

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.11.89.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.05.91 Bulletin 91/21.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

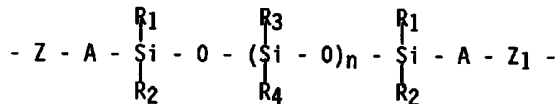
⑦② Inventeur(s) : Fleury Etienne, Michaud Philippe et Vovelle Louis.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Rioufrays Roger Rhône-Poulenc Chimie Service Brevets Chimie.

⑤④ Copolyesters sulfonés à motifs siloxanes.

⑤⑦ L'invention a pour objet des copolyesters linéaires présentant une pluralité de motifs récurrents dérivés de composés difonctionnels à groupes oxysulfonyles et une pluralité de motifs récurrents de formule générale:



dans laquelle:

. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles, cycloalkyles, arylalkyles

. A est un radical hydrocarboné divalent lié à l'atome de silicium vicinal par une liaison carbone - silicium, exempt d'insaturation aliphatique et pouvant comporter un hétéroatome pris dans le groupe formé par O, Si N.

. Z et Z<sub>1</sub> identiques ou différentes représentent les groupes

fonctionnels divalents - O - et - C -

. n est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 5 et 200.

Ces copolyesters trouvent application sous forme de dispersion ou de solutions aqueuses pour le revêtement de surface de films polyester.

FR 2 654 733 - A1



1

La présente invention a pour objet des copolyesters à groupes  
05 oxysulfonyles et à motifs siloxanes qui peuvent être utilisés notamment  
pour le revêtement d'objets conformés à base de polyesters linéaires,  
tels que les films et les fibres.

On connaît des copolyesters linéaires à groupes oxysulfonyles  
à motifs siloxanes utilisables pour l'obtention de fibres à affinité  
10 tinctoriale améliorées vis-à-vis des colorants basiques. De tels  
copolyesters ont été décrits dans la demande de brevet japonais publiée  
sous le n° 61/124 625. Ils sont caractérisés par la présence dans leurs  
chaînes de 0,5 à 2 moles %, rapporté au total des motifs acides dicarbo-  
xyliques, de motifs sulfo-5 isophtalates et par une teneur pondérale  
15 en motifs polysiloxanes comprise entre 1 et 20 %. Les motifs polysilo-  
xanes sont introduits dans la chaîne du copolyester à partir de polysi-  
loxanediols ou de composés (éthers, esters) libérant des polysiloxa-  
nediols lors du processus d'obtention des copolyesters.

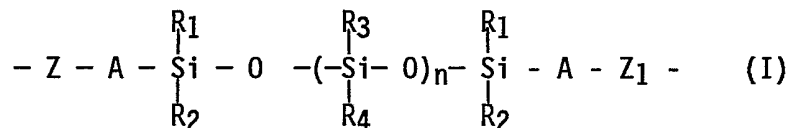
L'industrie cherche, pour des applications diverses, à  
20 modifier les propriétés de surface des polyesters linéaires, sans  
perdre le bénéfice de leurs excellentes propriétés physiques, mécaniques  
et chimiques. Ainsi, dans le domaine des films polyester, on cherche à  
modifier les propriétés de surface du film sans modifier la structure  
du polyester qui le constitue de façon à conserver ses propriétés  
25 mécaniques. En particulier, on cherche à conférer à des films polyester  
destinés à la fabrication de bandes magnétiques de bonnes propriétés de  
glissant sans modification de la structure chimique du polyester. Un  
des moyens qui permet d'atteindre un tel objectif réside dans le dépôt  
à la surface des films d'un revêtement susceptible de lui conférer de  
30 nouvelles propriétés de surface. Ce revêtement doit répondre à diverses  
exigences, notamment en ce qui concerne sa facilité de mise en oeuvre,  
sa stabilité thermique dans les conditions d'obtention des films, son  
adhérence aux films polyester.

Les compositions aqueuses de revêtement (émulsions, suspensions ou solutions) sont particulièrement recherchées. Les copolyesters à groupes oxysulfonyles et à motifs polysiloxanes décrits dans la demande de brevet japonais précitée ne répondent pas aux exigences relevées ci-avant, de sorte que l'industrie est à la recherche de polymères susceptibles d'être déposés à la surface des films polyester sous forme de compositions aqueuses, présentant une bonne adhérence aux films polyester support, stables thermiquement dans les conditions de filmature et conférant aux dits films polyester support de bonnes propriétés de glissant. La présente invention a précisément pour objet des copolyesters sulfonées à motifs siloxanes qui répondent à ces diverses exigences.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour objet des copolyesters linéaires dérivés d'au moins un acide dicarboxylique et d'au moins un diol aliphatique et comportant une pluralité de motifs récurrents à groupes oxysulfonyles et de motifs siloxanes caractérisés en ce que :

a) le nombre de motifs récurrents à groupes oxysulfonyles exprimé par rapport à 100 motifs récurrents de même nature est supérieur à 2 ;

b) les motifs siloxanes répondent à la formule générale :



dans laquelle :

. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles, cycloalkyles, arylalkyles

. A est un radical hydrocarboné divalent lié à l'atome de silicium vicinal par une liaison carbone-silicium, exempt d'insaturation aliphatique et pouvant comporter un hétéro-atome pris dans le groupe formé par O, Si, N.

