

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26047

(54) Fils et fibres de bonnes propriétés à base de mélange polychlorure de vinyle et de polychlorure de vinyle surchloré et procédé pour leur obtention.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 9). D 02 G 3/22; D 01 F 6/10; D 02 J 1/22, 13/00.

(22) Date de dépôt 8 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : RHONE-POULENC-TEXTILE, résidant en France.

(72) Invention de : Georges Achard et Pierre Chion.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne des filaments, fils, fibres, monofilaments et autres articles similaires en matière synthétique constitués de polychlorure de vinyle et de polychlorure de vinyle surchloré. Elle concerne plus particulièrement des fils et fibres de meilleures qualités mécaniques.

5

Il est déjà connu selon le brevet français 1 359 178 de préparer des fils et fibres constitués de mélanges de polychlorure de vinyle ordinaire et polychlorure de vinyle surchloré, ce dernier étant présent en proportion comprise entre 5 % et 80 %, de préférence au moins 10 %.

10

Les fibres ainsi obtenues peuvent supporter des températures de traitement thermique d'autant plus élevées que le pourcentage en polychlorure de vinyle surchloré dans le mélange est élevé, ce qui a pour conséquence une diminution du retrait thermique résiduel. Par contre, des pourcentages élevés en polychlorure de vinyle surchloré augmentent de manière importante le prix de revient des fils et fibres obtenus, ceci d'autant plus que leur procédé d'obtention est discontinu, en particulier le traitement thermique de fixation.

15

20

Le brevet français n° 85 126/1 359 178 préconise également l'utilisation de mélanges de polychlorure de vinyle atactique et chlorure de polyvinyle surchloré en proportion de 5 à 50 % du mélange et précise que les fibres obtenues peuvent, après filage et étirage, au lieu d'être stabilisées sous tension dans les conditions indiquées dans le brevet principal, être directement rétractées par chauffage dans un milieu approprié, par exemple l'eau bouillante. Mais, en pratique, les conditions de traitement précitées ne permettent l'obtention de fibres de bonnes propriétés que lorsque la proportion de polychlorure de vinyle surchloré est relativement importante. Dans l'exemple unique de ce brevet, les

25

30

...

ténactiés et allongements des fils obtenus sont bons grâce à la proportion relativement importante en polychlorure de vinyle surchloré : 20 % en poids. Par contre pour des teneurs en polychlorure de vinyle surchloré inférieures et des taux d'étirage moindres, de telles qualités sont impossibles à obtenir par ré-rétraction directe dans l'eau bouillante. A partir de 20 % en poids de polychlorure de vinyle surchloré et au-delà, si les qualités mécaniques des fibres sont bien meilleures, leur prix de revient augmente aussi en conséquence.

La difficulté avec ce type de mélange polychlorure de vinyle atactique et polychlorure de vinyle surchloré consiste donc, en fait, à trouver un compromis permettant d'obtenir des fibres possédant les qualités mécaniques les plus élevées possibles pour le prix de revient le plus faible possible.

La présente invention concerne des fils et fibres à base d'un mélange polychlorure de vinyle atactique et polychlorure de vinyle surchloré de bonnes caractéristiques mécaniques, même pour des mélanges contenant peu de polychlorure de vinyle surchloré, obtenues au moyen d'un procédé industriel continu, c'est-à-dire dans des conditions les plus économiques possibles.

De manière plus précise, elle concerne des filaments, fibres, fils à base d'un mélange de polychlorure de vinyle atactique et polychlorure de vinyle surchloré possédant un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieur à 2 %, un module d'élasticité supérieur à 3 kN/mm^2 , et une contrainte de retrait, après rétraction en milieu fluide aqueux à température comprise entre 98 et 130°C, supérieure ou égale à $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/dtex}$.

De préférence, le module d'élasticité est compris entre 3 et 5 kN/mm^2 , la contrainte de retrait, après rétraction à température comprise entre 98 et 130°C en milieu fluide aqueux, entre 2 et $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/dtex}$, et le retrait résiduel dans l'eau bouillante

...

inférieur ou égal à 1 %.

