

Brevet N° **87859**
du **14 décembre 1990**
Titre délivré **22 JUL. 1991**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

L-3478



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

~~Rhône-Poulenc Fibres, 129 rue Servient, F-69003 Lyon,~~ (1)
~~représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des~~
~~Bruyères, L-1274 Howald, agissant en qualité de mandataire~~ (2)

~~dépose(nt) ce quatorze décembre mil neuf cent quatre-vingt-dix~~ (3)
~~à 15.00 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 pour l'obtention de fils pet avec une meilleure (4)
productivité (5)

2. la description en langue **française** de l'invention en trois exemplaires;

3. **2** planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **14.12.1990** ;

5. la délégation de pouvoir, datée de **Lyon** le **31.10.1990** ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

Paul ANTIKOW, 3 bis rue Paul Cazeneuve, F-69009 Lyon
François PINAUD, Chanteperdrix, Chemin du Cantonniau,
F-69530 Brignais

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)

brevet déposée(s) en (8) **France**

le (9) **20 décembre 1989**

sous le N° (10) **8917216**

au nom de (11) **Rhône-Poulenc Fibres**

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

55 rue des Bruyères, L-1274 Howald (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,

avec ajournement de cette délivrance à **6** mois. (13)

Le déposant / mandataire: **Waxweiler** (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

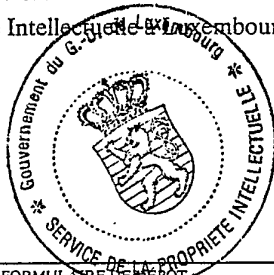
La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: **14.12.1990**

à **15.00** heures

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

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT
(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du"- (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir désignation séparée (suivra))", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur s'y est ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt completé, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14)

REVENDICATION DE PRIORITE

L-3478

Dépôt de la demande de brevet

en France

du 20 décembre 1989 sous le numéro 8917216

M E M O I R E D E S C R I P T I F

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

par:

Rhône-Poulenc Fibres
129 rue Servient
F-69003 Lyon

pour: Procédé pour l'obtention de fils pet avec une
meilleure productivité

La présente invention concerne un procédé possédant une meilleure productivité pour l'obtention de filaments à base de polytéréphtalate d'éthylène (PET) non étirés.

Elle concerne également des fils modifiés non étirés à base de PET convenant pour la texturation par étirage fausse torsion.

Les fils polyesters non étirés généralement utilisables pour l'opération d'étirage-texturation par fausse torsion doivent présenter des propriétés d'orientation et de cristallinité faible, de manière à mieux orienter les macromolécules puis à cristalliser et fixer ainsi l'orientation au cours du processus d'étirage-texturation sans dégrader ou casser les filaments lors de la fixation thermique du fil.

Par exemple il est connu selon le brevet français n° 2151896 que des fils polyester non étirés et préorientés (POY-PET), directement utilisables pour la texturation par fausse torsion, peuvent être obtenus directement par filage en choisissant convenablement les vitesses de filage et les conditions de refroidissement. On obtient ainsi des filaments possédant une orientation, un allongement à la rupture et une cristallinité voulus. Les vitesses de filage préconisées sont préférentiellement comprises entre 2750 et 3200 m/min, toutefois inférieures à 4000 m/min pour éviter les casses de brins qui se produisent lors du filage. Généralement on admet qu'à 4000 m/min il se produit un début d'orientation cristallisée, limitant à cette vitesse l'obtention des fils POY PET.

C'est pourquoi des essais ont été réalisés pour améliorer la productivité lors du filage de fils POY PET par l'introduction au PET fondu (melt) de différents polymères sous forme de particules non miscibles : par exemple le brevet européen EP 47464 prévoit l'introduction de 0,2 à 10 % de polyacrylate ou -méthacrylate de poids moléculaire ≥ 1000 et l'EP 80274 prévoit l'introduction de polyamide ou polyéthylène formant des microfibrilles dans les filaments obtenus. Mais l'addition de polymère sous forme de fines particules présente des inconvénients lors d'une réalisation industrielle ; en particulier, elle nécessite une technologie très sophistiquée pour l'obtention de mélanges ayant une finesse et une stabilité dans le temps suffisantes pour permettre un filage fiable et sans casses de brins. De fait une telle technique n'est pas utilisable industriellement.

