

(19)



CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51)

Int. Cl.²: D 06 M 15/12

(12)

FASCICULE DE LA DEMANDE

A3

(11)

612 305 G

- (21) Numéro de la demande: 14209/75
- (61) Additionnel à:
- (62) Demande scindée de:
- (22) Date de dépôt: 04. 11. 1975
- (30) Priorité: France, 05. 11. 1974 (74.36705)
- (42) Demande publiée le: } 31. 07. 1979
(44) Fascicule de la demande
publié le: }
- (71) Requérant: Rhône-Poulenc Industries, Paris (France)
- (74) Mandataire: Kirker & Cie, Genève
- (72) Inventeur: Jean Neel et Robert Violland, Lyon (France)

- (56) Rapport de recherche au verso

(54) Utilisation d'un nouveau polyuréthane hydrosoluble pour l'encollage de fils textiles

- (57) On obtient les polyuréthanes hydrosolubles par réaction d'un polyester sulfoné avec un diisocyanate. Les groupes sulfoniques peuvent être portés par les restes d'acide sulfo-5 isophtalique ou d'acide sulfosuccinique. Le polyester a une teneur en soufre de 0,8 à 2% et la réaction entre le polyester et le diisocyanate se fait dans un rapport molaire $\text{NCO/OH} + \text{COOH}$ égal ou inférieur à 1.

Les solutions aqueuses contenant 5-6% des polyuréthanes ainsi obtenus sont limpides et stables et n'encrassent pas les métiers à tisser. On les utilise par exemple pour l'encollage des fils de chaîne en polyester.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

14209/75

I.I.B. Nr.:

HO 11 811

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente			
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.	
	<p><u>FR-A-1 496 584</u> (BAYER)</p> <p>* p. 5, résumé; p. 1, col. de droite, par. 4 à p. 2, col. de gauche, par. 1; p. 2, col. de gauche, par. 5: p.4, col. de gauche, par. 2.*</p> <p>-----</p> <p><u>GB-A-1 076 688</u> (BAYER)</p> <p>* p. 10, claim 1; p. 1, lignes 58-67; p. 4, lignes 35-39; p. 6, lignes 51-62*</p> <p>-----</p> <p><u>US-A-3 660 010</u> (P.C.GEORGOUDIS)</p> <p>* col. 8 et 9, claim 1*</p> <p>-----</p>	<p>II</p> <p>II</p> <p>II</p>	<p>Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2)</p> <p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente:</p> <p>X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung</p> <p>A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund</p> <p>O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: document intercalaire Zwischenliteratur</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung</p> <p>L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument</p>

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:

Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

Examineur I.I.B./I.I.B Prüfer

16 juillet 1976

REVENDEICATIONS

1. Utilisation, pour l'encollage de fils textiles, d'un polyuréthane hydrosoluble obtenu par réaction
 - d'un polyester anionique sulfoné de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000, dont l'indice d'acide est inférieur à 20 mg KOH/g et contenant 0,8 à 2% en poids de soufre,
 - avec au moins un diisocyanate,
 - le rapport molaire $\text{NCO}/\text{OH} + \text{COOH}$ étant égal ou inférieur à 1, le polyuréthane étant sous forme d'une solution aqueuse à moins de 40% en poids.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester anionique sulfoné résulte de la cocondensation
 - d'au moins un diacide organique, son anhydride ou l'un de ses diesters,
 - d'un diol, et
 - d'un diacide sulfoné ou un de ses diesters.
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le diacide entrant dans la composition du polyester est choisi dans le groupe formé par les acides adipique, orthophtalique, isophtalique, téréphtalique.
4. Utilisation selon les revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que le diol entrant dans la composition du polyester est l'éthylène-glycol, le diéthylèneglycol ou le néopentylglycol.
5. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le diacide sulfoné entrant dans la composition du polyester est l'acide sulfo-5-isophtalique ou l'acide sulfosuccinique.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le diisocyanate est un diisocyanate de toluylène, un diphenylméthane diisocyanate ou l'hexaméthylène diisocyanate.
7. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de polyuréthane hydrosoluble déposée sur les fibres est d'au moins 3% en poids de matière sèche.
8. Utilisation selon la revendication 1 pour l'encollage de fils textiles synthétiques.

