

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 386 987 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.09.2005 Bulletin 2005/38

(51) Int Cl.7: **D02G 3/44**

(21) Numéro de dépôt: **03291896.3**

(22) Date de dépôt: **30.07.2003**

(54) **Fil composite anti-feu à deux types de fibres**

Flammhemmendes Verbundgarn aus zwei Fasertypen

Composite flame-retardant yarn comprising two types of fibres

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **31.07.2002 FR 0209769**

(43) Date de publication de la demande:
04.02.2004 Bulletin 2004/06

(73) Titulaires:
• **Proline Textile**
80200 Buire Courcelles (FR)
• **Sofileta**
38300 Bourgoin Jallieu (FR)

(72) Inventeurs:
• **Paire, Christian**
38090 Bonnefamille (FR)
• **Lanier, Thierry**
38200 Vienne (FR)

(74) Mandataire: **Geismar, Thierry et al**
BREESE DERAMBURE MAJEROWICZ
38, avenue de l'Opéra
75002 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 533 931 EP-A- 0 908 546
EP-A- 0 943 705 DE-A- 3 307 449
US-A- 4 127 698

EP 1 386 987 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un fil composite anti-feu et un textile comprenant au moins une couche textile tissée ou tricotée formée avec un tel fil.

[0002] Le textile est typiquement destiné à la réalisation de vêtements de protection, notamment de vêtements pour militaire, pour pompier ou utilisés dans l'industrie. De façon particulière, l'utilisation du textile est adaptée lorsque le vêtement doit conférer à l'utilisateur une certaine protection thermique.

[0003] Pour de telles applications, il est connu d'utiliser des fils comprenant des fibres thermostables qui confèrent au vêtement de bonnes performances anti-feu et de résistance mécanique -en particulier en terme de résistance à l'abrasion, de ténacité et de stabilité lors de l'utilisation ou des différents lavages que le vêtement aura à subir-.

[0004] Toutefois, un problème qui se pose avec les fibres thermostables est leur impossibilité à être teintées ou imprimées de façon simple, notamment avec une technique standard de type fixé lavé.

[0005] C'est pourquoi, dans les applications considérées, les fils de l'art antérieur sont colorés par une technique de type pigmentaire dans laquelle les colorants sont enduits sur les fils.

[0006] Toutefois, cette technique ne permet pas d'obtenir une coloration suffisamment résistante, notamment vis-à-vis de l'abrasion, puisque l'enduction n'est que faiblement liée aux fils.

[0007] EP-A-0 237 451 propose d'utiliser des fils comprenant un mélange de fibres thermostables de bas module et de haut module, mais en outre, un autre problème qui se pose est celui du coût important des fibres thermostables.

[0008] C'est pourquoi, on a proposé d'utiliser des fils comprenant un mélange de fibres thermostables et de fibres ignifugées de coût moindre.

[0009] Toutefois, pour obtenir un fil composite qui satisfait les contraintes spécifiques des utilisations considérées, notamment en terme de résistance mécanique et de propriétés anti-feu, l'art antérieur propose d'utiliser des fibres ignifugées qui doivent être combinées à plus de 50% en poids de fibres thermostables.

[0010] Mais, dans un tel pourcentage, les contraintes de coloration mentionnées ci-dessus demeurent, de sorte qu'on a proposé d'intégrer dans les fibres thermostables un colorant spécifique qui est agencé pour se fondre dans les couleurs appliquées ultérieurement sur le tissu.

[0011] Cette solution ne donne que partiellement satisfaction, notamment du fait du pourcentage important de fibres thermostables, et est particulièrement limitante pour une application militaire dans laquelle la qualité initiale ou après entretien des couleurs imprimées ou teintées influe directement sur la qualité du camouflage conféré par le vêtement.

[0012] L'invention vise donc à remédier à cet incon-

vénient en proposant notamment un fil composite comprenant un pourcentage moindre de fibres thermostables, et ce sans affecter ni les propriétés mécaniques ni les propriétés anti-feu dudit fil.

[0013] Ainsi, lorsque le tissu est imprimé ou teint en une seule phase, c'est-à-dire en utilisant un seul procédé de coloration et donc en utilisant par exemple des fibres thermostables teintées dans la masse, le tissu présente un dichroïsme réduit en proportion de la diminution de la quantité de fibres thermostables.

[0014] En outre, toujours du fait de la réduction du pourcentage des fibres thermostables, le fil proposé présente un coût de production moindre par rapport à ceux de l'art antérieur.

