

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.10.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.04.93 Bulletin 93/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Fleury Etienne et Girardeau Yvette.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rhône-Poulenc Chimie Le Coupanec
Pascale.

⑤4 Procédé de préparation de polyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables et utilisation de ces polyesters
pour l'encollage de fils textiles.

⑤7 L'invention concerne donc un procédé de préparation
d'un copolyester hydrosoluble et/ou hydrodispersable com-
portant des motifs téréphtalate, isophtalate, sulfoaryldicar-
boxylate, éthylèneglycol et polyoxyéthylèneglycol, caracté-
risé en ce qu'il comprend les étapes successives
suivantes:

- une réaction de transestérification (interéchange) entre
d'une part le téréphtalate de diméthyle et un sulfo-
aryldicarboxylate de diméthyle et d'autre part l'éthylènegly-
col;
- une réaction d'estérification directe, entre de l'acide
isophtalique et une nouvelle quantité d'éthylèneglycol;
- une réaction de polycondensation.

Elle concerne aussi l'utilisation de ces polyesters pour
l'encollage de fils textiles.



PROCEDE DE PREPARATION DE POLYESTERS HYDROSOLUBLES ET/OU
HYDRODISPERSABLES ET UTILISATION DE CES POLYESTERS
POUR L'ENCOLLAGE DE FILS TEXTILES

05 La présente invention concerne un procédé de préparation de polyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables et l'utilisation de ces polyesters pour l'encollage de fils textiles, plus particulièrement de fils eux-mêmes en polyester.

10 Dans le présent texte, le terme fils recouvre à la fois des assemblages de filaments unitaires de grande longueur ou des filés de fibres discontinues.

15 Des copolyesters, solubles ou dispersables dans l'eau, possédant simultanément des motifs téréphtalique, isophtalique, sodio-oxysulfonyl-5 isophtalique, éthylèneglycol et polyéthylèneglycol ont été décrits dans le brevet FR-A-1 602 002. Ils sont obtenus par copolycondensation du téréphtalate de diméthyle, de l'isophtalate de diméthyle, de l'acide sodio-oxysulfonyl-5 isophtalique et d'un mélange éthylèneglycol/polyéthylèneglycols dans lequel les polyéthylèneglycols représentent au moins 20 % du mélange.

20 Ces copolyesters sont utilisés comme apprêts temporaires dans l'industrie textile.

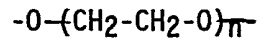
 Ce procédé implique donc l'utilisation de diols relativement coûteux tels que le diéthylèneglycol.

25 Selon le brevet JP-A-88.256 619, le procédé précédent ne permettrait pas d'obtenir facilement un degré suffisant de polycondensation. Pour remédier à cet inconvénient, JP-A-88.256 619 préconise de réaliser tout d'abord une étape d'estérification directe entre l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique et l'éthylèneglycol, suivie d'une réaction de transestérification entre le
30 sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle et une nouvelle quantité d'éthylèneglycol et enfin une polycondensation finale. Ce procédé permet d'obtenir une proportion minime, inférieure à 2 %, de motifs diéthylèneglycol.

35

Le procédé de la présente invention se propose au contraire de préparer des copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables qui comportent, outre les motifs éthylèneglycol -OCH₂-CH₂-O-, différents motifs polyoxyéthylèneglycol

05



n représentant un nombre de 2 à 4.

Il se propose également de permettre la préparation de copolyesters présentant une température de transition vitreuse plus basse qu'avec le procédé selon JP-A-88.256619 et qui peut être ajustée selon les applications visées.

L'invention concerne un procédé de préparation d'un copolyester hydrosoluble et/ou hydrodispersable comportant des motifs téréphtalate, isophtalate, sulfoaryldicarboxylate, éthylèneglycol et polyoxyéthylèneglycol, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- une réaction de transestérification (interéchange) entre d'une part le téréphtalate de diméthyle et un sulfo-aryldicarboxylate de diméthyle et d'autre part l'éthylèneglycol ;
- une réaction d'estérification directe, entre de l'acide isophtalique et une nouvelle quantité d'éthylèneglycol ;
- une réaction de polycondensation.

