pendant 1 à 20 secondes,
- ensimés et rétractés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la contrainte des filaments lors de l'imprégnation est comprise entre 0,065 g/dtex et 0,0150 g/dtex.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'imprégnation est effectuée par foulardage.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le nombre de passages des filaments dans le bain d'imprégnation est de 1, 2 ou 3.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement de fixation directement après imprégnation est effectué pendant 5 à 15 secondes.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement de fixation, après étirage, est effectué pendant une durée de 4 à 10 secondes.

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de teinture en continu de fils et fibres à base de polychlorure de vinyle au cours de leur élaboration.

Les fibres à base de PVC sont appréciées dans le domaine textile en raison de certaines propriétés particulières: ininflammabilité, résistance à la lumière, inertie chimique, et de leur pouvoir d'isolation thermique, électrique, acoustique.

Les textiles à base de polychlorure de vinyle sont habituellement colorés par teinture dans la masse au cours de leur production; mais, si ce procédé permet d'obtenir de couleurs de bonne solidité, tout changement de coloris constitue des contraintes qui rendent ce procédé peu économique.

Les fibres peuvent également être teintées à partir d'une solution ou dispersion aqueuse de colorants, les colorants les plus courants étant les colorants dispersés et les colorants basiques. Les colorants n'ont pas d'affinité chimique pour la fibre de sorte que la fibre teintée est constituée par une solution solide de colorant dans le polymère. Le processus de teinture consiste à obtenir cette solution en mettant la fibre écrue en présence d'une solution ou d'une dispersion aqueuse des colorants et à porter l'ensemble à une température permettant d'accélérer la vitesse de montée des colorants sans altérer le caractère textile de la fibre.

Les fibres faites à partir de polychlorure de vinyle atactique sont des fibres pratiquement amorphes, c'est-à-dire de cristallinité très faible (ne dépassant généralement pas 9%) qui est celle du polymère de départ.

Il s'ensuit que ces fibres ont la propriété de se rétracter lorsqu'elles sont soumises à une température supérieure à 100° C et, en se rétractant, elles perdent leurs propriétés mécaniques: la résistance baisse et l'allongement augmente si bien que, au-delà de 100° C, la travaillabilité desdites fibres devient difficile, voire impossible.

De ce fait, les procédés de teinture des fibres à base de polychlorure de vinyle connues à ce jour ne dépassent pas la température de 100° C et nécessitent des durées de teinture importantes pour com-

penser la faible température de fixation: les fibres peuvent être teintées en bourre ou en câble en discontinu et l'opération de teinture dure alors plusieurs heures. Elles peuvent aussi, lorsqu'elles sont sous forme de câble, être teintées en continu à des températures de l'ordre de 100° C, mais les temps de séjour sont trop élevés, de sorte que les vitesses de teinture sont faibles et les procédés onéreux.

Il a maintenant été trouvé qu'il était possible de teindre en continu des fibres à base de polychlorure de vinyle atactique à des températures peu élevées et de manière très rapide avec une bonne solidité des coloris.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de teinture en continu de fils à base de polychlorure de vinyle atactique, tel que défini à la revendication 1.

Dans la présente description, par l'expression «polychlorure de vinyle», on entend:

— l'homopolymère de chlorure de vinyle ordinaire, à prédominance atactique (c'est-à-dire obtenu par polymérisation à chaud) de poids moléculaire moyen en nombre $\bar{M}_n$ de 50 000 à 120 000, de préférence 60 000 à 90 000, et de température de transition du second ordre T_g 65 à 85° C, d'indice AFNOR environ 120 (selon la norme AFNOR T 51 013),

— les copolymères contenant au moins 85% en poids de chlorure de vinyle et jusqu'à 15% d'un comonomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle tel que l'acétate de vinyle, les esters et éthers vinyliques et (méth)acryliques, l'acrylonitrile, les oléfines telles que l'éthylène, etc.,

— les mélanges de polychlorure de vinyle ou d'un copolymère de chlorure de vinyle tel que défini ci-dessus avec un autre polymère de manière à améliorer les caractéristiques des articles obtenus (affinité tinctoriale, tenue thermique par exemple).