Il est également connu d'améliorer la productivité des fils polyester non étirés par introduction dans la chaîne de polymères de sites réactifs issus de composé tri- ou tétravalents.

Par exemple le brevet français n° 2355930 prévoit l'introduction de 1-15 meq de sites réactifs de ramification de chaîne/lg de polymère au moyen de composés tels que le pentaérytol, l'acide trimésique, le triméthylolpropane, l'acide pyromellique ou leurs esters.

L'EP 0263603 propose également de préparer des polyesters contenant 2-6 meq (par g. de PET) d'acide trimésique ou trimellique ou leurs esters pour l'obtention de fils préorientés aptes à la texturation.

L'utilisation de tels composés modifie la rhéologie du polymère en augmentant sa viscoélasticité de sorte que le filage de tels copolymères devient très délicat et présente des risques importants de casses de brins.

Par ailleurs il est connu selon l'EP 140559 de préparer des fils à base de polyester fortement orientés et étirés contenant des silices particulières ayant une taille moyenne de particule inférieure à 1 micron, qui, après filage et solidification, sont soumis à un conditionnement dans une atmosphère gazeuse maintenue à une température comprise entre 90 et 200 °C de manière à effectuer leur cristallisation. Les filaments obtenus présentent ainsi une meilleure uniformité.

La présente invention a pour objet la préparation de fils à base de PET non étirés, préorientés avec une productivité améliorée.

Plus particulièrement elle concerne un procédé pour améliorer la productivité du filage à l'état fondu d'un fil préorienté non étiré à base de PET à une vitesse d'au moins 3500 m/min, par incorporation au PET fondu, avant filage, de 0,03 à 0,1 % en poids de silice de combustion de dimension élémentaire particulière moyenne comprise entre 5 et 15 nm (50 et 150 Å), introduite sous forme de dispersion de concentration 2-10 % dans un mélange-maître du polyester à conformer, puis filage à l'état fondu du PET contenant la silice finement dispersée, les filaments étant alors refroidis au moyen d'un courant gazeux à température ambiante, ensimés de manière habituelle puis renvidés directement à une vitesse comprise entre 3500 et 5000 m/min.

Le gain de productivité est calculé sur la base du retrait du fil à 180 °C dans l'air sec ; il correspond à une augmentation de la vitesse de renvidage d'au moins 7 %, de préférence > 10 % - 15 % ou même plus.

Généralement les fils sont entrelacés avant d'être renvidés. De préférence la vitesse de renvidage est comprise entre 4000 et 5000 m/min.

La présente invention concerne également des filaments préorientés, non

étirés à base de PET contenant 0,03 à 0,1 % en poids de silice de dimension particulaire comprise entre 5 et 15 nm (50 et 150 Å) répartie régulièrement dans le polymère, présentant un retard à la cristallisation et à l'orientation.

Dans la description on entend par "polytéréphtalate d'éthylène" (PET) ou "polyester" les polyesters contenant au moins 80 % d'unités polyéthylène téréphtalate et 20 % d'unités dérivées d'un autre diol que l'éthylène glycol tel que diéthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol ou d'un autre acide que l'acide téréphtalique, par exemple l'acide isophtalique, l'hexahydrotéréphtalique, dibenzoïque etc ..

On peut éventuellement modifier le polytéréphtalate d'éthylène avec de faibles quantités en moles d'un agent de branchement comportant 3 à 4 groupements fonctionnels alcools ou acides tels que le triméthylol propane, le triméthylol éthane, le pentaérytrol, la glycérine, l'acide trimésique, trimellique ou pyromellique ; le polyester de départ peut également contenir des additifs connus tels que des agents stabilisants vis à vis de la lumière ou de la chaleur, des additifs destinés à réduire l'électricité statique, de modifier l'aptitude à la teinture tel que 3,5 -dicarboxybenzène sulfonate de sodium, des agents matifiants tel que le dioxyde de titane etc ..