25

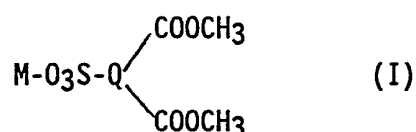
Plus précisément l'invention concerne un procédé de préparation d'un copolyester hydrosoluble et/ou hydrodispersable comportant des motifs téréphtalate, isophtalate, sulfoaryldicarboxylate, éthylèneglycol et polyoxyéthylèneglycol, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- une réaction de transestérification (interéchange) entre d'une part le téréphtalate de diméthyle et un sulfo-aryldicarboxylate de diméthyle et d'autre part l'éthylèneglycol, le rapport molaire éthylèneglycol/diesters étant compris entre 1,8 et 3,5 et de préférence entre 2,0 et 3,0 ;

35

- une réaction d'estérification directe, entre de l'acide isophtalique et une nouvelle quantité d'éthylèneglycol, le rapport molaire éthylèneglycol/acide isophtalique étant compris entre 1,8 et 3,0 et de préférence entre 2,0 et 2,8 ;
- une réaction de polycondensation.

Les sulfoaryldicarboxylates de méthyle utilisés dans le procédé sont des composés qui présentent au moins un groupement acide sulfonique, le plus souvent sous la forme de sulfonate alcalin et 2 fonctions acide carboxylique fixées sur un ou plusieurs cycles aromatiques. Ce sont plus particulièrement les composés de formule (I) :



dans laquelle :

- M représente un atome d'hydrogène ou de préférence un atome de sodium, de potassium ou de lithium,
- Q représente un radical phényle ou une combinaison de plusieurs radicaux phényles ortho- ou péricondensés ou de plusieurs radicaux phényles liés entre eux par des groupes inertes tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe éther, groupe cétone ou groupe sulfone.

Comme exemples spécifiques de tels composés de formule (I), on peut citer les esters diméthyliques des diacides carboxyliques suivants, dont la fonction acide sulfonique est libre ou salifiée par un atome de sodium, de potassium ou de lithium : les acides sulfo-téréphtaliques, les acides sulfo-isophtaliques, les acides sulfo-orthophtaliques, l'acide sulfo-4 naphtalène-dicarboxylique-2,7, les sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylsulfones, les acides sulfo-diphényl-dicarboxyliques, les sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylméthanés, les acides sulfophénoxy-5 isophtaliques.

Parmi les composés de formule (I) qui peuvent être utilisés dans le procédé de l'invention, on préfère tout particulièrement le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.

L'étape d'interéchange est effectuée à une température qui permet notamment d'éliminer du milieu réactionnel le méthanol formé dans la réaction.

05 Cette élimination du méthanol formé se fait habituellement par distillation.

La température à laquelle est réalisée la réaction d'interéchange est de préférence égale ou supérieure à 130°C et plus préférentiellement comprise entre 140°C et 250°C.

10 Le plus souvent cette réaction est conduite sous pression atmosphérique, mais elle peut également être réalisée sous pression plus faible.

Cette réaction est de préférence effectuée en présence d'un catalyseur de transestérification.

15 Les catalyseurs de transestérification sont généralement des dérivés métalliques.

Les plus couramment utilisés sont les carboxylates métalliques comme l'acétate de manganèse, l'acétate de zinc, l'acétate de cobalt ou l'acétate de calcium ; les titanates organiques comme le titanate de butyle ou le titanate de nitrilo-2,2',2''-triéthyle
20 (ou aminotriéthanolate de titane) et les titanates minéraux comme le titanate de calcium.

Parmi ces catalyseurs, on préfère utiliser les titanates organiques, notamment ceux indiqués précédemment.

25 La quantité de catalyseur représente généralement au moins 0,005 % en poids par poids total des réactifs et de préférence de 0,01 % à 2 % en poids par poids.

La réaction d'interéchange est généralement poursuivie jusqu'à distillation de pratiquement tout le méthanol formé,
30 c'est-à-dire d'au moins 90 % du méthanol formé.