Parmi ces polymères, on peut citer les esters cellulotiques, la cellulose cyanoéthylée, l'alcool polyvinylique modifié par des sites esters, ou cyanoéthylé, le polyacrylonitrile, le polychlorure de vinyle surchloré dont la température de transition du second ordre est généralement au moins 100° C, d'indice AFNOR environ 110, le polychlorure de vinyle atactique ou son copolymère étant présent en proportion d'au moins 75%, de préférence 80%, dans le mélange de polymères, mais à condition que le mélange de polymères obtenus comporte au moins 75% ou 80% en poids d'unités chlorure de vinyle à prédominance atactique.

Dans le cadre de la présente invention, l'homopolymère de chlorure de vinyle ordinaire est utilisé de manière préférentielle.

Les fils et fibres selon la présente invention sont préparés selon le procédé dit de filage à sec à partir de solutions de polymère de concentration généralement comprise entre 20 et 30% en poids.

Après le filage à sec, les filaments provenant de plusieurs filières sont généralement réunis en un câble, pour une production à l'échelle industrielle, imprégnés de préférence par la technique de foulardage, au moyen d'une composition contenant au moins un colorant plastosoluble, et de préférence également des adjuvants tels que des agents épaississants, des agents mouillants et des agents acidifiants, généralement en dispersion dans de l'eau déminéralisée ou tout autre véhicule convenable.

Les meilleurs résultats de teinture sont obtenus lorsque la température du bain d'imprégnation est comprise entre 60 et 90° C, de préférence entre 70 et 80° C, la densité des fibres étant comprise entre 1,3 et 1,4 g/cm³.

Le rendement coloristique, évalué par le coefficient d'échange K (rapport de la quantité de bain d'imprégnation réellement prise à la quantité théorique représentée par la teneur en eau de la fibre), est également amélioré si l'on augmente le nombre de passages des filaments dans le bain d'imprégnation; le nombre de passages peut aller de 1 à 3 par exemple sans diminuer notablement le rendement du procédé.

La concentration de colorants est déterminée pour obtenir le coloris voulu, compte tenu d'un taux d'exprimage déterminé qui correspond à la relation:

$$E = \frac{\text{poids de matière après foulardage} - \text{poids de matière sèche}}{\text{poids de matière sèche}} \times 100$$

Le taux d'exprimage est généralement compris entre 15 et 25% et correspond à la quantité de bain absorbée par les filaments.

On a constaté que, pour obtenir une bonne solidité des coloris, il est nécessaire que la densité des fibres soit comprise entre 1,3 et 1,4 g/cm³, alors que, au moment de l'imprégnation, la teneur en eau de la mèche de filaments est comprise entre 10 et 30%, de préférence entre 15 et 25% en poids sous une faible tension. La teneur en eau des filaments provient de l'eau interstitielle entraînée dans le procédé, c'est-à-dire l'eau située entre les brins. Il ne s'agit donc pas d'eau contenue dans les filaments, dont la structure, après filage à sec, est substantiellement exempte d'eau.

Après la phase d'imprégnation, les filaments non étirés sont fixés en présence de vapeur d'eau sous pression en continu, à une température supérieure à 100° C, de préférence comprise entre 100 et 120° C; le temps de passage dans le système de fixation étant compris entre 2 et 20 secondes, de préférence entre 5 et 15 secondes.

Il est tout à fait surprenant qu'une durée de fixation aussi courte permette une bonne fixation du colorant, compte tenu de la concentration de la composition d'imprégnation.

La tension du câble peut être réglée de telle sorte qu'il se produise éventuellement un retrait, généralement la contrainte est comprise entre 0,065 g/dtex à 0,0150 g/dtex.