La présente invention concerne également un procédé pour l'obtention de tels fibres et fils à base de mélange de polychlorure de vinyle atactique et polychlorure de vinyle surchloré par filage d'une solution du mélange de polymères de manière connue en soi, étirage des filaments dans l'eau bouillante à un taux compris entre 3 et 6 X, stabilisation en continu sous tension à une température comprise entre 105 et 125°C en présence de vapeur d'eau sous pression pendant 1 à 3 secondes puis rétraction à température comprise entre 98 et 130°C en milieu fluide aqueux.

On entend par polychlorure de vinyle atactique essentiellement l'homopolymère de chlorure de vinyle ayant une température de transition de second ordre comprise généralement entre 65 et 85°C. Le polychlorure de vinyle est constitué de façon prédominante par la forme isomère atactique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un polymère dont les atomes de chlore et d'hydrogène sont en majorité situés au hasard des deux côtés de la chaîne constituant le squelette de la molécule. De ce fait, un tel polymère est normalement d'une nature non cristallisable. Un tel polymère est obtenu le plus couramment de la manière la moins onéreuse par les 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.

Le polychlorure de vinyle surchloré utilisable selon la présente invention peut être obtenu par exemple, par chloration d'une suspension de polychlorure de vinyle en présence de lumière active, ou par chloration à haute température, ou en présence de rayonnements chimiques actifs ; il possède généralement une température de transition du second ordre d'au moins 100°C.

Selon la présente invention, on utilise de préférence une proportion de 16 à 20 % en poids de polychlorure de vinyle surchloré par rapport au mélange des deux polymères. Le procédé de

...

l'invention peut aussi être appliqué à des mélanges contenant plus de 20 % en polychlorure de vinyle surchloré et dans ce cas conduit également à de meilleures qualités mécaniques des fils mais les articles ainsi produits possèdent un prix de revient supérieur.

5 Il est possible de descendre en dessous d'une proportion de 16 % en polychlorure de vinyle surchloré (par exemple jusqu'à 12 % ou même 10 %) mais les conditions du procédé doivent alors être optimales pour que les fils obtenus possèdent des qualités
10 mécaniques acceptables. Par exemple, il faut alors que les fils soient étirés très près du maximum de leur étirabilité et que la température de stabilisation soit portée également à son maximum en évitant toutefois les risques de casse ou de collage, ce qui diminuerait la souplesse du procédé selon l'invention.

15 Les fils et fibres selon la présente invention possèdent un module d'élasticité élevé, au moins 3 kN/mm^2 généralement compris entre 3 et 5 kN/mm^2 . Un tel module d'élasticité est élevé pour des fibres à base de mélange polychlorure de vinyle/polychlorure de vinyle surchloré, dont le module est généralement de l'ordre de
20 2 à $2,5 \text{ kN/mm}^2$ pour une même proportion de polychlorure de vinyle surchloré. Ceci est un fait important car le module est représentatif des caractéristiques mécaniques des fibres obtenues (résistance et allongement) et permet une bonne travaillabilité des fils et fibres sans que ceux-ci prennent du retrait au cours du travail textile ultérieur. Cette valeur élevée du module d'élasticité des
25 fils et fibres selon l'invention est d'autant plus intéressante qu'elle s'accompagne d'un très faible taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante : inférieur à 2 %, plus généralement inférieur à 1 % ou même à 0,5 %.

30 En effet, il est habituellement plus aisé d'obtenir sur des fils à base de polychlorure de vinyle de bons modules d'élasticité si l'on se contente de retraits résiduels plus élevés, par exemple
...

de l'ordre de 5 % ou plus. Mais de telles caractéristiques conduisent à des difficultés difficilement surmontables au stade du travail textile ultérieur.

De plus, on parvient sur les fils et fibres selon la présente invention à une meilleure maîtrise de leur degré d'orientation au stade final, c'est-à-dire après rétraction dans le fluide aqueux. Dans la présente demande le degré d'orientation est exprimé par les contraintes de retrait des fils et fibres obtenus.

La contrainte de retrait des filaments est mesurée au moyen d'un rétractomètre : les échantillons de filaments de longueur 4 cm, assemblés sous forme d'éprouvettes de titre 400 dtex en moyenne (chaque essai étant effectué sur deux éprouvettes) sont soumis, après chacune des différentes étapes d'étirage, de stabilisation et enfin de rétraction, à une élévation de température de 1°C par minute, de 30°C à 170°C. On mesure la force de rétraction exprimée en 10^{-2} g/dtex sur chaque éprouvette en fonction de la température. Cette contrainte de retrait ou force de retrait passe dans chaque cas par un maximum à une certaine température. C'est cette force de retrait maximale qui représente la caractéristique d'orientation moléculaire des produits, que l'on désigne par contrainte de retrait.