De préférence au moins une partie de l'excès d'éthylèneglycol introduit au début de la réaction, par rapport à la quantité stoechiométrique, est également distillée après élimination du méthanol.

L'étape d'estérification est réalisée ensuite par ajout d'acide isophtalique et d'éthylèneglycol dans le milieu réactionnel.

La température à laquelle cet ajout est effectué correspond à la température de la fin de l'étape d'interéchange.

05 La température de la réaction d'estérification directe est généralement comprise entre 210°C et 280°C et de préférence entre 220°C et 260°C.

La réaction d'estérification directe est le plus souvent réalisée en présence d'un catalyseur.

10 Comme catalyseur d'estérification directe, on peut utiliser les catalyseurs indiqués précédemment pour la réaction d'interéchange.

De préférence, on utilise le même catalyseur pour les réactions d'interéchange et d'estérification directe. Dans ce cas, le catalyseur peut être introduit en totalité lors de l'étape

15 d'interéchange ou être introduit en plusieurs fois.

La quantité de catalyseur d'estérification directe représente généralement au moins 0,005 % en poids par rapport au poids d'acide isophtalique et d'éthylène glycol engagé dans ladite réaction d'estérification directe. De préférence la quantité de catalyseur

20 d'estérification directe sera de 0,01 % à 2 % en poids par poids.

Pendant l'étape d'estérification directe, on élimine par distillation l'eau formée dans la réaction et l'excès d'éthylèneglycol.

Lorsque l'étape d'estérification directe est terminée, c'est-à-dire lorsque l'eau et l'excès d'éthylèneglycol ont été éliminés

25 du mélange réactionnel, on effectue la réaction de polycondensation.

La réaction de polycondensation est généralement catalysée.

Comme catalyseurs de polycondensation on peut citer le trioxyde d'antimoine et le dioxyde de germanium.

Le catalyseur peut être introduit dans le milieu réactionnel

30 à la fin de la réaction d'estérification directe ou antérieurement.

La réaction de polycondensation est généralement réalisée à une température de 230°C à 280°C et de préférence de 240°C à 260°C.

Préférentiellement elle est effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Selon un mode préféré, la pression dans le réacteur est diminuée progressivement de la pression initiale à une pression qui peut aller par exemple jusqu'à 10 Pa.

05 Cette réduction de pression peut durer de quelques minutes à plusieurs heures, mais le plus souvent elle est réalisée en 30 minutes à 2 heures.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir des copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables possédant une structure et des propriétés les rendant très adaptés à l'encollage des fils textiles.

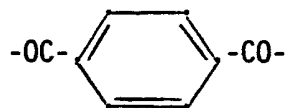
10 La masse molaire moyenne en poids des copolyesters préparés est généralement de 40 000 à 60 000, mais on peut le cas échéant aller au-delà de ces valeurs.

Ces masses moléculaires en poids sont mesurées par chromatographie par perméation de gel, dans un vecteur solvant, 15 (à 60°C) comme le diméthylacétamide ou la N-méthylpyrrolidone, contenant 5×10^{-3} N de Li Br. Ces résultats sont exprimés en équivalents polystyrène.

Ces copolyesters comportent essentiellement des enchaînements de motifs téréphtalate, sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate, isophtalate, 20 éthylèneglycol et polyoxyéthylèneglycol.

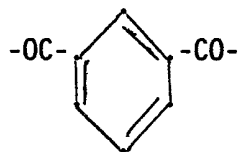
Dans le présent texte, on considère dans l'enchaînement polymérique des copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables que les différents motifs sont représentés de la manière suivante :

25 - motif téréphtalate = reste provenant de l'acide téréphtalique :



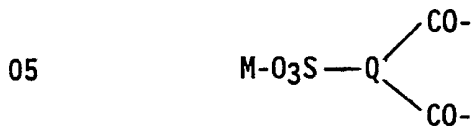
30

- motif isophtalate = reste provenant de l'acide isophtalique :



35

- motif sulfo-aryldicarboxylate = reste provenant de l'acide sulfoaryldicarboxylique :



Les motifs polyoxyéthylène-glycols sont des successions de radicaux éthylène séparés par des atomes d'oxygène ; ce sont plus
10 particulièrement les radicaux :

- . -O-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-O appelé communément diéthylèneglycol (ou trioxa-1,4,7 heptaméthylène),
- 15 . -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O appelé communément triéthylèneglycol (ou tétra-oxa-1,4,7,10 décaméthylène),
- . -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-
appelé communément tétraéthylèneglycol (ou penta
20 oxa-1,4,7,10,13 tridécaméthylène).