. Z et Z<sub>1</sub> identiques ou différentes représentent les groupes fonctionnels divalents - O - et -  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$  -

05 . n est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 5 et 200.

Par groupe oxysulfonyle, on désigne au titre de la présente invention des groupes de formule générale :



dans laquelle :

10 . n<sub>1</sub> est égal à 1 ou 2

. M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux, un cation ammonium ou ammonium quaternaire.

15 Les copolyesters à groupes oxysulfonyles et à motifs siloxanes selon la présente invention seront dénommés par la suite copolyesters sulfonés siliconés pour raison de commodité. Ils sont obtenus selon les procédés usuels de préparation des polyesters linéaires à partir d'au moins un acide dicarboxylique ou de ses dérivés (esters d'alcools aliphatiques inférieurs, halogénures), d'au moins un diol, d'au moins un acide dicarboxylique et/ou un diol portant un ou plusieurs groupes oxysulfonyles et d'au moins un composé difonctionnel  
20 (diacide, diol, acide-alcool) à motifs siloxanes. Au titre de la présente invention, on désignera, par la suite, par alcool inférieur et par radical aliphatique ou alkoxy inférieur des alcools et des radicaux comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

25 Les acides dicarboxyliques auxquels on peut faire appel pour obtenir les copolyesters sulfonés siliconés selon la présente invention peuvent être des diacides aliphatiques saturés comportant de 4 à 15 atomes de carbone tels que les acides adipique, succinique, sébacique, azélaïque, glutarique ou subérique ou des diacides aromatiques tels que  
30 les acides habituellement utilisés pour la préparation des polyesters linéaires ; à ce titre, on peut citer, comme exemples non limitatifs, les acides téréphtalique, isophtalique, phtalique, naphtalènedicarboxylique-2,5, naphtalènedicarboxylique-2,7, diphényldicarboxylique-4,4', la bis-hydroxycarbonyl-4,4' diphénylsulfone.

35

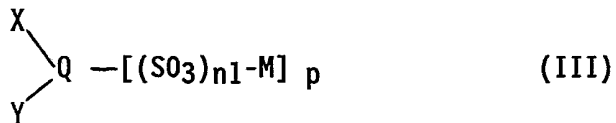
Parmi ces diacides, on fait appel de préférence aux diacides aromatiques seuls ou en mélange entre eux ou associés à une quantité mineure d'un ou plusieurs acides alcanedicarboxyliques, les acides dicarboxyliques aromatiques représentant de préférence au moins 80 % en moles du total des diacides exempts de groupes oxysulfonyles. Les  
 05 acides téréphtalique et/ou isophtalique conviennent tout particulièrement bien.

Les diols qui peuvent être utilisés pour la préparation des copolyesters selon l'invention, sont ceux habituellement mis en oeuvre pour l'obtention des polyesters linéaires. On peut citer, à titre  
 10 d'exemples, des alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3, le butanediol-1,4, le butanediol-1,3, le diméthyl-2,2 propanediol-1,3, le pentanediol-1,5, des polyoxyalkylènediols tels que les di-, tri-, tétra-, décaoxyéthylèneglycols, des cycloalcane-diols, des diols à groupes cycloalkylènes tels que le cyclohexanediméthanol-4,4'. Ces  
 15 diols peuvent être utilisés seuls ou en mélange. On fait appel de préférence aux alcanediols inférieurs seuls ou en mélange entre eux et éventuellement associés à des diols plus condensés en carbone tels que le néopentylglycol, le cyclohexanediméthanol et les polyoxyéthylèneglycols. La présence dans la chaîne des copolyesters selon l'invention  
 20 de motifs dérivés de polyoxyalkylèneglycols, de formule  $\text{HO} [(\text{CH}_2)_x \text{O}]_n \text{H}$  dans laquelle  $x$  est un nombre entier de 2 à 4 et  $n$  un nombre entier de 2 à 10 et en particulier de ceux de formule  $\text{HO} (\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_n \text{H}$  se révèle avantageuse pour abaisser leur viscoélasticité. Lorsqu'on fait appel, comme diols exempts de groupes oxysulfonyles et/ou de motifs siloxanes, à un mélange d'alcanediols inférieurs  
 25 et de diols plus condensés en carbone, les premiers représentent de préférence au moins 50 % en moles du total du mélange des dits diols. De préférence les copolyesters selon l'invention comportent au moins 80 % en moles de motifs téréphtalate, isophtalate ou naphtalènedicarboxylate  
 30 d'éthylèneglycol rapportés à 100 moles de motifs dérivés de diols.

Les groupes oxysulfonyles de formule (II) sont introduits dans le polyester par l'intermédiaire d'un composé difonctionnel à groupe oxysulfonyle, susceptible de réagir avec les diacides et/ou les diols au cours de la polycondensation.

Des exemples de tels monomères sont cités dans le brevet français n° 1 602.002. A cet effet, on peut utiliser des acides dicarboxyliques ou des diols comportant un ou plusieurs groupes oxysulfonyles, de préférence, sous forme de sels alcalins.