L'invention concerne l'utilisation d'un nouveau polyuréthane soluble dans l'eau pour l'encollage des fils textiles, de préférence l'encollage des fils de chaîne pour tissage.

Dans l'industrie textile, on tend à tisser maintenant des fils synthétiques n'ayant que la torsion donnée par le métier de filature de fil continu, c'est-à-dire 10 à 15 t/m. Mais alors il est nécessaire, pour la bonne marche du tissage, d'utiliser des produits d'encollage de très haute performance du fait de l'impossibilité de tisser du fil à faible torsion, celui-ci n'ayant plus la cohésion suffisante. Bien entendu, ces produits doivent être éliminables par l'eau avant teinture.

Pour l'encollage des fils synthétiques, on a préconisé différents produits, par exemple:

- des produits à base de polymères acryliques ou vinyliques, mais ces produits ne conviennent pas ou conviennent mal pour l'application aux polyesters linéaires, tels que les polytéréphtalates d'éthylène, et les performances de ces produits restent limitées;
- des produits du genre polyesters aliphatiques ou aromatiques sulfonés, solubles dans l'eau. A titre d'exemple, on citera les polyesters obtenus à partir d'acide isophtalique, diméthylsulfo-isophtalate de sodium et diéthylèneglycol, ou à partir d'acide isophtalique, diméthylsulfo-isophtalate de sodium, acide adipique et diéthylèneglycol, ou bien à partir d'acide isophtalique-acides insaturés (maléique, itaconique), diéthylèneglycol et métabisulfite de sodium.

Les produits de ce genre dans le commerce ne donnent pas toujours entière satisfaction. En général, avec eux, on se heurte à des difficultés de différents ordres, à savoir du point de vue application ou bien du point de vue technologie de fabrication. Ainsi

la stabilité au stockage des solutions aqueuses est relativement courte, et les propriétés mécaniques des polymères sont insuffisantes si leur masse moléculaire moyenne en nombre n'atteint pas une valeur assez élevée. Mais, pour obtenir des polymères possédant des masses moléculaires moyennes en nombre de valeur élevée, on se heurte à des difficultés technologiques sérieuses, à savoir l'obligation d'opérer la condensation sous vide poussé et pendant des durées considérables. Un autre inconvénient, surtout avec les acryliques, réside dans le fait que ces produits provoquent un certain encrassement des métiers à tisser.

Suivant la présente invention, qui permet d'éviter les inconvénients précités, on utilise pour l'encollage de fils textiles un nouveau polyuréthane hydrosoluble obtenu par réaction:

- d'un polyester anionique sulfoné de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000, dont l'indice d'acide est inférieur à 20 mg KOH/g et contenant 0,8 à 2% en poids de soufre,
- avec au moins un diisocyanate,
- le rapport molaire $\text{NCO}/\text{OH} + \text{COOH}$ étant égal ou inférieur à 1, le polyuréthane étant sous forme d'une solution aqueuse à moins de 40% en poids.

Le brevet britannique N° 1076688 propose l'utilisation, pour l'imprégnation de matières textiles, de polyuréthane préparé par réaction de polyisocyanates avec des composés contenant de l'hydrogène réactif et contenant également des groupes anioniques. Toutefois, ces polyuréthanes sont insolubles dans l'eau et sont donc impropres à l'encollage des fils textiles. Il conviendrait par contre comme apprêt permanent améliorant la résistance des matières textiles au lavage.