Dans la formule des copolyesters préparés selon le procédé de l'invention, le pourcentage molaire de chacun de ces motifs éthylèneglycol et polyoxyéthylène-glycols par rapport à la totalité
25 desdits motifs se situe généralement dans les zones de valeurs suivantes :

- motifs éthylèneglycol (EG) de 35 % à 60 %
- motifs diéthylèneglycol (DEG) de 20 % à 50 %
- motifs triéthylèneglycol (TEG) de 5 % à 25 %
- 30 - motifs tétraéthylèneglycol (QEG) de 0 % à 5 %

Les motifs provenant de chacun des diacides mis en oeuvre dans le procédé se répartissent en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des motifs provenant des diacides de la manière suivante :

- 35 - motif téréphtalate (TER) de 10 % à 75 %,

- motif isophtalate (ISO) de 15 % à 70 %,
- motif sulfoaryldicarboxylate et plus particulièrement motif sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate (NaS-ISO) de 8 % à 20 %.

Par le procédé de l'invention, on peut préparer des
05 copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables qui présentent une température de transition vitreuse à 85 % d'humidité relative supérieure ou égale à 15°C et inférieure ou égale à 40°C.

Ces copolyesters sont ainsi particulièrement adaptés pour l'encollage des fils parce qu'ils conduisent au meilleur compromis
10 entre 2 défauts rédhibitoires, qui sont le "blocking" (recollage sur ensouples) lors du réunissage des ensouples primaires ou du déroulement de la bobine de l'ensouple sur le métier et l'encrassage des métiers par poudrage (phénomène représentatif d'une abrasion).

Les copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables
15 obtenus par le procédé de l'invention présentent également en solution aqueuse, de 10 % à 25 % par exemple, une bonne stabilité dans le temps. Ces solutions aqueuses de copolyesters possèdent une valeur de turbidité faible qui n'évolue pas ou très peu dans le temps et on n'observe donc pas de décantation de ces solutions après quelques jours
20 ou semaines de stockage.

La présente invention concerne également un procédé d'encollage des chaînes de fils textiles, consistant à appliquer les copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables préparés par le présent procédé, en milieu aqueux. Le principe de cette technique est
25 d'immerger les fils dans un bain aqueux contenant le copolyester à la concentration et à la température désirées, puis d'essorer lesdits fils par passage entre des rouleaux et enfin de sécher les fils encollés dans des chambres chaudes : la chaîne est alors prête à être tissée.

Parmi les méthodes classiques d'encollage pour fil continu
30 (filament yarn ou continuous filament yarn), on peut citer par exemple l'encollage en sectionnel (European system), l'encollage conventionnel (classic system ou English system) et l'encollage en nappe primaire (single end sizing ou Japan system).

Les copolyesters de l'invention sont particulièrement
35 intéressants pour apprêter les fils (filament yarns) synthétiques de

polytéréphtalate d'éthylèneglycol qui sont parmi les fils textiles (yarns) les plus difficiles à encoller, mais sont également utilisables pour des fibres (spun yarns) de polytéréphtalate d'éthylèneglycol éventuellement mélangées avec des fibres naturelles, pour des fibres naturelles comme le coton par exemple, pour des fibres de verre ou pour d'autres fils comme : les fils synthétiques tels que acryliques, polyimides, chlorofibre, polyéthylène, polypropylène ou les fils artificiels tels que acétates, triacétates, viscose.