Le polytéréphtalate d'éthylène utilisé selon la présente invention présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,5 et 0,75, de préférence entre 0,6 et 0,7 évaluée à partir d'une solution à 0,5 % en poids dans un mélange phénol/tétrachloroéthane à 25 °C. La viscosité intrinsèque est la limite à concentration nulle de la viscosité spécifique/concentration :

$$\text{- viscosité spécifique : } \frac{t-t_0}{t_0C}$$

t = temps d'écoulement de la solution de polymère

t₀ = temps d'écoulement du mélange solvant

C = concentration du polymère dans le mélange solvant

La mesure est faite au moyen d'un viscosimètre de type Ubelhod.

Sous l'expression silice de combustion, on entend le dioxyde de silicium obtenu par combustion d'un composé organosilicié et accessible dans le commerce sous différentes marques telles que le type Aérosil 300 de la Société Degussa. Les silices sont des charges ultrafines se présentant sous forme d'agrégats constitués de particules élémentaires de surface spécifique comprise entre 100 et 450 m²/g, dont la taille est comprise entre 5 et 15 nm (50 et 150 Å), plus généralement de l'ordre de la centaine d'Å et rassemblés en chaînes linéaires.

Selon l'invention la silice de combustion est mélangée à du PET sec identique au polyester à conformer dans un appareil de mélangeage en phase fondue tel que une extrudeuse double vis ou tout dispositif approprié, dans des proportions telles qu'un mélange maître à 1-10%, de silice, de préférence 1-5 % est obtenu sous forme de granulés à 275-290°C, de préférence environ 280-285 °C. Les granulés de mélange maître ainsi obtenus contiennent la silice très uniformément répartie. Cette répartition peut déjà être observée au microscope électronique au niveau du mélange maître ou du mélange final. Ils sont introduits, dans des proportions diverses selon le taux de silice désiré dans le PET à l'état fondu avant le filage, par exemple au moyen d'une extrudeuse double vis malaxeuse, chauffée entre 270 et 290 °C ou tout autre moyen approprié.

Le filage est réalisé aux températures habituelles pour le PET entre 275 et 290 °C, de préférence voisine de 280 °C et les filaments sont refroidis sous la filière par un courant gazeux de refroidissement puis ensimés et renvidés à des vitesses comprises entre 3500 et 5000 m/min. Les conditions de refroidissement peuvent varier en fonction du dispositif de refroidissement utilisé, de la vitesse précise du filage, du titre et du nombre de filaments, ces réglages étant du ressort de l'homme de métier.

De préférence les filaments sont entrelacés et/ou entremêlés avant le renvidage pour une meilleure dévidabilité ultérieure.

Le procédé selon l'invention, de manière surprenante et inattendue, permet d'obtenir des filaments non étirés, préorientés avec une productivité améliorée supérieure à 7 %, généralement supérieure à 10 ou 15 % ou même plus, due à un retard à la cristallisation et à l'orientation des filaments : c'est-à-dire que pour un même niveau de cristallisation des filaments, la vitesse de renvidage est supérieure à 7 %, généralement 10 à 15 % ou même plus.

Les études scientifiques montrent que jusqu'à 4000 m/min environ, une augmentation de la vitesse de filage se traduit essentiellement par une augmentation de l'orientation moléculaire des fils. Au delà de 4000 m/min environ, apparaît une orientation cristalline développée essentiellement par la contrainte de filage, qui est surtout fonction de la vitesse d'appel et du titre des filaments et qui limite à cette vitesse l'obtention des fils polyester préorientés convenant pour l'étirage-texturation fausse torsion. Lors de l'obtention des fils PET à des vitesses comprises entre 3000 et 6000 m/min, l'augmentation de la cristallinité a pour conséquence une réduction progressive du retrait thermique qui passe de 60 % environ à quelques pourcents à 5000 m/min. On suppose que les cristallites fixent la structure

sous une forme étendue par des ramifications qui ne peuvent être détruites que par la chaleur au point de fusion du polymère.

Selon la présente invention il a été trouvé, de manière surprenante que l'introduction de 0,03 à 0,1 % de silice de combustion provoquait un retard à la diminution du retrait des filaments en fonction de la vitesse de filage, retard qui correspond à un retard à l'orientation et à la cristallisation des fils obtenus le long du chemin de filage. Ce retard à la cristallisation permet d'obtenir des fils préorientés, non étirés, ayant des caractéristiques identiques à celles obtenues à des vitesses inférieures d'au moins 7 %, de préférence 10-15 % ou même plus, calculées par rapport aux valeurs du retrait dans l'air sec à 180 °C.