Le polyuréthane utilisé selon l'invention peut notamment être obtenu en condensant, dans un premier temps, un diacide ou un de ses diesters avec un diol en présence d'un diacide avec un groupement sulfonique ou son ester en tant qu'élément anionique, les proportions relatives de l'élément anionique et du diacide non anionique étant telles qu'on introduit une teneur en soufre comprise entre 0,8 et 2% en poids en présence d'un catalyseur habituel de polyesterification. Plus particulièrement, on conduit l'opération de façon que le polyester présente un indice d'acide inférieur à 20 mg de KOH/g ou, encore mieux, inférieur à 5 mg de KOH/g, et un taux de soufre compris entre 0,8 et 2% en poids, de préférence entre 1,2 et 1,8%.

La valeur du rapport molaire $\text{NCO}/\text{OH} + \text{COOH}$ est choisie en fonction de la valeur désirée pour la masse moléculaire finale du polyuréthane. Cette valeur dudit rapport est concrétisée par le pourcentage en poids de diisocyanate introduit.

Pour la mise en œuvre de la réaction des diisocyanates sur les polyesters, on travaille en milieu solide ou en milieu fondu. De préférence, cette réaction est conduite en milieu fondu.

Le polyuréthane utilisé selon l'invention, qu'il soit notamment sous forme de poudre, granulés ou écailles, se dissout spontanément, même dans l'eau froide, en formant des solutions limpides.

Comme produit de départ pour la préparation des polyuréthanes utilisés selon l'invention, on cite, à titre illustratif et nullement limitatif, en tant que:

- 1) *diacides*, les diacides aliphatiques saturés ou insaturés, les diacides aromatiques, tels que les acides succinique, adipique, subérique, sébacique, les acides maléique, fumarique, itaconique, les acides orthophtalique, isophtalique, téréphtalique, les diacides présentant plusieurs noyaux aromatiques, les diacides arylaliphatiques, les anhydrides de ces acides et leurs diesters comme les diesters méthyliques, éthyliques, propyliques, butyliques, etc.;
- 2) *diols*, des glycols aliphatiques tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et les homologues supérieurs, le dipropylèneglycol et les homologues supérieurs, le butanediol-1,4, l'hexanediol-1,6, le néopentylglycol, des glycols cyclaniques tels que le cyclohexanediol, le dicyclohexanediolpropane;
- 3) *élément à groupement anionique*, les diacides sulfonates de sodium ou leurs esters tels que les dialkylsulfo-isophtalates et di-

alcoylsulfosuccinates comme le diméthylisophthalate-5-sulfonate de sodium ou le diméthylsulfosuccinate de sodium;

4) *diisocyanates*, les diisocyanates aliphatiques, cyclaniques, cycléniques, aryliques ou alcoylaryliques tels que l'hexaméthylène-diisocyanate, le tétraméthylhexaméthylènediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate, les m- et p-phénylènediisocyanates, les toluènes 2,4- et 2,6-diisocyanates, le dicyclohexylméthane-diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, le naphthalène-diisocyanate.

Le choix parmi ces différents éléments sera fait en fonction de la nature chimique de la surface que l'on désire traiter par le polymère et aussi en fonction des propriétés désirées pour le polymère lui-même.

Ci-après, on donne des exemples de préparation de polyuréthannes utilisables selon l'invention. Dans les exemples les parties, pourcentages et rapports s'entendent en poids, sauf indications contraires.

Exemple 1:

A) Préparation du polyester anionique

On prépare d'abord un polyester à partir d'acide adipique, de diméthylisophthalate-5-sulfonate de sodium et de diéthylèneglycol en condensant ces réactifs dans les proportions molaires 0,854/0,146/1,13.

Pour ce faire, on introduit 1247 parties d'acide adipique, 432 parties de diméthylisophthalate-5-sulfonate de sodium, 1200 parties de diéthylèneglycol et 0,4 g de catalyseur, orthotitanatetétra-isopropylique, dans un récipient de réaction muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un dispositif de distillation.

On conduit la cocondensation comme une polyesterification classique. Les conditions finales sont pour la température 220°C, et pour la pression 40 mm de mercure.