De plus, ils permettent d'encoller n'importe quel type de fils, qu'ils soient texturés ou non, tordus ou non et selon n'importe quelle technique d'encollage, que ce soit de l'encollage en sectionnel, en conventionnel, en nappe primaire ou autre.

Un avantage très important de ces produits est qu'ils résistent aux contraintes de rendement des nouveaux métiers à tisser. Ils permettent d'effectuer l'encollage et le tissage à grande vitesse. En outre, ils sont facilement éliminables à l'eau.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention

Exemple n° 1

Dans un réacteur en acier inoxydable de 7,5 litres, muni d'un agitateur à ancre, d'une double enveloppe pour la circulation d'un liquide caloporteur et d'une colonne de distillation réglée par une électrovanne, on introduit à froid :

- 2262 g (11,648 mol) de téréphtalate de diméthyle (DMT),
- 577 g (1,947 mol) de sulfo-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle (SIPD),
- 2453 g (39,56 mol) d'éthylèneglycol (EG),
- 0,91 g d'aminotriéthanolate de titane comme catalyseur d'interéchange,
- 0,237 g de trioxyde d'antimoine comme catalyseur de polycondensation.

Rapport molaire diol/diesters $RM_1 = 2,91$

L'agitation est mise en marche, puis le contenu du réacteur est porté rapidement à 182°C, température à laquelle le méthanol commence à distiller. La température du mélange réactionnel est alors portée entre 220°C et 230°C en environ 120 minutes pour distiller
05 l'ensemble du méthanol et une partie de l'éthylène glycol en excès.

Lorsque la masse réactionnelle est à 230°C, on introduit sur une période de 1 heure la suspension acide isophtalique/éthylène glycol suivante :

- 495 g (2,98 mol) d'acide isophtalique (AI),
- 10 - 472 g (7,615 mol) d'éthylène glycol (EG).

Rapport molaire diol/diacide $RM_2 = 2,555$

Pendant l'introduction, la température ne chute pas
15 au-dessous de 227°C et ne dépasse pas 233°C. Après l'introduction de la suspension précédente, la masse réactionnelle est portée de 230°C à 250°C en 1 heure. Durant cette période, on distille un mélange eau/éthylène glycol.

20 A 250°C, la masse réactionnelle est transférée dans un autoclave préchauffé à 250°C. La pression est alors réduite de 100 KPa (pression atmosphérique) à 130 Pa en 50 minutes et la polycondensation est poursuivie pendant environ 45 minutes.

Le polymère est ensuite coulé et refroidi.

25 On réalise les analyses suivantes :

- 1) Evaluation de la masse molaire en poids par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans la N-méthylpyrrolidone à 60°C. Les valeurs sont données en équivalents polystyrène.

30

- 2) Estimation de la teneur en motifs éthylèneglycol et polyoxyéthylène-glycol par méthanolyse préalable du polymère et dosage par chromatographie en phase vapeur (CPV). Les résultats sont exprimés pour chaque motif en pourcentage molaire par rapport à la somme
35 desdits motifs.

3) Détermination des températures de transition vitreuse (T_g °C) après conditionnement des polymères sous forme de film à 85 % en humidité relative pendant 8 jours.

05 4) Mesure de la turbidité juste après solubilisation puis après 10 jours de stockage. La mesure est réalisée, avec des solutions à 25 % en polymère dans de l'eau déminéralisée, sur un appareil turbidimètre HACH, les résultats sont exprimés en unité NTU (Normal Turbidity Units) et l'appareil est préalablement étalonné avec une solution de
10 formazine.

Les propriétés du copolyester (A) obtenu figurent dans le tableau n° 1.