On fait appel, plus préférentiellement, à des acides dicarboxy-  
 05 liques à groupes oxysulfonyles et en particulier à des diacides de  
 formule générale :



10 dans laquelle :

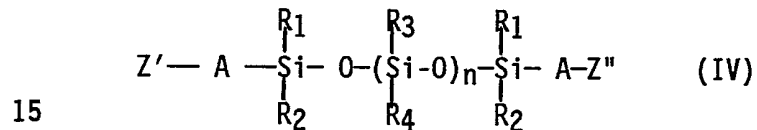
- M et  $n_1$  ont la signification déjà donnée ;
- Q est un radical aromatique polyvalent ;
- X et Y sont des radicaux hydroxycarbonyle ou dérivés : esters  
 d'alcools aliphatiques inférieurs ou halogénures d'acides (chlorure,  
 15 bromure) ;
- p est un nombre entier égal à 1 ou 2.

Dans la formule (III), Q représente plus spécifiquement un  
 radical phényle ou une combinaison de 2 ou plus de 2 radicaux phényles  
 ortho ou péricondensés ou de deux ou plusieurs groupes phényles liés  
 20 entre eux par des groupes inertes tels que des radicaux alkylidènes  
 (propylidène) ou des groupes éther, cétone, sulfone.

Comme exemples spécifiques d'acides dicarboxyliques à groupes  
 oxysulfonyles, on peut citer les acides hydroxysulfonyltéréphtaliques ;  
 hydroxysulfonylisophtaliques (en particulier, l'acide sulfo-5 isophtali-  
 25 que) ; hydroxysulfonylorthophtaliques ; hydroxysulfonyl-4, naphthalène-  
 dicarboxylique-2,7 ; hydroxysulfonyldiphényl-dicarboxylique-4,4' ; les  
 hydroxysulfonyl di-hydroxycarbonyl-4,4' diphénylsulfones ; les hydroxysul-  
 fonyldihydroxycarbonyl-4,4' diphénylméthanes ; l'acide (hydroxysulfonyl-  
 phénoxy)- 5 isophtalique, l'acide (hydroxysulfonylpro-  
 30 poxy)- 5 isophtalique.

Pour l'obtention des copolyesters sulfonés les acides dicarboxyliques à groupes oxysulfonyles peuvent être utilisés sous leur forme acide ou, de préférence sous forme de leurs dérivés (halogénures ou esters d'alkyle inférieurs) capables de générer des polyesters. On fait appel de préférence aux diesters méthyliques. Le ou les groupes sulfoniques du diacide ou de ses dérivés est (sont) de préférence sous forme de sels alcalins.

Les motifs siloxanes sont introduits dans la chaîne des copolyesters selon l'invention par un composé difonctionnel à motifs siloxanes capables de réagir avec les diols et/ou les acides dicarboxyliques, ou leurs dérivés, mis en oeuvre pour l'obtention des copolyesters. Plus spécifiquement on fait appel à des composés difonctionnels de formule générale :



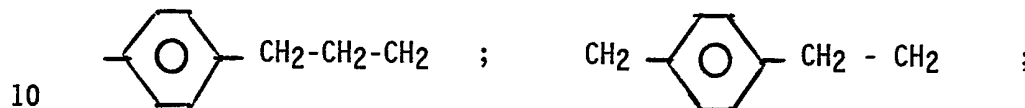
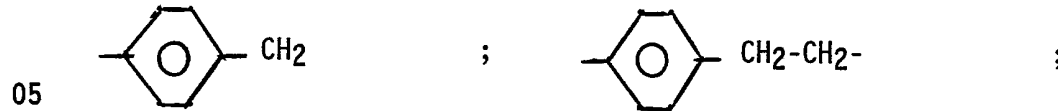
Dans laquelle :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, A et n ont la signification donnée précédemment ;
- Z' et Z'', identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, un groupe hydroxycarbone, un groupe alkoxy-carbone inférieur, un groupe halogénocarbone (chloro ou bromo).

Plus spécifiquement dans les formules I et IV, les différents symboles :

- . R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représentent des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comportant de 1 à 16 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle ; éthyle ; n-propyle ; isopropyle ; n-butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; éthyl-2 hexyle ; n-décyle ; des radicaux cycloalkyles comportant de 5 à 15 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle ; des radicaux arylalkyles dans lesquels la partie alkyle comporte de 1 à 15 atomes de carbone, tels que phényl-2 éthyle.
- . A représente des radicaux alkylènes comportant de 1 à 15 atomes de carbone tels que les radicaux méthylène ; éthylène ; éthylidène ; propylène-1,3 ; butylène-1,4 ; α-méthylpropylène-1,3 ; pentylène-1,5 ; hexaméthylène, décaméthylène ; des radicaux constitués par un enchaînement d'un ou plusieurs radicaux arylènes (o, m ou p -phénylène éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles inférieurs)

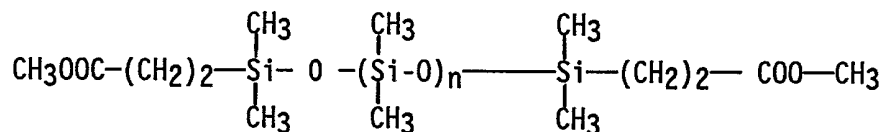
et d'un ou plusieurs radicaux alkylènes comportant de 1 à 15 atomes de carbone tels que ceux précités ; à ce titre, on peut citer, à titre d'exemple, des groupes de formules :