La mesure du retrait consiste à déterminer la variation de longueur d'une éprouvette de fil sous une prétension de 50 mg/tex après un traitement de 30 minutes dans une étuve à 180 °C.

La fig. 1 montre le décalage des valeurs de retrait en fonction de la vitesse de filage pour des fils chargés respectivement de 0,03 et 0,09 % de silice par rapport à un fil témoin du même polyester non chargé.

Une manière moins directe de mettre en évidence le retard à l'orientation des fils préorientés est la mesure du module sonique après traitement des fils sans contrainte à 100 °C pendant 2 minutes, le traitement thermique ayant pour but d'exacerber le phénomène. Elle témoigne de l'orientation macromoléculaire de la matière du fil. Elle repose sur la mesure du changement de phase électrique causé par les variations de longueur d'onde mécanique longitudinale d'un fil qui défile entre une sonde émettrice de fréquence 6750 cycles/sec. et une sonde réceptrice. Les changements de phase, par une relation simple, représentent directement les changements de la vitesse du son qui sont, par des changements bien connus, l'image des changements de module. Le module sonique ou dynamique est directement proportionnel au carré de la vitesse du son dans l'échantillon par la densité de la matière.

Les courbes représentées sur la fig. 2 montrent le décalage des valeurs du module sonique en cN/dtex des filaments chargés de silice (0,033 et 0,09%) par rapport à un fil PET témoin non chargé, après traitement thermique sans contrainte pendant 2 min. à 100 °C.

La présente invention permet donc de produire à des vitesses de filage comprises entre 3500 et 5000 m/min des fils POY préorientés non étirés présentant une structure cristalline et une orientation retardées (ainsi que les propriétés liées à cette structure des fils), correspondant à celles de fils obtenus à des vitesses inférieures de 7 %, voire 10 à 15 %,.

c'est-à-dire d'obtenir une meilleure productivité pour des fils PET destinés à la texturation par fausse torsion obtenus jusque là à des vitesses généralement inférieures à 4000 m/min environ. Au dessous de 3500 m/min, on remarque d'après les courbes que le retard à la cristallisation ne permet pas un apport important au niveau de la structure des fils et de telles vitesses sont peu intéressantes industriellement. Au delà de 5000 m/min, les fils obtenus deviennent des fils totalement orientés et étirés et ne conviennent plus pour l'application texturation par fausse torsion recherchée.

De tels fils PET chargés de silice se texturent aisément et plus rapidement que les fils PET préorientés connus par les procédés d'étirage-texturation simultanés, brochette ou friction. Ils peuvent par ailleurs aussi être utilisés pour toutes les transformations textiles telles que tissage, bonneterie ou la fabrication de nappes nontissées.

Par ailleurs l'introduction de silice comprise entre 0,03 et 0,1 % par rapport au polymère n'altère pas les propriétés mécaniques des fils, nécessaires pour une bonne utilisation ultérieure.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre indicatif mais non limitatif pour illustrer l'invention.

Exemples 1 à 3

On utilise un PET préalablement séché, de viscosité intrinsèque 0,67 mesuré sur une solution à 0,5 % en poids pour poids dans un mélange phénol/tétrachloréthane comme indiqué ci-dessus.

Le PET contient 0,5 % en poids de dioxyde de titane comme matifiant. Il est fondu à 285 °C dans une extrudeuse double vis, dans laquelle on ajoute un mélange maître du même PET contenant 2 % de silice de combustion (marque connue Aérosil 300 de la Société Degussa). en quantité telle que le mélange polymère final contienne :

- Ex. 1 : 0,033 % de silice
- Ex. 2 : 0,066 % de silice
- Ex. 3 : 0,1 % de silice