15 Exemple n° 2

On reproduit l'exemple n° 1 en suivant le même mode opératoire, mais en modifiant les rapports molaires. Les quantités suivantes ont été chargées :

20

- DMT	: 2262 g (11,648 mol)	}	$RM_1 = 2,1$
- SIPD	: 577 g (1,947 mol)		
- EG	: 1770 g (28,549 mol)		
- AI	: 495 g (2,98 mol)	}	$RM_2 = 2,555$
25 - EG	: 472 g (7,615 mol)		

Catalyseurs : 0,91 g d'aminotriéthanolate de titane
0,237 g de trioxyde d'antimoine

30 Les propriétés du copolyester A₁ ainsi obtenu figurent dans le tableau n° 1 ci-après.

35

Exemple n° 3

On reproduit l'exemple n° 1 en suivant le même mode opératoire, mais en modifiant les rapports molaires. Les quantités
05 suivantes ont été chargées :

	- DMT : 2262 g (11,648 mol)	)	$RM_1 = 2,1$
	- SIPD : 577 g (1,947 mol)		
	- EG : 1770 g (28,549 mol)		
10	- AI : 495 g (2,98 mol)	)	$RM_2 = 2,3$
	- EG : 425 g (6,854 mol)		

Catalyseurs : 0,91 g d'aminotriéthanolate de titane
0,237 g de trioxyde d'antimoine

15

Les propriétés du copolyester A₂ ainsi obtenu figurent dans le tableau n° 1 ci-après.

Exemple n° 4

20

On reproduit l'exemple n° 1 en suivant le même mode opératoire, mais en modifiant les rapports molaires. Les quantités
suivantes ont été chargées :

25	- DMT : 2262 g (11,648 mol)	)	$RM_1 = 2,1$
	- SIPD : 577 g (1,947 mol)		
	- EG : 1770 g (28,549 mol)		
	- AI : 495 g (2,98 mol)	)	$RM_2 = 2$
	- EG : 369 g (5,96 mol)		

30

Catalyseurs : 0,91 g d'aminotriéthanolate de titane
0,237 g de trioxyde d'antimoine

Les propriétés du copolyester A₃ ainsi obtenu figurent dans
35 le tableau n° 1 ci-après.

Exemple n° 5

On reproduit l'exemple n° 1 en suivant le même mode opératoire, mais en modifiant les rapports molaires. Les quantités
05 suivantes ont été chargées :

	- DMT : 2262 g (11,648 mol)	)	$RM_1 = 2,91$
	- SIPD : 577 g (1,947 mol)		
	- EG : 2453 g (39,56 mol)		
10	- AI : 495 g (2,98 mol)	)	$RM_2 = 2$
	- EG : 369 g (5,96 mol)		

Catalyseurs : 0,91 g d'aminotriéthanolate de titane
0,237 g de trioxyde d'antimoine

15

Les propriétés du copolyester A₄ ainsi obtenu figurent dans le tableau n° 1 ci-après.

Exemple n° 6

20

Pour comparer les copolyesters précédents obtenus à l'aide de notre procédé avec les copolyesters de structures différentes, nous avons réalisé les copolyesters B et B₁ selon le mode opératoire suivant.

25

Dans le même réacteur en acier que précédemment, on introduit à froid les réactifs suivants :

	- DMT : 2006 g (10,329 mol)	
	- DMI* : 512 g (2,641 mol)	
30	- SIPD : 512 g (1,727 mol)	
	- EG : 518 g (8,37 mol)	
	- DEG** : 2071 g (19,54 mol)	$RM_3 = EG/DEG = 30/70$

35

* DMI = isophtalate de diméthyle

** DEG = diéthylèneglycol

Catalyseurs : 0,83 g d'aminotriéthanolate de titane
 0,215 g de trioxyde d'antimoine
 2,25 g d'acétate de sodium

05 Les propriétés du copolyester B figurent dans le tableau n° 2.

L'agitation est mise en marche, puis le contenu du réacteur est porté rapidement à 182°C, température à laquelle le méthanol commence à distiller. La température du mélange réactionnel est alors
 10 portée de 182°C à 250°C en environ 2 h 40 pour distiller l'ensemble du méthanol.

Lorsqu'elle est à 250°C la masse réactionnelle est transférée dans un autoclave préchauffé à 250°C. La pression est alors réduite de 100 KPa à 130 Pa en 50 minutes et la polycondensation est poursuivie
 15 pendant 60 minutes.

Exemple n° 7

On reproduit l'exemple n° 6 en suivant le même mode
 20 opératoire, mais en modifiant la quantité respective d'éthylène glycol (EG) et du diéthylène glycol (DEG).