Les filaments sont ensuite étirés en une ou plusieurs phases dans des bacs d'eau chaude maintenus à des températures comprises entre 80 et 100° C, de préférence entre 85 et 98° C, à des taux compris entre 4 et 7 ×, de préférence 5 à 6 ×, puis ils sont fixés sous tension en continu en présence de vapeur d'eau sous pression, à une température comprise entre 100 et 130° C, pendant 1 à 20 secondes, de préférence 4 à 10 secondes.

Les filaments, ensimés de manière connue, subissent un traitement de rétraction à l'état libre, traitement qui peut être effectué dans l'eau bouillante pendant une durée variable, par exemple au moins 10 minutes, en général 10 à 20 minutes ou même plus, ou dans la vapeur d'eau saturée, par exemple par passage dans une buse telle que décrite dans le brevet français N° 83 329/1 289 491. Dans cette 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, lorsque la rétraction est effectuée dans l'eau bouillante, elle est précédée de préférence par un frisage mécanique.

Un tel procédé peut être réalisable en continu jusqu'à la phase de rétraction, ce qui permet une mise en œuvre industriellement facile et présente un intérêt économique important.

Pour effectuer une réalisation industrielle particulièrement économique, la présente invention est appliquée sur des câbles comprenant un grand nombre de brins, c'est-à-dire provenant du filage de plusieurs cellules de filage, de manière à obtenir des câbles comportant au moins 100 000 filaments pouvant aller jusqu'à 1 million de brins ou même plus.

La mesure de la densité des fibres est effectuée après lyophilisation à une température de l'ordre de -15° C sous une pression de 80 à 90 millitorrs de la manière suivante:

Principe de la méthode:

Une première pesée de l'échantillon est effectuée dans l'air: $M = v_d$ (en négligeant la poussée de l'air).

Une deuxième pesée est réalisée après immersion dans une huile de silicone de densité d' :

$$M' = V_d - V_d'$$

On déduit:

$$d = \frac{M}{M - M'} d'$$

Appareillage:

Paniers porte-échantillon numérotés.

Cristallisateur de 20 cm de diamètre.

Dessiccateur de 22 cm de diamètre avec robinet.

Pompe à vide (assurant 1 mm de Hg).

Balance au 1/10 équipée pour pesées par-dessous.

Fil Nylon 15 den avec petit crochet.

Bain thermostaté au 1/10 de degré placé sous la balance.

Becher de 3 litres.

Thermomètre au 1/10 de degré.

Electrode d'aluminium (Ets F.C. Dannatt, 198, rue Saint-Jacques, Paris 5°) de 6,25 mm de diamètre sur 15 cm de hauteur, percée à une extrémité.

Réactif:

Huile de silicone 47 V 50 (Rhône-Poulenc), 5 litres environ.

Echantillon:

Poids variable compris entre 1 et 3 grammes. (La précision sera d'autant meilleure que le poids sera plus grand.)

Mode opératoire:

Mesure proprement dite

Nouer le fil Nylon attaché au crochet de la balance de façon qu'il ne touche plus le liquide d'immersion.

Régler la balance à 0.

Peser l'échantillon sur le plateau de la balance M.

Le mettre dans un panier préalablement étalonné par pesée dans l'huile à la température de l'essai - poids: m (tare).

Immerger le panier dans le cristallisateur contenant de l'huile de silicone.

Mettre le cristallisateur dans le dessiccateur que l'on branchera sur la pompe à vide (au début du dégazage, il est bon de surveiller attentivement l'opération: l'air de l'échantillon s'échappant trop brutalement risque d'entraîner le fil hors du panier ou de donner lieu à un bouillonnement intense qui ferait déborder l'huile du cristallisateur; dans ce cas, arrêter la pompe quelques instants et la remettre en marche quand le bouillonnement s'apaise).