[0015] A cet effet, et selon un premier aspect, l'invention propose un fil composite anti-feu comprenant :

- entre 70% et 90 % en poids de fibres ignifugées, lesdites fibres comprenant un matériau polymérique à base d'alcool polyvinylique ;
- entre 10% et 30% en poids d'au moins un type de fibres thermostables qui sont formées d'un matériau ininflammable.

[0016] Selon un deuxième aspect, l'invention propose un textile destiné à la réalisation de vêtements de protection, ledit textile comprenant au moins une couche textile tissée ou tricotée formée avec de tels fils.

[0017] D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui suit.

[0018] L'invention concerne un fil composite anti-feu composé de la combinaison de fibres spécifiques, ledit fil étant notamment utilisable pour la réalisation d'un textile pour vêtement de protection, par exemple pour militaire, pour pompier ou utilisé dans l'industrie. En effet, dans de telles applications, les contraintes, notamment en terme de propriétés anti-feu et de résistance mécanique, sont de plus en plus sévères de sorte qu'il existe une demande importante pour perfectionner les fils connus, et ce dans un coût maîtrisé.

[0019] Le fil comprend des fibres qui comprennent un matériau polymérique à base d'alcool polyvinylique.

[0020] Toutefois, ce type de matériau n'est pas ininflammable en tant que tel. C'est pourquoi, pour obtenir un fil anti-feu, les fibres utilisées doivent être ignifugées.

[0021] A cet effet, les fibres ignifugées peuvent comprendre un matériau polymérique ignifugeant. Dans un exemple particulier, le matériau ignifugeant peut être un polyhalogénure de vinyle, notamment un polychlorure de vinyle qui, lors de sa combustion, dégage une quantité de chlore suffisante pour rendre la fibre ininflammable.

[0022] Les fibres ignifugées ainsi obtenues présentent donc, lorsqu'elles sont soumises à une flamme ou à une source importante de chaleur, la double propriété de ne pas propager la flamme et de retarder l'augmentation en température du fil grâce à la fusion partielle des fibres.

[0023] Le problème qui se pose avec de telles fibres ignifugées est celui de leur stabilité thermique. En effet, l'absorption d'énergie thermique est obtenue grâce à la fusion partielle des fibres, ce qui entraîne une déformation de celles-ci.

[0024] Pour pallier cet inconvénient, les fibres ignifugées sont associées à au moins un type de fibres thermostables qui sont formées d'un matériau ininflammable. Par thermostable, on entend des fibres qui conservent leurs propriétés physiques dans des températures où les autres fibres les ont perdues.

[0025] Les fibres thermostables ont notamment pour fonction de renforcer, outre les propriétés thermiques, les performances mécaniques du fil. En particulier, l'utilisation de ces fibres permet d'obtenir une résistance à l'abrasion, une ténacité et une stabilité, notamment lors de l'utilisation ou des différents lavages, qui est compatible avec la réalisation de vêtements de protection. En outre, les fibres thermostables permettent de limiter la formation de trous dans le tissu lorsque celui-ci est soumis à une flamme, et donc d'améliorer la protection anti-feu conférée par le vêtement. Enfin, les fibres thermostables ont également un effet avantageux sur la limitation du retrait thermique du fil.

[0026] La demanderesse a fait des essais et a constaté que, en combinaison avec les fibres ignifugées particulières utilisées, la contribution des fibres thermostables était intéressante dès qu'elles étaient présentes en une quantité égale à 10% par rapport au poids total du fil. Ce faible pourcentage est particulièrement intéressant du fait d'une part du coût important de ces fibres thermostables et d'autre part de l'impossibilité de les imprimer ou de les teindre avec des techniques simples, notamment avec les techniques classiquement utilisées pour les fibres ignifugées. Cette contrainte est particulièrement importante dans le domaine militaire du fait que la qualité des couleurs imprimées ou teintées influe directement sur la qualité du camouflage conféré par le vêtement. Et, le faible pourcentage minimum de fibres thermostables nécessaire dans le fil suivant l'invention permet en outre d'utiliser des fibres thermostables dans lesquelles est intégrée une couleur spécifique qui est agencée pour se fondre dans les couleurs appliquées ultérieurement sur le tissu, et ce sans altérer notablement la qualité du camouflage obtenu.

[0027] Dans le cas où l'on souhaite un fil composite à plus haute résistance mécanique, il est également possible d'intégrer jusqu'à 30% de fibres thermostables par rapport au poids total du fil.

[0028] Les fibres thermostables peuvent être réalisées à base d'un matériau polymérique choisi dans le groupe comprenant les para aramides, les méta aramides, les polybenzimidazole-imides, les polybenzoxazoles, les polyacrylates, les polyphénols, les polyamide-imides, les poly-p-phenylènediamine-terephthalamides (PPTA ou M5).