Les fils et fibres obtenus selon la présente demande conservent après la dernière phase du procédé, c'est-à-dire la rétraction dans le fluide aqueux, une contrainte de retrait d'au moins $1,6 \cdot 10^{-2}$ g/dtex alors que les fils à base de mélanges polychlorure de vinyle/polychlorure de vinyle surchloré tels que obtenus selon l'exemple du brevet 85 126/1 359 178 possèdent, après rétraction dans l'eau bouillante, une contrainte de retrait de $1 \cdot 10^{-2}$ g/dtex, ceci pour une proportion identique en polychlorure de vinyle surchloré par rapport au mélange. (cf. l'exemple comparatif ci-dessous).

Les fils et fibres selon la présente invention peuvent être obtenus selon tout procédé connu comme par exemple le filage en solution par un procédé à sec ou à l'humide, de préférence à sec.

...

On peut utiliser des solutions dans des solvants ou mélanges solvants connus tels que les mélanges perchloréthylène/acétone, le tétrahydrofuranne, la cyclohexanone, les mélanges benzène/acétone ou sulfure de carbone/acétone dans des proportions appropriées, cette liste n'étant pas limitative.

5 Selon le procédé de filage humide, les filaments sont coagulés dans un bain non solvant du mélange polymère mais miscible avec le solvant alors que selon le procédé de filage à sec, le solvant est évaporé au moyen d'air chaud et généralement récupéré. La concentra-
10 tion en polymère des solutions est généralement de l'ordre de 20-30 % en poids selon le procédé de filage à sec et seulement de 10-20 % en poids selon le procédé de filage humide, les solutions étant dans chaque cas de préférence filtrées avant le filage pour éliminer les particules de gel ou salissures susceptibles d'obstruer les orifices
15 de la filière.

Après le filage qui est effectué de préférence à sec, les filaments sont étirés pour leur conférer une orientation moléculaire et améliorer leurs caractéristiques mécaniques, à un taux compris entre 3 et 6 X. De préférence l'étirage des filaments selon la présente
20 invention comprend un préchauffage par exemple dans l'eau à des températures comprises entre 60 et 100°C, plus généralement entre 75 et 85°C. Un moyen pratique consiste à utiliser un bain d'eau chauffé. L'étirage proprement dit peut être effectué en 1 ou 2 stades, mais on préfère élever progressivement la température des filaments
25 par préchauffage, préétirage par exemple dans un bain dont l'eau peut être maintenue entre 70 et 95°C puis étirage en continu à une température un peu plus élevée que celle du préétirage, de préférence entre 85 et 100°C le taux d'étirage global étant de l'ordre de 3 à 6 X, de préférence de 3,5 à 5. Pour pouvoir obtenir un taux
30 d'étirage global de 6 il est plus facile de limiter l'étirage des filaments juste après la filière, par réglage de la vitesse des rouleaux de reprise.

...

Les filaments ainsi étirés subissent ensuite une stabilisation sous tension pour éviter tout retrait, en présence de vapeur d'eau sous pression à une température comprise entre 105 et 130°C de préférence entre 110-120°C pendant 1 à 3 secondes.

5 Après stabilisation ils sont soumis de préférence en continu à une rétraction libre qui peut être effectuée dans l'eau bouillante pendant une durée variable, par exemple au moins 10 minutes, en général de 10 à 20 minutes ou même plus ou dans la vapeur d'eau saturée par exemple par passage dans une buse telle que
10 celle décrite dans le brevet français 83 329/1 289 491. Dans une telle buse les filaments sont traités par de la vapeur d'eau saturée à une température comprise entre 110 et 130° et sont simultanément rétractés et frisés ce qui permet une meilleure travaillabilité textile ultérieure.

15 Dans le cas où la rétraction est effectuée dans l'eau bouillante celle-ci est de préférence précédée d'un frisage mécanique selon tout procédé connu, également dans le but de faciliter la travaillabilité ultérieure.

20 Le procédé selon la présente invention peut être réalisé totalement en continu depuis l'étirage ou même depuis la dissolution des polymères jusqu'à l'obtention des fils ou fibres définitifs. De ce fait, il est facile à réaliser industriellement de manière économique.