On recueille un polyester présentant les caractéristiques suivantes:

Indice d'acide (Ia)	0,8 mg KOH/g
Indice d'hydroxyle (I _{OH})	60,5 mg KOH/g
Taux de soufre	1,88%
Masse moléculaire moyenne en nombre	1835

B) Fabrication de polyuréthane

Pour la préparation du polyuréthane hydrosoluble suivant l'invention correspondante, on opère ensuite comme suit:

Dans 1000 parties du polyester préparé suivant le processus détaillé sous A, chauffées à la température de 200°C, on ajoute progressivement, sur une période de 2 h, 92 parties de toluènediisocyanate. Cette quantité correspond à une proportion de 9,2%. On maintient la température à la valeur de 200°C.

Le mélange devient très visqueux. On laisse la réaction se poursuivre pendant ½ h après la fin de l'addition de toluènediisocyanate. Après refroidissement à la température ambiante, le produit se présente sous forme d'un solide très élastique. Il se dissout très facilement dans l'eau froide, en donnant une solution limpide et peu visqueuse pour des concentrations en polymère allant jusqu'à 40%.

Le polymère obtenu dans cette phase B présente les caractéristiques suivantes:

Masse moléculaire moyenne en nombre (Mn)	85000
Toluènediisocyanate introduit à la réaction	9,2%
Température de transition vitreuse (Tg)	-30°C

Ces indications de propriétés sont reprises sous forme de tableau récapitulatif avec celles des produits des exemples ci-après.

Exemple 2:

Dans des conditions pratiquement identiques à celles de l'exemple 1, on prépare:

A) Le polyester anionique à partir de:

	Moles	Parties
Acide isophthalique	0,46	671,6
Diméthylisophthalate-5-sulfonate de sodium	0,14	414,4
Acide adipique	0,4	584
Diéthylèneglycol	1,12	1187,2

Le polyester présente un indice d'acide Ia de 2 et un indice de OHI_{OH} de 44,6.

B) Le polyuréthane à partir de:

	Parties
Polyester anionique de A	1000
Toluènediisocyanate	71,5

On obtient un polyuréthane avec une Mn de 12200, une Tg de -5°C.

Exemples 3 et 4

Suivant le processus décrit à l'exemple 1, on prépare des polyuréthannes avec des proportions relatives variables d'acide isophthalique et d'acide adipique dans le polyester et des proportions variables de toluènediisocyanate engagées pour la réaction de formation du polyuréthane.

On a rassemblé au tableau récapitulatif les valeurs des propriétés des polymères pour permettre la comparaison.

Exemple 5:

Dans cet exemple, on décrit la préparation d'un polyuréthane avec le diméthylsulfosuccinate de sodium comme élément anionique, le mode opératoire étant le suivant.

A) Fabrication du polyester anionique

On prépare un polyester à proportion molaire 0,854/0,146/1,13.

Dans un récipient, comme indiqué à l'exemple 1, on introduit 1411 parties d'acide isophthalique, 372 parties de diméthylsulfosuccinate de sodium, 1219 parties de diéthylèneglycol avec 0,4 partie de catalyseur. On conduit la cocondensation comme d'habitude en terminant à 190°C, la pression étant de 15 mm de mercure. Le polyester possède un indice d'acide de 16 et un indice d'hydroxyle de 54,6.

B) Fabrication du polyuréthane soluble

A 1000 parties du polyester préparé ci-dessus sous A, chauffées dans un récipient à la température de 190°C, on ajoute 110 parties de toluènediisocyanate et on procède pour le reste comme décrit à l'exemple 1B.

Le polymère polyuréthane obtenu présente un point de transition vitreuse de 45°C, et possède une Mn de 11400.