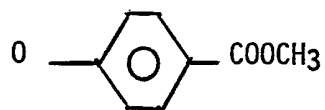
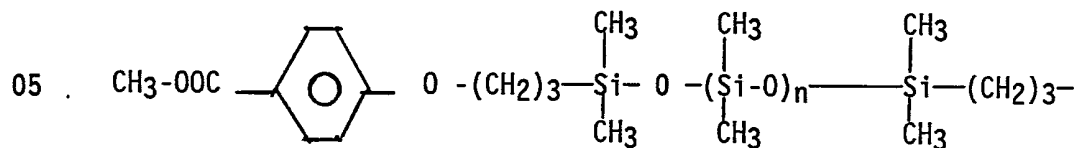
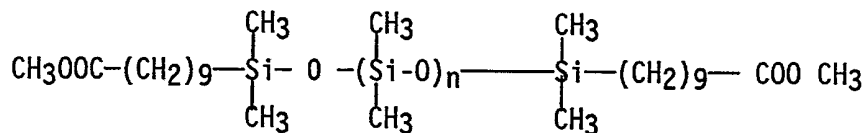
- 15 - des radicaux arylènes constitués par un ou plusieurs radicaux phényles ortho ou péricondensés tels que les radicaux phénylène, diphénylène, naphtylène, éventuellement substituées par un ou plusieurs radicaux alkyles inférieurs.
- des radicaux alkylènes, arylène-alkylène ou polyarylène comportant un ou plusieurs hétéroatomes pris dans le groupe de l'oxygène et du silicium, tels que les groupes polyoxalkylènes de formule générale :
- 20  $[- O (CH_2)_{x1}-]_{n2}$   
 dans laquelle  $x1$  est un nombre entier de 1 à 4 et  $n2$  un nombre entier supérieur à 2 et de préférence de 2 à 10 ; les radicaux phénylèneoxyéthylène, phénylèneoxypropylène, les radicaux de formule :
- $O - Si - (CH_2)_y$  dans laquelle  $y$  est un nombre entier de 1 à 10 et de préférence de 1 à 4.
- 25 .  $n$  représente un nombre entier ou fractionnaire compris entre 8 et 100 et de préférence entre 10 et 80.

Comme exemples spécifiques de composés difonctionnels de formule (IV), on peut citer, à titre non limitatif, les composés de formule :

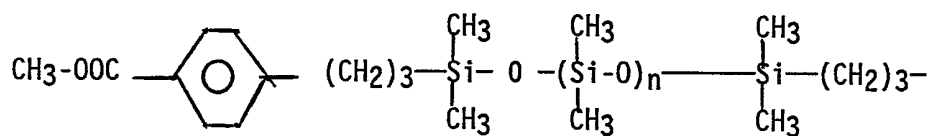
30



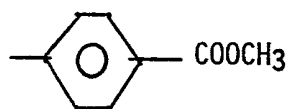
35



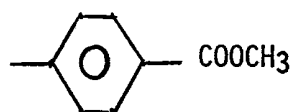
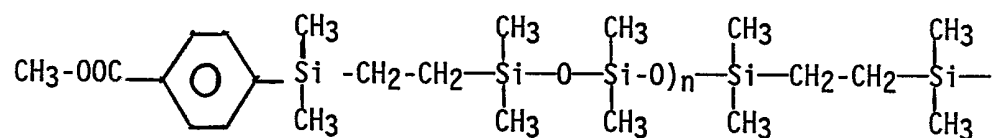
10



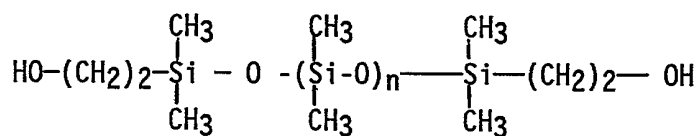
15



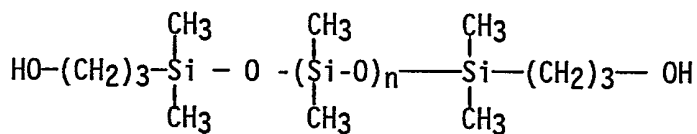
20



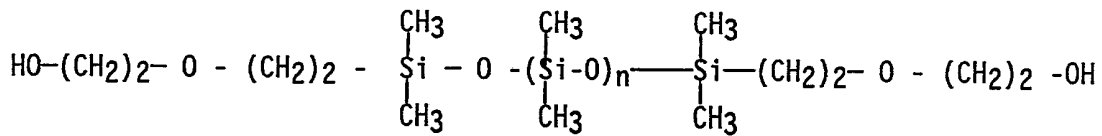
25



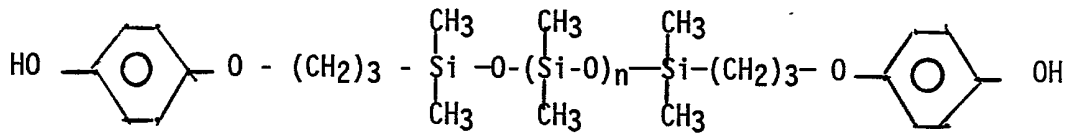
30



35



05



10

15

Les composés difonctionnels de formules (IV) sont des produits connus qui peuvent être préparés par les voies usuelles de synthèse des composés organosiliciques. On peut, par exemple, faire réagir un composé à motifs siloxanes et à groupes hydrogénosilyles terminaux avec un composé organique fonctionnel à insaturation éthylénique, en présence de platine ou encore mettre en contact un organo dialkylmonochlorosilane à groupe fonctionnel avec un polysiloxanediol ou ses dérivés éthers d'alkyle inférieur.