25 Les polymères ou solutions filées selon la présente demande peuvent contenir des charges habituelles telles que des stabilisants vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, azurants, pigments, colorants susceptibles d'améliorer certaines de leurs propriétés telles que leur couleur, l'affinité tinctoriale, la stabilité thermique et à la lumière, la résistivité électrique...

30 Un tel procédé conduit à des filaments de caractéristiques mécaniques meilleures que celles de fils à base de mélanges polychlorure de vinyle/polychlorure de vinyle chloré obtenus selon

...

les brevets français 1 359 178 et 85 126/1 359 178 à teneur en polychlorure de vinyle surchloré égale. Elles sont également meilleures que celles de filaments à base de polychlorure de vinyle atactique seul traité selon le procédé de la présente invention qui fait l'objet d'une demande de brevet déposée le même jour.

Les filaments et fibres selon la présente invention peuvent subir toutes les transformations textiles appropriées et sont utilisables pour la réalisation de tissus, tricotés, articles non tissés, seuls ou en mélanges avec d'autres fibres et peuvent en particulier subir tous les traitements habituels de lavage et nettoyage à sec dans des conditions appropriées.

Lesdits fils et fibres selon l'invention sont en outre particulièrement appréciés dans le domaine textile en raison de certaines propriétés inhérentes à la composition des mélanges : ininflammabilité, résistance à la lumière, inertie chimique et pouvoir d'isolation thermique, électrique et acoustique.

Les exemples qui suivent, dans lesquels les parties s'entendent en poids, sont donnés à titre indicatif mais non limitatif.

Exemple 1 -

On prépare une solution de polymère de concentration 28 % en poids, dans un mélange solvant sulfure de carbone/acétone à 50/50 en volume.

Le polymère est constitué d'un mélange de 82,5 % en poids de polychlorure de vinyle à prédominance atactique (indice AFNOR : 120 - selon la norme AFNOR T 51-013 - taux de chlore 56,5 %) et 17,5 % de polychlorure de vinyle surchloré possédant un taux de chlore de 69 % et un indice AFNOR de 110.

La solution ainsi obtenue est filtrée et, tout en étant maintenue à 70°C environ, est filée à travers une filière comportant 908 orifices de 0,06 mm de diamètre dans une cellule de filage à sec permettant la récupération continue du mélange solvant telle que décrite dans le brevet français 913 927. Les filaments sont

...

ensuite préchauffés dans un bain d'eau maintenu à 80°C puis étirés une première fois dans un bain d'eau maintenu à 85°C à un taux de 2,9 X, puis étirés une seconde fois dans un second bain d'eau maintenu à 95°C à un taux de 1,2 X (taux total 3,5 X). Les filaments sont ensuite stabilisés en continu sous tension dans un tube contenant de la vapeur saturée à 105°C, les vitesses d'entrée et de sortie des filaments étant rigoureusement identiques, et le temps de séjour dans le tube étant de 2 secondes.

Les filaments subissent ensuite un frilage mécanique et une rétraction libre dans l'eau bouillante pendant 20 minutes.

Les filaments ainsi obtenus possèdent les caractéristiques données dans le tableau ci-dessous.

Exemple 2 -

On reproduit l'exemple 1 en modifiant seulement la température de stabilisation dans le tube en présence de vapeur d'eau saturée qui est de 110°C. Les filaments obtenus présentent les caractéristiques données dans le tableau ci-dessous.

Exemple 3 -

On reproduit exactement l'exemple 1 mais en stabilisant les filaments en présence de vapeur d'eau à une température de 120°C.

Les caractéristiques des filaments sont groupées dans le tableau ci-dessous :

	<u>Exemple 1</u>	<u>Exemple 2</u>	<u>Exemple 3</u>
Titre au brin/dtex	2,57	2,47	2,31
Retrait résiduel % (dans l'eau bouillante)	0,9	0,9	0,9
Ténacité cN/tex	16,7	17,7	21,2
Allongement %	46,8	40,3	36,8
Module d'élasticité kN/mm ²	3,31	4,13	5,06
Contrainte (Après étirage de retrait)	11,7	11,7	11,7
10 ⁻² g/dtex (Après fixation	7,7	7,3	7,75
(Après rétraction	1,8	1,9	2,35

...