La silice de combustion se présente sous forme d'agrégats constitués de particules élémentaires de surface spécifique 300 m²/g mesurée par la méthode BET (norme AFNOR N T 45007) dont la taille des particules est comprise entre 5-15nm (50 et 150 Å). Le mélange de PET contenant la silice est filé à 283°C à travers une plaque filière comportant 2 fois 7 orifices

de section ronde de 0,34 mm de diamètre et dont la hauteur de l'orifice est égale à son diamètre. Le filage est effectué à débit par trou constant, de 13,5 g/min par fil (7 orifices). Les filaments sont refroidis par un courant d'air transversal à température ambiante envoyé à une vitesse de 50 m/min. Les brins sont convergés et ensimés simultanément à une température inférieure au point de transition vitreuse. Ils sont entrelacés au moyen d'une buse pneumatique (pression d'air 2 bars) et renvidés à différentes vitesses : 3500 - 4000- 4500 et 5000 m/min.

Les fils obtenus possèdent les caractéristiques suivantes comparativement à un fil témoin obtenu de manière identique mais sans silice.

Exemples : 1) 0,033 % 2) 0,06 % 3) 0,1 % témoin

Titre en dtex :

	1) 0,033 %	2) 0,06 %	3) 0,1 %	témoin
3500	38,5	38,6	38,6	38,6
4000	33,8	33,8	33,8	33,8
4500	30	30	30	30
5000	27	27	27	27

Ténacité à la rupture en cN/tex :

	1) 0,033 %	2) 0,06 %	3) 0,1 %	témoin
3500	21,8	20,8	19,75	21,5
4000	24	23	22,1	23,5
4500	23,3	22,3	21,3	27,2
5000	22,6	21,5	20,45	30,9

Allongement rupture en % :

	1) 0,033 %	2) 0,06 %	3) 0,1 %	témoin
3500	115,1	115	114,65	107,75
4000	86,1	84	82,3	74,5
4500	65,2	63,8	62,3	67,7
5000	44,2	43,2	42,3	61

Module de Young :

	1) 0,033 %	2) 0,06 %	3) 0,1 %	témoin
3500	204	200	197	220
4000	251	251	242	267
4500	314	314	310	343
5000	377	378	379	418

	1) 0,033 %	2) 0,06 %	3) 0,1 %	témoin
	-----	-----	-----	-----
Retrait en % :				

3500	49,9	50,1	51	41
4000	34,86	36	37,8	21,9
4500	20,6	24,2	26,9	12,5
4650	14,4		22,4	8,6
5000	8,5	11,4	15,14	2,5

Gain de productivité en % :

3500	7,46	7,5	8,4	
4000	9,2	10,9	11,7	
4500	15,2	12,9	16,4	
5000	7,8	9,8	13,8	

D'après les valeurs ci-dessus on remarque que les meilleurs gains de productivité sont obtenus avec les plus fortes charges en silice et que les caractéristiques ne sont en rien altérées par lesdites charges. Par ailleurs l'augmentation du retrait par rapport au fil témoin est supérieure à 20 %, généralement supérieure à 50 %. De tels fils se texturent aisément sur les machines habituelles de fausse torsion.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour améliorer la productivité lors du filage d'un fil préorienté, non étiré à base de polyéthylène téréphtalate (PET) à une vitesse d'au moins 3000 m/min, caractérisé par le fait que avant le filage, 0,03 à 0,1 % en poids de silice de combustion, de dimension particulaire comprise entre 5 et 15 nm, est introduite dans le polymère fondu sous forme de dispersion dans un mélange maître du même polymère que celui à conformer, puis filage du PET contenant la silice à l'état finement dispersé, les filaments étant ensuite refroidis au moyen d'un courant gazeux à température ambiante puis ensimés et revidés à une vitesse comprise entre 3500 et 5000 m/min.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la silice de combustion est introduite à raison de 0,05 à 0,1 % en poids.

3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le gain de productivité, évalué par rapport au retrait air sec des filaments à 180 °C est d'au moins 7 %.

4 - Procédé selon les revendications 1 et 3 caractérisé par le fait que l'amélioration de productivité est d'au moins 10 %.

5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le filage est réalisé à une vitesse comprise entre 4000 et 5000 m/min.

6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que les filaments sont entrelacés avant d'être revidés.

7 - Fils polyesters préorientés non étirés contenant 0,03 à 0,1 % de silice de combustion de dimension particulaire comprise entre 5 et 15 nm, présentant un retard à la cristallisation.