20

25

Les copolyesters sulfonés à motifs siloxanes selon l'invention peuvent être obtenus par les procédés usuels d'obtention des polyesters linéaires connus de l'homme de métier. De façon générale, dans une première étape, on fait réagir un ou plusieurs acides dicarboxyliques ou dérivés (esters, d'alkyle inférieur, halogénures), au moins un diol, au moins un composé difonctionnel à groupe(s) oxysulfonyl(e)s et au moins un composé de formule(IV) en présence des catalyseurs usuels d'estérification ou de transestérifications puis, dans une deuxième étape, on procède à la polycondensation en présence des catalyseurs usuels.

30

Les conditions de température et de pression sont celles généralement mises en oeuvre pour chacune des deux étapes, ainsi la première étape peut être conduite à une température comprise entre 150 et 250°C environ et la seconde entre 210 et 280°C, les sous-produits de la réaction étant éliminés en continu par distillation sous pression réduite ; de préférence la première et la seconde étape sont conduites

35

à des températures comprises respectivement entre 180 et 200°C et entre 220 et 250°C. Selon une variante, il est possible de préparer un prépolymère exempt de motifs siloxanes et présentant, selon les cas, des groupes hydroxy, hydroxy-ou alkoxy-carbonyles terminaux puis de le faire réagir avec un composé difonctionnel à motif siloxane pour  
05 obtenir un copolyester à blocs.

Les quantités respectives des divers monomères constitutifs du copolyester final mises en oeuvre dépendent des propriétés désirées pour ce dernier. D'une façon générale, la quantité de composé difonctionnel à groupe oxysulfonyle, exprimée en moles pour 100 moles de  
10 composé difonctionnel non sulfoné et non siliconé de même nature doit être suffisante pour conférer au copolyester final un caractère hydrophile tel qu'il puisse être aisément dispersé dans l'eau en donnant des suspensions aqueuses stables.

En général, une quantité de monomère à groupe oxysulfonyle  
15 représentant plus de 2 % en mole des composés difonctionnels non sulfonés et non siliconés permet d'atteindre cet objectif. De préférence, la quantité de monomère à groupe oxysulfonyle est comprise entre 5 et 25 % en moles et, plus préférentiellement encore entre 7 et 20 %.

La quantité de composé difonctionnel à motifs siloxanes  
20 dépend de la teneur en silicium désirée pour le polymère final, exprimée en pourcentage pondéral de silicium par rapport au copolyester sulfoné siliconé. La teneur en silicium est déterminée en fonction des propriétés recherchées pour le polymère final et en particulier de ses  
25 propriétés physicochimiques de surface. En général, on cherche à introduire de 0,05 à 5 % en poids de silicium dans le copolyester et, de préférence de 0,1 à 2,5 % en poids. La quantité de monomères difonctionnels à motifs siloxanes mise en oeuvre pour atteindre cet objectif doit également tenir compte du taux de transformation dudit monomère  
30 et/ou de réactions secondaires qui sont variables selon les conditions de réaction. Cette quantité peut être aisément déterminée dans chaque cas particulier au moyen d'essais simples. En général, il est avantageux de mettre en oeuvre un excès de composé difonctionnel à motifs siloxanes par rapport à la quantité stœchiométrique théoriquement nécessaire  
35 pour atteindre le taux de silicium désiré.

La quantité totale de diols : alkylèneglycol et le cas échéant diol à groupes(s) oxysulfonyle(s) et/ou diol à motifs siloxanes, est au moins voisine de la quantité stœchiométrique, c'est-à-dire voisine de 1 mole de diols par mole de diacide(s) ; on préfère cependant mettre en oeuvre un excès de diol(s) par rapport au(x) diacide(s).

05 De préférence, la quantité d'alkylènediol(s) mise en oeuvre est comprise entre 1,5 et 3 moles par mole de diacide(s).

Parmi les copolyesters de la présente invention, ceux qui présentent dans leur chaîne une pluralité de motifs polyoxyalkylène, et plus particulièrement de motifs polyoxyéthylène de formule :

10  $-[O - CH_2 - CH_2]^{n2} -$  dans laquelle  $n^2$  est un nombre entier compris entre 2 et 10, sont particulièrement avantageux. En effet, la présence de tels motifs permet de modifier les propriétés viscoélastiques du copolyester et par conséquent d'influer favorablement sur les propriétés d'adhérence de revêtements à base des copolyesters selon l'inven-  
15 tion à des polyesters linéaires usuels.