A titre de comparaison, une solution d'un mélange de polymères identique à celui décrit dans l'exemple 1 est filé dans les conditions indiquées ci-dessus. Les filaments sont étirés dans les mêmes conditions et à un même taux ; ils possèdent avant et après rétraction directe dans l'eau bouillante pendant 20 minutes les caractéristiques suivantes :

- contrainte de retrait après étirage $11,7.10^{-2}$ g/dtex
- contrainte de retrait après rétraction directe dans l'eau bouillante 1.10^{-2} g/dtex
- autres caractéristiques après rétraction eau bouillante :
 - ténacité 13,45 cN/tex
 - allongement 69,9 %
 - module d'élasticité $2,8 \text{ kN/mm}^2$

Exemple 4 -

- On prépare une solution identique à celle décrite dans l'exemple 1 et on la file de la même manière à travers une filière identique.

- Les filaments sont ensuite préchauffés dans un bain d'eau maintenu à 80°C, puis étirés une première fois dans un bain d'eau à 85°C à un taux de 2,5 X puis étirés de nouveau à un taux de 1,46 X dans un bain à 95°C de manière à obtenir un étirage total de 3,65 X.

- Les filaments subissent ensuite, en continu, un traitement de stabilisation en présence de vapeur sous pression à 105°C, pendant deux secondes, sous tension, les vitesses d'entrée et sortie des filaments étant identiques.

- Les filaments passent ensuite en continu dans une buse telle que décrite dans le brevet français 83 329/1 289 491 où ils sont soumis en continu à un traitement de rétraction dans la vapeur d'eau à une température moyenne de 120°C et frisés.

Les caractéristiques des filaments obtenus sont les suivantes :

...

	Titre au brin dtex	2,41
	Retrait résiduel dans l'eau bouillante %	0,35
	Ténacité cN/tex	18,4
	Allongement %	47,4
5	Module d'élasticité kN/mm ²	3,27
	(Après étirage	12,7
	(Après fixation	8,7
	10 ⁻² g/dtex (Après rétraction	2
	(	

RE V E N D I C A T I O N S

1/ - Filaments, fils, fibres à base de mélanges polychlorure de vinyle atactique/polychlorure de vinyle surchloré, caractérisés par le fait qu'ils possèdent :

- 5 - un taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante inférieure à 2 %
 - un module d'élasticité égal ou supérieur à 3 kN/mm^2
 - une contrainte de retrait après rétraction en milieu fluide aqueux à température comprise entre 98 et 130°C égale ou supérieure à $1,6.10^{-2} \text{ g/dtex}$.

10 2/ - Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait que la proportion de polychlorure de vinyle surchloré dans le mélange est compris entre 16 et 20 % en poids par rapport au mélange.

15 3/ - Filaments, fils, fibres selon la revendication 1, caractérisés par le fait que le taux de retrait résiduel dans l'eau bouillante est égal ou inférieur à 1 %, le module d'élasticité compris entre 3 et 5 kN/mm^2 et la contrainte de retrait, après rétraction à température comprise entre 98°C et 130°C en milieu fluide aqueux, comprise entre 2 et $3,5.10^{-2} \text{ g/dtex}$.

20 4/ - Procédé pour l'obtention de filaments, fils, fibres à base d'un mélange de polychlorure de vinyle atactique/polychlorure de vinyle surchloré, caractérisé par le fait que, après filage en solution de manière connue, les filaments sont étirés dans l'eau bouillante à un taux compris entre 3 et 6 X, stabilisés en continu sous tension à une température comprise entre 105 et 130°C en présence de vapeur sous pression pendant 1 à 3 secondes puis rétractés en milieu fluide aqueux à une température comprise entre 98 et 130°C.

25 5/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la phase d'étirage comprend :
30 - un préchauffage des filaments,
 - un préétirage des filaments à température comprise entre 70 et

...

95°C,

- un second stade d'étirage à une température comprise entre 85 et 100°C.

5 6/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la phase de stabilisation est effectuée à une température comprise entre 110 et 120°C.

7/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la rétraction est effectuée dans l'eau bouillante pendant au moins 10 minutes.

10 8/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la rétraction est effectuée en présence de vapeur saturée à une température comprise entre 110 et 130°C.

15 9/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les fils subissent un frisage mécanique après la phase de stabilisation.