8 - Fils selon la revendication 7 contenant 0,05 à 0,1 % de silice.

9 - Fils polyesters préorientés non étirés selon la revendication 7 caractérisés par le fait que le retard à la cristallisation, mis en évidence par une augmentation du retrait (mesurée à 180 °C dans l'air sec) est d'au moins 20 %.

10 - Fils polyesters selon la revendication 7 caractérisés par le fait que le retard à la cristallisation mis en évidence par l'augmentation du retrait est d'au moins 50 %.

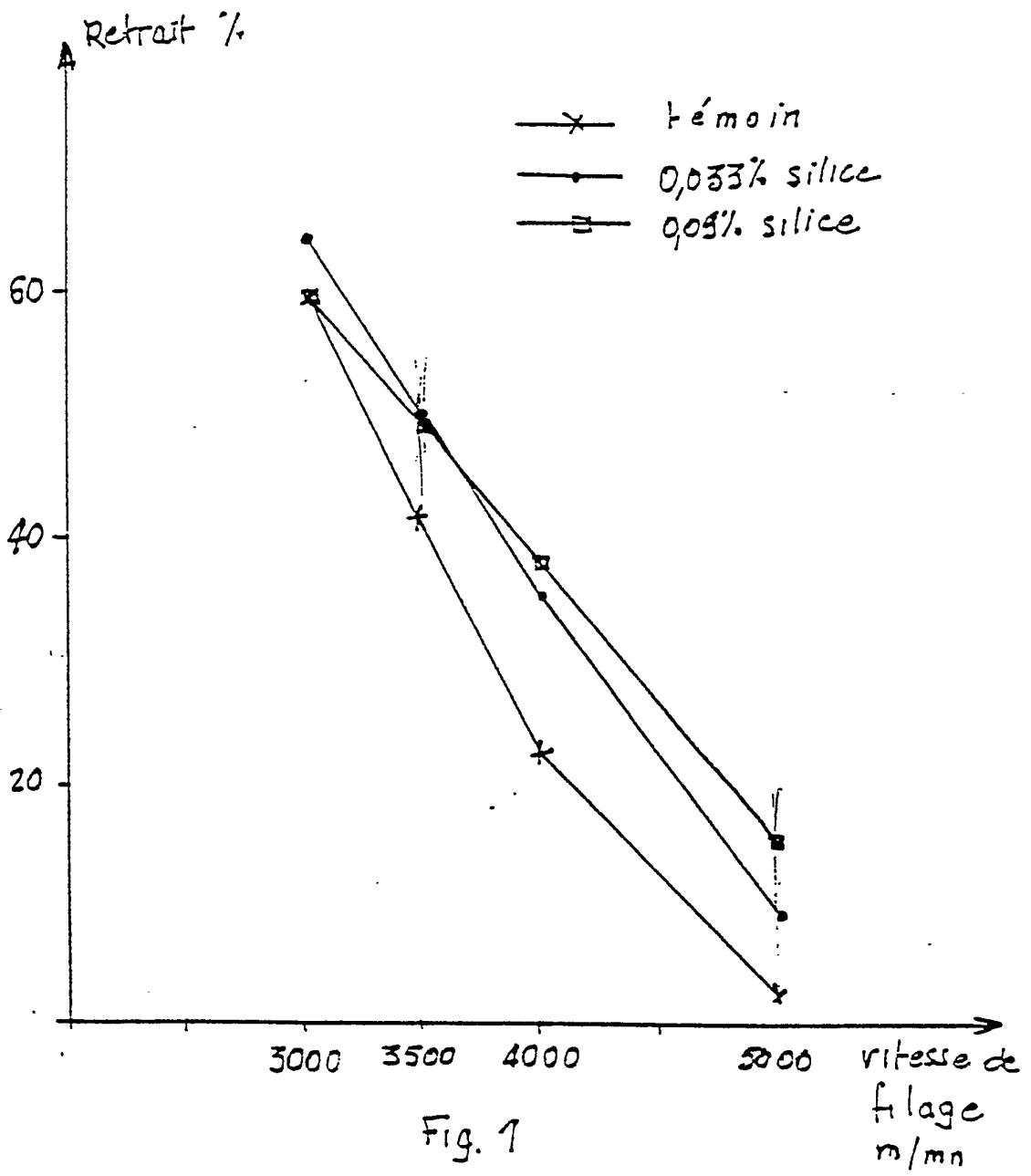


Fig. 1

Module sonique (cN/dtex)