- DMT : 2006 g (10,329 mol)
 - DMI : 512 g (2,641 mol)
 25 - SIPD : 512 g (1,727 mol)
 - EG : 865 g (13,96 mol)
 - DEG : 1480 g (13,96 mol) RM₃ = EG/DEG = 50/50

Catalyseurs : 0,83 g d'aminotriéthanolate de titane
 30 0,215 g de trioxyde d'antimoine
 2,25 g d'acétate de sodium

Les propriétés du copolyester B₁ figurent dans le tableau n° 2.

Copolyesters	Diols dosés				Masse molaire		Tg°C 85 % HR	Turbidité NTU 0 j 10 j	
	EG	% molaire/ DEG	ε diols TEG	QEG	Mw*	Mn**			
A	41	39	17,5	2,5	45 700	21 900	15	49	49
A1	48,5	32,7	17,1	1,6	50 210	23 600	25	49	49
A2	56	33,1	7,5	< 0,5	41 970	18 520	38	48	50
A3	51	35,7	10,9	2,4	46 780	21 000	29	53	54
A4	47,2	36,4	14,1	2,3	48 640	21 420	23	49	49

TABLEAU N° 1

* Mw = masse molaire en poids
**Mn = masse molaire en nombre

Copolyesters	Diols dosés			Masse molaire		Tg°C 85 % HR	Turbidité NTU 0 j 10 j
	EG	% molaire/ DEG	ε diols TEG	QEG	Mw	Mn	
B	21	78,25	0	0,75	43 000	20 770	58 119
B1	35,9	60,15	2,8	1,05	48 000	23 000	59 75

TABLEAU N° 2

On note avec les solutions aqueuses des copolyesters A à A₄ obtenus selon le procédé de l'invention une stabilité de la turbidité au stockage, alors que les copolyesters obtenus selon un procédé antérieur présentent une évolution rapide de cette turbidité. Après un
05 stockage d'un mois, les solutions des copolyesters A à A₄ sont demeurées homogènes tandis que les solutions de copolyesters B et B₂ ont décanté et sont devenues inutilisables pour l'encollage des fils textiles.

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

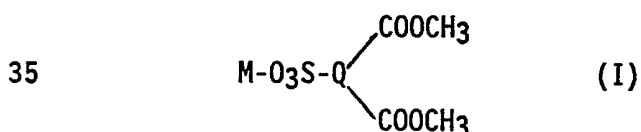
1 - Procédé de préparation d'un copolyester hydrosoluble
et/ou hydrodispersable comportant des motifs téréphtalate, isophtalate,
05 sulfoaryldicarboxylate, éthylèneglycol et polyoxyéthylèneglycol,
caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- une réaction de transestérification (interéchange)
entre d'une part le téréphtalate de diméthyle et le
sulfoaryldicarboxylate de diméthyle et d'autre part
10 l'éthylèneglycol ;
- une réaction d'estérification directe, entre de l'acide
isophtalique et une nouvelle quantité d'éthylèneglycol ;
- une réaction de polycondensation.

15 2 - Procédé de préparation d'un copolyester hydrosoluble
et/ou hydrodispersable comportant des motifs téréphtalate, isophtalate,
sulfoaryldicarboxylate, éthylèneglycol et polyoxyéthylèneglycol,
caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- une réaction de transestérification (interéchange) entre
20 d'une part le téréphtalate de diméthyle et le sulfoaryl-
dicarboxylate de diméthyle et d'autre part l'éthylèneglycol,
le rapport molaire éthylèneglycol/diesters étant compris
entre 1,8 et 3,5 et de préférence entre 2,0 et 3,0 ;
- une réaction d'estérification directe, entre de l'acide
25 isophtalique et une nouvelle quantité d'éthylèneglycol,
le rapport molaire éthylèneglycol/acide isophtalique étant
compris entre 1,8 et 3,0 et de préférence entre 2,0 et 2,8 ;
- une réaction de polycondensation.