Exemple 6

Dans des conditions pratiquement identiques à celles de l'exemple 1, on prépare:

A) Le polyester anionique à partir de:

	Moles	Parties
Diméthyltéréphthalate	0,5	970
Diméthylisophthalate-5-sulfonate de sodium	0,15	444
Acide adipique	0,4	584
Ethylèneglycol	1,15	713

Les conditions finales de cocondensation sont pour la température 220°C, et pour la pression 20 mm de mercure.

On recueille un polyester ayant les caractéristiques suivantes:

Indice d'acide (Ia)	0,5 mg KOH/g
Indice d'hydroxyle (I _{OH})	29,9 mg KOH/g

B) Le polyuréthane à partir de:

Polyester anionique de A
Toluènediisocyanate (mélange des isomères 2-4 et 2-6 dans les proportions (80/20) 39,6
Le rapport NCO/OH + COOH est de 0,83.
Le polymère polyuréthane obtenu se dissout spontanément dans l'eau, même froide. Ses caractéristiques sont les suivantes:
Température de transition vitreuse (T_g): 17°C
Masse moléculaire moyenne en nombre (M_n): 19650.

Exemple 7:

Par réaction de 1000 parties du polyester décrit dans l'exemple 6 (paragraphe A) avec 38,8 parties de diphénylméthanediisocyanate, on prépare un polymère polyuréthane soluble dans l'eau et dont les caractéristiques sont les suivantes:

Température de transition vitreuse (T_g): 14°C
Masse moléculaire moyenne en nombre (M_n): 17800
Rapport NCO/OH + COOH: 0,564
Ci-dessous, on donne des exemples d'utilisation.

Exemple 8

On prépare une solution à 5% en poids de polyuréthane de l'exemple 3.

Avec cette solution on encolle, à l'aide d'encolleuse industrielle à tambour, un fil en polyester. Ce fil est un fil 76 dtex/22 brins, texturé retordu à 180 tours. Après l'encollage, réalisé sans emploi d'adjuvant gras, on a obtenu un dépôt de 3% du poids du fil.

On utilise le fil encollé pour le tissage sur métier classique à 210 coups/mn en 1,60 m de large en armure taffetas tramé à 35 coups de trame au centimètre.

On constate un décroisement très facile des nappes de fil derrière les mailles. Après production d'une longueur de tissu de 1500 m, on ne constate aucun encrassement du peigne, aucun dépôt de colle sur un organe quelconque du métier à tisser.

Les polymères peuvent être éliminés sans problème par les procédés habituels avant la teinture des tissus.

Exemple 9

On prépare une solution à 6% en poids de polyuréthane de l'exemple 4.

Avec cette solution, on encolle un fil de chaîne en polyester. Ce fil est un fil sans torsion, 72 dtex, 22 brins, mi-mat. Le taux d'encollage est de 3%.

On utilise le fil encollé pour le tissage comme à l'exemple 6, sauf que la trame est en fil polyester-viscose, numéro métrique 70.

On constate les mêmes remarques que celles indiquées à l'exemple 6.

Tableau récapitulatif

Exemple N°	Polyester anionique							Polyuréthane			
	Composition molaire de départ					Indices		R	TDI	Propriétés	Mn
	AI	DMSIP	DMSS	AA	DEG	I _a	I _{OH}				
1	—	0,148	—	0,854	1,13	0,8	50,5	0,97	9,2	— 30	85000
2	0,46	0,14	—	0,4	1,12	2	44,6	0,975	7,13	— 5	12200
3	0,66	0,14	—	0,2	1,12	3	31	0,947	5,5	+ 15	17300
4	0,74	0,14	—	0,12	1,15	3,5	44,1	0,964	7,1	+ 24	19000
5	0,85	—	0,15	—	1,15	16	54,6	1	11	+ 45	11400

Abréviations:

AI: acide isophtalique
DMSIP: diméthylsulfo-isophtalate de sodium
DMSS: diméthylsulfosuccinate de sodium
AA: acide adipique
DEG: diéthylèneglycol
Mn: masse moléculaire moyenne en nombre
R: rapport NCO/OH + COOH