Laisser dégazer 1/2 heure en faisant vibrer le dessiccateur pendant les 10 dernières minutes pour faciliter le départ de l'air.

Fermer le robinet du dessiccateur.

Arrêter la pompe à vide, la débrancher.

Casser très lentement le vide à l'intérieur du dessiccateur.

Faire passer rapidement les paniers porte-échantillon dans le bain d'huile thermostaté.

Laisser la température s'équilibrer pendant 6 heures environ (ce temps dépend de la température extérieure et du nombre d'échantillons). La température doit être réglée au 1/10 de degré.

Dénouer le fil Nylon et faire tremper le petit crochet dans l'huile.

Régler la balance à 0.

Attacher le panier au crochet en prenant soin de ne pas le sortir du liquide (se servir pour cela d'un autre crochet à longue tige rigide).

Effectuer la pesée: m' de laquelle nous déduisons le poids M' de l'échantillon immergé:

$$M' = m' - m$$

Expression du résultat: densité

$$d = \frac{M}{M - M'} d'$$

d' étant la densité de l'huile de silicone à la température de l'essai, l'huile de silicone étant préalablement étalonnée.

La solidité des coloris au lavage et à la lumière est effectuée selon les normes ISO 105-E-01 et ISO 105-B-01 respectivement.

Exemple 1:

On prépare une solution de polychlorure de vinyle atactique (indice AFNOR 120; taux de chlore 56,5%) dans un mélange

sulfure de carbone et acétone à 50/50 en volume, de concentration en polymère 28%.

La solution maintenue à 70° C est filée à sec de manière connue à travers une filière de 900 trous. On réunit les fils provenant de plusieurs filières pour obtenir un câble comprenant 180 000 filaments.

Les filaments contenant 18% en poids d'eau sont alors imprégnés par un bain maintenu à 80° C comprenant:

- 100 g/l de colorant plastosoluble («CI Red 4»),
- 2 g/l d'un agent mouillant du type ester polyglycol sulfoné connu sous la marque «Uniperol W» (BASF),
- 2 g/l d'un agent dispersant qui est un mélange de solvant et de dérivé anionique d'acide gras connu sous la marque «Sylvatol 1» (Ciba),
- 10 g/l d'agent épaississant du type polyacrylonitrile estérifié de marque commerciale Solidokoll K. (Hoechst),
- 1 cc/l d'acide acétique de manière que le pH du bain soit maintenu entre 4 et 5,
- complément à 100% en eau déminéralisée.

Le taux d'exprimage du bain est de 20% et le coefficient d'échange du colorant «CI Red 4» est de 72%.

Les filaments imprégnés sont fixés en continu à la vapeur sous pression à une température de 118° C pendant 8 secondes et étirés dans un bain aqueux à 98° C à un taux de 5 ×.

Ils sont ensuite stabilisés en présence de vapeur d'eau sous pression, et sous tension, à une température de 112° C pendant 6 secondes, puis soumis à une rétraction en bain d'eau bouillante pendant 20 minutes environ et frisés mécaniquement.

Les filaments obtenus ont une ténacité de 20 cN/tex, un allongement de 80% et un titre final de 3,3 dtex.

Leur solidité au lavage est de 5 et à la lumière de 4.

Exemples 2 et 3:

On file un polychlorure de vinyle identique à celui utilisé dans l'exemple 1 et on imprègne un câble avec la même composition, mais en réalisant, dans un cas, une double imprégnation avec le bain de foulardage et, dans l'autre cas, une triple imprégnation.

Le coefficient d'échange, dans le cas de la double imprégnation, est de 93% et, dans le cas de la triple imprégnation, de 98%.

Les filaments sont ensuite fixés en présence de vapeur sous pression à 118° C pendant 8 secondes puis étirés, stabilisés et rétractés de la même manière que selon l'exemple 1. Leurs solidités sont les suivantes:

Solidité au lavage: 5-6

Solidité à la lumière: 4-5.