30 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,
caractérisé en ce que le sulfoaryldicarboxylate de diméthyle est choisi
parmi les composés de formule (I) :



dans laquelle :

- M représente un atome d'hydrogène ou de préférence un atome de sodium, de potassium ou de lithium,
 - Q représente un radical phényle ou une combinaison de
05 plusieurs radicaux phényles ortho- ou péricondensés ou de plusieurs radicaux phényles liés entre eux par des groupes inertes tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe éther, groupe cétone ou groupe sulfone.
- 10 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sulfoaryldicarboxylate de diméthyle est le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.
- 15 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la réaction d'interéchange est égale ou supérieure à 130°C et préférentiellement comprise entre 140°C et 250°C.
- 20 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la réaction d'interéchange est effectuée en présence d'un catalyseur de transestérification, généralement choisi parmi les dérivés métalliques tels que les carboxylates métalliques comme l'acétate de manganèse, l'acétate de zinc, l'acétate de cobalt ou l'acétate de calcium ; les titanates organiques comme le titanate de
25 butyle ou le titanate de nitrilo-2,2',2''-triéthyle (ou aminotriéthanolate de titane) et les titanates minéraux comme le titanate de calcium.
- 30 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur représente au moins 0,005 % en poids par poids total des réactifs et de préférence de 0,01 % à 2 % en poids par poids.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction d'estérification décrite est réalisée à une température comprise entre 210°C et 280°C et de préférence entre 220°C et 260°C.

05

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la réaction d'estérification directe est réalisée en présence d'un catalyseur choisi parmi les dérivés métalliques tels que les carboxylates métalliques comme l'acétate de manganèse, l'acétate de zinc, l'acétate de cobalt ou l'acétate de calcium ; les titanates organiques comme le titanate de butyle ou le titanate de nitrilo-2,2',2''-triéthyle (ou aminotriéthanolate de titane) et les titanates minéraux comme le titanate de calcium.

15

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur d'estérification directe représente au moins 0,005 % en poids par rapport au poids d'acide isophtalique et d'éthylène glycol engagé dans ladite réaction d'estérification directe et de préférence de 0,01 % à 2 % en poids par poids.

20

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation est réalisée à une température de 230°C à 280°C et de préférence de 240°C à 260°C.

25

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation est réalisée en présence d'un catalyseur choisi parmi le trioxyde d'antimoine et le dioxyde de germanium.

30

13 - Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation est effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

35

14 - Procédé d'encollage des chaînes de fils textiles, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer les copolyesters hydrosolubles et/ou hydrodispersables préparés selon l'une des revendications 1 à 13, en milieu aqueux.

05

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à immerger les fils dans un bain aqueux contenant le copolyester à la concentration et à la température désirées, puis à essorer lesdits fils par passage entre des rouleaux et enfin à sécher les fils encollés dans une chambre chaude.

10

15

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**RAPPORT DE RECHERCHE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9113595
FA 463835

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 029 620 (AGFA GEVAERT) * page 8, lignes 20-35 * ---	1-6
A	EP-A-0 260 203 (RHONE-POULENC FILMS) * page 3, ligne 9 - page 4, ligne 11; revendication 1; page 6, lignes 44-47; page 7, lignes 21-25 * ---	1-4
A	EP-A-0 378 954 (RHONE POULENC FILMS) * page 3, ligne 13 - page 5, ligne 12; page 10, lignes 54-57 * ---	1-4
A	EP-A-0 275 802 (RHONE POULENC FILMS) * page 3, ligne 39 - page 5, ligne 15; page 8, ligne 46 - page 9, ligne 7 * ---	1-12
A	FR-A-2 608 506 (RHONE POULENC FILMS) * page 13, lignes 6-30 * ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 219 (C-363), 13 juillet 1986; & JP - A - 61057618 (TEIJIN LTD) 24.03.1986 ---	1
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; accession no. 7439064v, week 7421; & JP - A - 48103883 (TOYOBO CO LTD) 26.12.1973 ---	1
A	US-A-3 725 351 (A.K. HARRISON et al.) * revendication * -----	1
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
14-07-1992		VOIGTLAENDER R O J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		