Les copolyesters sulfonés siliconés, objets de la présente demande, peuvent donc préférentiellement contenir une quantité efficace d'un polyoxyalkylènediol et notamment d'un polyoxyéthylèneglycol pour en modifier les propriétés viscoélastiques. En général, une quantité de  
20 polyoxyalkylènediol représentant de 1% en poids à 40% en poids de copolyester et, de préférence de 5% en poids à 25% en poids, convient bien. L'introduction de motifs polyoxyalkylènediol dans la chaîne des copolyesters sulfonés siliconés peut être obtenue par la mise en oeuvre d'une quantité adéquate d'un polyoxyalkylènediol préformé ou bien par sa  
25 formation in situ à partir d'un alkylèneglycol grâce au choix des conditions de réaction et de polycondensation qui sont bien connues de l'homme de métier (par exemple : température, excès de glycol, acidité du milieu).

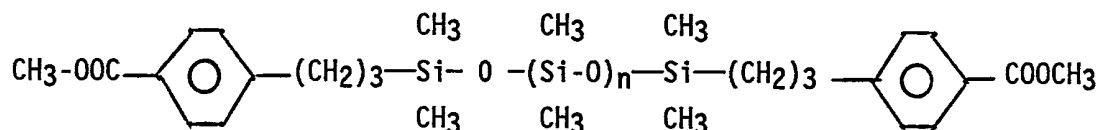
Les copolyesters sulfonés siliconés qui constituent l'objet  
30 de la présente invention peuvent être avantageusement utilisés pour le revêtement de films polyester et notamment de films en polytéréphthalate d'éthylèneglycol.

Les exemples suivants illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

EXEMPLE N° 11°) Préparation d'un composé difonctionnel à motifs polysiloxanes

On a préparé un composé difonctionnel (A), de poids moléculaire 1400, répondant à la formule :

05 .



10

dans laquelle n est égal à 12,13, de la façon suivante :

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un agitateur, d'un condensateur et d'un thermomètre, on introduit 0,059 moles (67,88 g) d'une huile polydiméthylsiloxane à groupes hydrogénodiméthylsilyle terminaux comportant 12,13 motifs diméthylsilyloxy. Le contenu du ballon est  
15 porté à 80°C sous courant d'azote au moyen d'un bain d'huile, puis on introduit, sous agitation, 5 parties par million de platine par rapport à l'huile polysiloxanique puis, 0,118 moles (22,7 g) d'allylbenzoate de méthyle en 25 mn. La température de la masse réactionnelle est ensuite  
portée à 120° C en 15 mn ; on la maintient à cette température pendant  
20 20 mn. Le dosage des fonctions Si H montre que la totalité de l'huile polysiloxane a réagi.

2°) Préparation d'un copolyester sulfoné siliconé

25

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 régulée par une électrovanne, on introduit à froid :

- 1280 g (6,59 moles) de téréphtalate de diméthyle (DMT)
- 30 - 329 g (1,69 moles) d'isophtalate de diméthyle (DMI)
- 329 g (1,11 moles) de sulfo-5 isophtalate de diméthyle (SIPD)
- 80,23 g (0,05 moles) du composé difonctionnel (A)
- 1334 ml (23,86 moles) d'éthylène glycol
- 0,35 g d'aminotriéthanolate de titane comme catalyseur d'interéchange et de polycondensation.

35

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 dans le mélange réactionnel est alors amenée entre 220° C et 240° C en 45 minutes avec distillation de l'excès d'éthylèneglycol . La masse réactionnelle est alors transférée  
 05 dans un autoclave chauffé à 250° C. La pression est réduite à 0,5 torr et la polycondensation est poursuivie pendant environ 50 minutes. Le polymère est ensuite coulé et refroidi. Il se présente sous la forme d'un solide écru qui est hydrodispersable dans l'eau.

On réalise ensuite les analyses suivantes :

- 10 1) Evaluation de la masse molaire par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans la N - méthylpyrrolidone à 60°C. Les valeurs sont données en équivalents polystyrène.
- 2) Estimation de la teneur en motifs oxyéthyléniques par  
 15 méthanolyse préalable du polymère et dosage par chromatographie en phase vapeur (CPV). Les résultats sont exprimés en pourcentage en poids par rapport au polymère.
- 3) Mesure du pourcentage en poids d'atome de silicium au moyen d'un appareil à fluorescence X.
- 20 4) Détermination des températures de transition vitreuse après conditionnement des échantillons à 33, 55 ou 65 % en humidité relative.

Les propriétés du copolyester (A) figurent dans les tableaux I à IV ci-après.

25

#### EXEMPLE N° 2

On reproduit l'exemple n° 1 avec un oligomère polydiméthyl siloxane (B) de même formule que (A) mais avec  $n = 14,83$ , dont le poids moléculaire est d'environ 1600. Les quantités suivantes de réactifs ont  
 30 été chargées :

DMT	:	1 280 g
DMI	:	329 g
DMIS Na	:	329 g

35

E.G.	:	1 334 ml
Catalyseur	:	0,35 g
Oligomère (B)	:	61 g (0,036 mole)

Les propriétés du copolyester (PB) ainsi obtenu figurent dans les  
05 tableaux I à IV ci-après.