[0029] Selon une réalisation, les fibres formant le fil sont mélangées de façon intime par une technique de

filature classique. Dans cette réalisation, le fil peut comprendre entre 10% et 20% de fibres thermostables pour optimiser le rapport entre les avantages techniques conférés par ces fibres par rapport à leur coût et à leur contrainte de coloration.

[0030] Dans un exemple particulier de fil selon cette réalisation de l'invention, on peut citer un fil formé de 85% en poids de fibres PVA FR commercial (c'est-à-dire de fibres formées à base d'alcool polyvinylique et d'une inclusion de polychlorure de vinyle) et de 15% en poids de fibres en meta aramide, qui présente des caractéristiques anti-feu (en terme de LOI (Limit Oxygen Index) c'est-à-dire de concentration minimum d'oxygène nécessaire pour entraîner l'inflammation du fil au contact d'une flamme), de résistance mécanique et de capacité de coloration qui sont particulièrement intéressantes dans le cadre des applications considérées. En particulier, le fil présente une LOI définie selon la norme ISO 4589-2 qui est supérieure à 25%.

[0031] Selon une réalisation, notamment dans le cas où l'on souhaite un fil à ténacité renforcée, le fil composite comprend deux types de fibres thermostables, l'un à ténacité standard -par exemple en meta aramide- et l'autre à haute ténacité - par exemple en para aramide-. Par le terme « haute ténacité » on entend typiquement une ténacité supérieure à 10cN/dtex, notamment supérieure à 15cN/dtex.

[0032] Dans cette réalisation, le fil peut être formé par mélange intime des fibres tel qu'exposé précédemment. A titre d'exemple, on peut citer un fil formé de 85% en poids de fibres PVA FR commercial, de 10% en poids de fibres en meta aramide et de 5% en poids de fibres en para aramide.

[0033] En variante, le fil peut être réalisé par une technique de type core-spun. Le fil comprend alors un fil d'âme formé avec les fibres thermostables à haute ténacité et, associé autour dudit fil d'âme, un enrobage formé des autres fibres. La quantité de fibres thermostables peut alors être typiquement fixée entre 20% et 30% en poids du fil.

[0034] Notons que dans cette réalisation, les contraintes de coloration des fibres thermostables à haute ténacité ne se posent pas du fait qu'elles sont disposées dans le fil d'âme.

[0035] L'invention propose donc une combinaison particulière de fibres qui permet de remplir de façon optimale notamment les contraintes de coloration mentionnées ci-dessus, et ce sans affecter les performances tant anti-feu que mécaniques du fil. En outre, le fil selon l'invention permet d'obtenir un textile de souplesse suffisante pour obtenir un toucher avantageux, et ce dans un coût compatible avec une production industrielle.

[0036] C'est pourquoi, les fils selon l'invention sont notamment destinés à la réalisation d'une couche textile tissée ou tricotée qui est utilisée dans un textile pour des vêtements de protection.

[0037] Comme expliqué précédemment, la couche

textile peut être avantageusement teint ou imprimé avec un minimum de dichroïsme, notamment en une seule phase, c'est-à-dire en utilisant un seul procédé de coloration, par exemple de type fixé lavé.

[0038] En outre, le textile peut comprendre, associé sur la couche textile, une couche imper-respirante -c'est-à-dire imperméable à l'eau liquide et au vent mais perméable à la vapeur d'eau- ininflammable de sorte à conférer cette propriété au vêtement de protection confectionné.

[0039] La couche imper-respirante peut être réalisée sous la forme d'une membrane ou d'une enduction micro poreuse et/ou hydrophilique, par exemple en polyuréthane ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE), et être associée à la couche textile par enduction sérigraphie d'un réseau de points adhésifs.

Revendications

1. Fil composite anti-feu comprenant :

- entre 70% et 90 % en poids de fibres ignifugées, lesdites fibres comprenant un matériau polymérique à base d'alcool polyvinylique ;
- entre 10% et 30% en poids d'au moins un type de fibres thermostables qui sont formées d'un matériau ininflammable.

2. Fil selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les fibres ignifugées comprennent en outre un matériau polymérique ignifugeant.

3. Fil selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le matériau polymérique ignifugeant est formé à base de polyhalogénure de vinyle, notamment de polychlorure de vinyle.

4. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les fibres thermostables sont réalisées à base d'un matériau polymérique choisi dans le groupe comprenant les para aramides, les méta aramides, les polybenzimidazole-imides, les polybenzoxazoles, les polyacrylates, les polyphénols, les polyamide-imides, les poly-p-phénylènediamine-terephthalamides.

5. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** comprend un type de fibres thermostables à haute ténacité.

6. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les fibres formant le fil sont mélangées de façon intime.

7. Fil selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend entre 10% et 20% en poids de fibres thermostables.

8. Fil selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** comprend un fil d'âme formé des fibres à haute ténacité et, associé autour dudit fil d'âme, un enrobage formé des autres fibres.

9. Fil selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend entre 20% et 30% en poids de fibres thermostables.

10. Textile destiné à la réalisation de vêtements de protection, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une couche textile tissée ou tricotée formée avec des fils selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Textile selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la couche textile est teinte ou imprimée.

12. Textile selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce qu'il** comprend, associée à la couche textile, une couche imper-respirante ininflammable.

Patentansprüche

1. Feuerfester Verbundfaden, umfassend:

- zwischen 70 Gew.-% und 90 Gew.-% flammwidrig imprägnierte Fasern, wobei die genannten Fasern ein polymerisches Material auf Polyvinylalkohol-Basis umfassen;
- zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-% wenigstens eines Typs thermostabiler Fasern, die aus einem unentflammbaren Material gebildet werden.

2. Faden gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flammwidrig imprägnierten Fasern darüber hinaus ein flammwidriges polymerisches Material umfassen.

3. Faser gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flammwidrige polymerische Material auf Vinyl-Polyhalogenid-Basis gebildet wird, insbesondere aus Polyvinylchlorid.

4. Faden gemäß Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermostabilen Fasern auf Basis eines polymerischen aus der Gruppe der Para-Aramide, Meta-Aramide, Polybenzimidazol-Imide, Polybenzoxazole, Polyacrylate, Polyphenole, Polyamid-Imide, Poly-P-Phenylendiamin-Telephthalamide ausgewählten polymerischen Materials realisiert werden,

5. Faden gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen Typ thermostabiler Fasern

mit hoher Festigkeit umfasst.

6. Faden gemäß Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die den Faden bildenden Fasern eng miteinander vermischt sind. 5
7. Faden gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zwischen 10 Gew.-% und 20 Gew.-% an thermostabilen Fasern umfasst. 10
8. Faden gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen aus Fasern mit hoher Festigkeit gebildeten Seelenfaden und eine aus anderen Fäden gebildete, um den genannten Seelenfaden zugeordnete Ummantelung umfasst. 15
9. Faden gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zwischen 20 Gew.-% und 30 Gew.-% thermostabile Fasern umfasst. 20
10. Zur Realisierung von Schutzkleidung bestimmtes Textil, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wenigstens eine gewebte oder gewirkte, mit Fäden gemäß Anspruch 1 bis 9 gebildete Textilschicht umfasst. 25
11. Textil gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilschicht eingefärbt oder bedruckt ist. 30
12. Textil gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine unentflammbare, dichte und atmende, der Textilschicht zugeordnete Schicht umfasst. 35

Claims

1. A fire-retardant composite thread comprising: 40
 - between 70% and 90% by weight flame-retarded fibres, the said fibres comprising a polymeric material based on polyvinyl alcohol;
 - between 10% and 30% by weight of at least one type of thermostable fibre formed from a non-flammable material. 45
2. A thread according to Claim 1, **characterised in that** the flame-retarded fibres also comprise a flame-retarding polymeric material. 50
3. A thread according to Claim 2, **characterised in that** the flame-retarding polymeric material is formed from polyvinyl halide, in particular polyvinyl chloride. 55
4. A thread according to any one of Claims 1 to 3,

characterised in that the thermostable fibres are produced from a polymeric material chosen from the group comprising para-aramids, meta-aramids, polybenzimidazole-imides, polybenzoxazoles, polyacrylates, polyphenols, polyamide-imides and poly-p-phenylenediamine-terephthalamides.

5. A thread according to any one of Claims 1 to 4, **characterised in that** it comprises a type of high-toughness thermostable fibre.
6. A thread according to any one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the fibres forming the thread are intimately mixed.
7. A thread according to Claim 6, **characterised in that** it comprises between 10% and 20% by weight thermostable fibres.
8. A thread according to Claim 5, **characterised in that** it comprises a core thread formed by high-toughness fibres and, associated around the said core thread, a covering formed by the other fibres.
9. A thread according to Claim 8, **characterised in that** it comprises between 20% and 30% by weight thermostable fibres.
10. A textile intended for producing protective clothing, **characterised in that** it comprises at least one woven or knitted textile layer formed with threads according to any one of Claims 1 to 9.
11. A textile according to Claim 10, **characterised in that** the textile layer is dyed or printed.
12. A textile according to Claim 10 or 11, **characterised in that** it comprises, associated with the textile layer, a non-flammable waterproof/breathable layer.