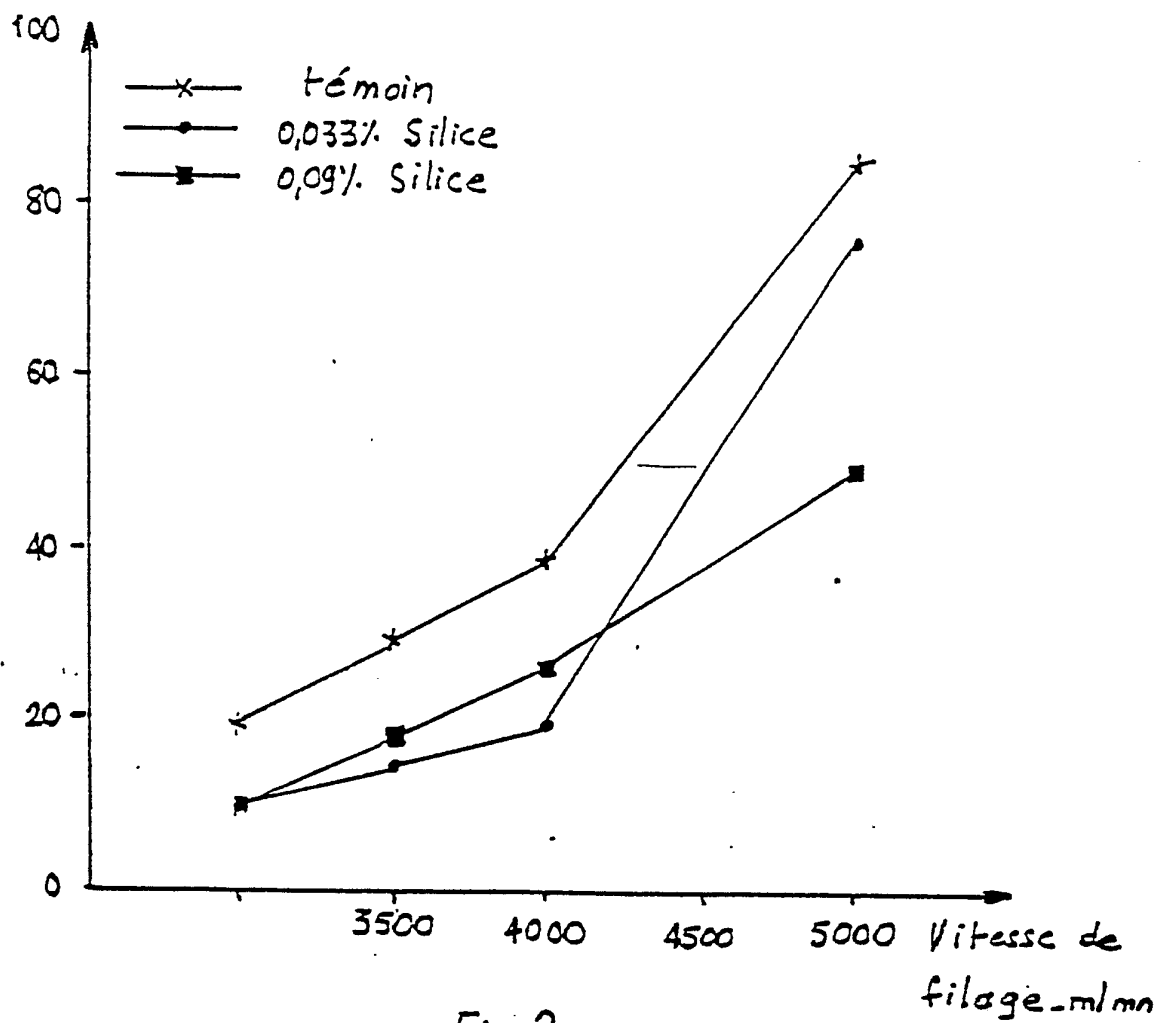


Fig 2