### EXEMPLE N° 3

On reproduit ici l'exemple n° 2 en chargeant les quantités  
10 suivantes de réactifs :

DMT	:	1 280 g
DMI	:	329 g
DMIS Na	:	329 g
15 E.G.	:	1 130 ml
Catalyseur	:	0,35 g
Composé (B)	:	61 g (0,036 mole)

Les propriétés du copolyester (PB1) ainsi obtenu figurent dans les  
20 tableaux I à IV ci-après.

### EXEMPLE N° 4

On reproduit ici l'exemple n° 2 en introduisant deux fois  
25 moins de composé (B) :

DMT	:	1 301 g (6,7 moles)
DMI	:	354 g (1,823 mole)
DMIS Na	:	334 g (1,127 mole)
E.G.	:	1 353 ml (24 moles)
30 Catalyseur	:	0,35 g
Composé (B)	:	30,50 g (0,0179 mole)

Les propriétés du copolyester (PB2) ainsi obtenu figurent  
dans les tableaux I à IV ci-après.

EXEMPLE N° 5

On opère comme à l'exemple n° 1 en mettant en oeuvre un composé polysiloxane (C) de formule analogue à celle de (A) mais dont n est égal à 13,72 et du diéthylèneglycol (DEG) dans le but de modifier sa viscoélasticité.

Les charges introduites sont les suivantes :

	DMT	:	1 280 g (6,6 moles)
	DMI	:	330 g (1,7 mole)
	DMIS Na	:	329 g (1,11 mole)
10	D.E.G.	:	952,5 g (8,98 moles)
	E.G	:	620 ml (8,98 moles)
	Catalyseur	:	0,35 g
	Composé (C)	:	73,20 g (0,039 mole)

Les propriétés du copolyester (PC) ainsi obtenu figurent dans les tableaux I et IV ci-après.

EXEMPLE N° 6

On reproduit ici l'exemple n° 1 dans lequel (A) a été remplacé par (C) en augmentant la quantité de composé polysiloxane (C).

Les charges sont les suivantes :

	DMT	:	1 239 g (6,38 moles)
	DMI	:	324,6 g (1,62 mole)
25	DMIS Na	:	320 g (1,08 mole)
	E.G.	:	1 295 ml (22,95 moles)
	Catalyseur	:	0,35 g
	Composé (C)	:	145 g (0,099 mole)

Les propriétés du copolyester (PC1) ainsi obtenu figurent dans les tableaux I à IV ci-après.

TABLEAU I  
TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

05	Copolyesters	33 % HR (1)	55 % HR (1)	65 % HR (1)
	PA	48	43	40
	PB	57	53	52
	PB1	57	52	51
	PB2	55	53	51
10	PC	29	24	20
	PC1	53	49	45

(1) : humidité relative

15 Tous les copolyesters présentent une Tg à - 100°C qui correspond à la phase polysiloxane.

20 TABLEAU II  
POIDS MOLECULAIRE

25		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>
	PA	21 380	46 240	68 240
	PB	21 080	41 140	59 220
	PB1	20 470	41 520	59 510
30	PB2	20 180	41 000	58 470
	PC			
	PC1			

Ces valeurs ont été mesurées par GPC dans la NMP à 60°C

TABLEAU IIITAUX EN SILICIUM

05

POLYMERE	% Si dans le polymère
PA	0,35
PB	0,32
PB1	0,325
PB2	0,15
PC	0,35
PC1	0,8

10

15

TABLEAU IVDOSAGE DIOLS

20

COPOLYESTERS	% en poids E.G. (1)	% en poids D.E.G. (2)	% en poids T.E.G. (3)	% en poids Q.E.G. (4)
PA	15,3	14,8	5,5	1,1
PB	20,4	10,4	2,3	0,3
PB1	19,3	10,7	2,8	0,4
PB2	19,8	11,2	2,9	0,4
PC	7,2	23,1	7,4	1,4
PC1	19,2	12,2	-	-

25

30

(1) : éthylèneglycol

(2) : dioxyéthylèneglycol

(3) : trioxyéthylèneglycol

(4) : tétroxyéthylèneglycol

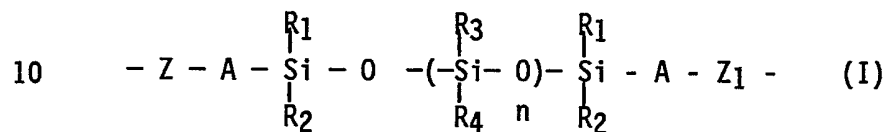
35

REVENDEICATIONS

1) Copolyesters linéaires dérivés d'au moins un acide dicarboxylique et d'au moins un diol aliphatique et comportant une pluralité de motifs récurrents à groupes oxysulfonyles et de motifs siloxanes caractérisés en ce que :

a) le nombre de motifs récurrents à groupes oxysulfonyles exprimé par rapport à 100 motifs récurrents de même nature est supérieur à 2 ;

b) les motifs siloxanes répondent à la formule générale :



dans laquelle :

. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles, cycloalkyles, arylalkyles

. A est un radical hydrocarboné divalent lié à l'atome de silicium vicinal par une liaison carbone - silicium, exempt d'insaturation aliphatique et pouvant comporter un hétéro-atome pris dans le groupe formé par O, Si N.

. Z et Z<sub>1</sub> identiques ou différentes représentent les groupes

fonctionnels divalents - O - et - C -

. n est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 5 et 200.

2) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils comportent une pluralité de groupes oxysulfonyle de formule générale :



dans laquelle :

. n<sub>1</sub> est égal à 1 ou 2

. M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux, un cation ammonium, un cation ammonium quaternaire.

3) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisés en ce que les motifs dérivés d'acides dicarboxyliques exempts de groupes oxysulfonyles qu'ils comportent sont constitués pour au moins 80 % en mole par des motifs dérivés d'acides dicarboxyliques aromatiques.

05

4) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon la revendication 3 caractérisés en ce que les motifs dérivés d'acides dicarboxyliques aromatiques sont pris dans le groupe des motifs téréphthalate, isophthalate, naphthalènedicarboxylates.

10

5) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce qu'ils sont constitués pour au moins 50 % en moles de motifs dérivés de diols aliphatiques inférieurs par rapport au total des motifs dérivés de diols exempts de groupes oxysulfonyles et siloxanes.

15

6) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon la revendication 5 caractérisés en ce que les motifs dérivés d'alcanediols inférieurs sont des motifs éthylèneoxy.

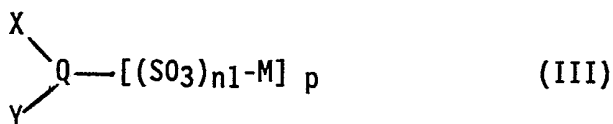
20

7) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisés en ce qu'ils comportent de 5 à 25 % en moles de motifs récurrents à groupe oxysulfonyle rapporté au total des motifs récurrents de même nature non sulfonés et non siliconés.

25

8) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisés en ce qu'ils comportent une pluralité de motifs récurrents à groupes oxysulfonyles dérivés de composés difonctionnels de formule générale :

30



35

dans laquelle :

- M est n<sup>1</sup> ont la signification déjà donnée ;
- Q est un radical aromatique polyvalent ;
- X et Y sont des radicaux hydroxycarbone ou dérivés : esters  
05 d'alcools aliphatiques inférieur ou halogénures d'acides.

9) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon la revendication 8 caractérisés en ce qu'ils présentent une pluralité de motifs dérivés des acides hydroxysulfonylisophtaliques ou de leurs esters et  
10 halogénures.

10) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon la revendication 9 caractérisés en ce qu'ils présentent une pluralité de motifs dérivés de l'acide sulfo- 5 isophtalique.

15

11) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisés en ce qu'ils comportent un nombre de motifs de formule (I) tel que leur teneur pondérale en silicium est comprise entre 0,05 et 5 %.

20

12) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisés en ce qu'ils sont constitués par 1% à 40% en poids de motifs polyoxyalkylènes de formule générale :

25

- [O - (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-]<sub>n2</sub>

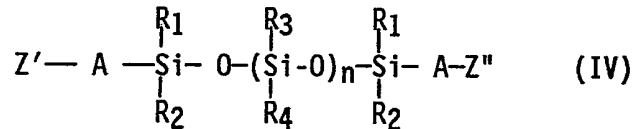
dans laquelle x représente un nombre entier de 2 à 4 et n<sub>2</sub> un nombre entier de 2 à 10.

30

13) Copolyesters linéaires sulfonés siliconés selon la revendication 12 caractérisé en ce que les motifs polyoxyalkylènes sont des motifs polyoxyéthylènes.

35

14) Procédé d'obtention des copolyesters sulfonés siliconés selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que l'on fait réagir dans une première étape au moins un acide dicarboxylique ou ses dérivés conduisant à la formation d'ester avec au moins un glycol, au moins un composé difonctionnel générateur d'ester à groupe (s) oxysulfonyle (s) et au moins un composé difonctionnel de formule générale :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A et n ont la signification donnée précédemment ;
- Z' et Z'', identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, un groupe hydroxycarbonyle, un groupe alkoxy-carbonyle inférieur, un groupe halogénocarbonyle en présence d'un catalyseur usuel de transestérification ou d'estérification puis, dans une deuxième étape, on procède à la polycondensation des oligomères formés lors de la première étape en présence d'un catalyseur de polycondensation.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 8915531  
FA 435437

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WPIL, FILE SUPPLIER, AN=86-059867, Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-61 012 914 (NIPPON ESTER K.K.) * Résumé en entier * ---	1-11
A	GB-A-2 170 814 (DAICEL) * Revendications 1-5; exemple 1 * ---	1, 14
A	WPIL, FILE SUPPLIER, AN=83-62066k, Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-58 083 332 (HITACHI MAXELL) ---	1
A	EP-A-0 175 092 (BYK-CHEMIE GmbH) * Revendications 1-18 * ---	1
A	EP-A-0 118 388 (GOODYEAR) * Revendications 1-10; résumé * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 08 G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
06-08-1990		DECOCKER L.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>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</p> <p>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                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)