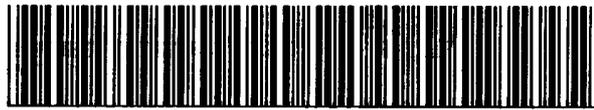


**PCT**ORGANISATION MONDIALE  
BREVETS

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DE

WO 9603544A1

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :

D06M 15/263, 15/507, 15/693

A1

(43) Date de publication internationale: 8 février 1996 (08.02.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00953

(22) Date de dépôt international: 17 juillet 1995 (17.07.95)

(30) Données relatives à la priorité:  
94/09087 22 juillet 1994 (22.07.94) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-  
POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-  
92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PECATE, Nicole  
[FR/FR]; 17, rue Charles-Constantin, F-78360 Montesson  
(FR). VIDIL, Christine [FR/FR]; 12, allée des Tilleuls,  
F-69360 Communay (FR).(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc  
Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai  
Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE,  
FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD,  
MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TT,  
UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK,  
ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: LATEX COMPOSITION FOR SIZING YARNS OR TEXTILE FIBRES AND SIZING METHOD

(54) Titre: COMPOSITION LATEX POUR L'ENCOLLAGE DE FILS OU DE FIBRES TEXTILES ET PROCEDE D'ENCOLLAGE

(57) Abstract

Yarns and textile fibre sizing composition consisting of an aqueous dispersion with a macromolecular arrangement comprising an ethylenically unsaturated (meth)acrylic/carboxylic copolymer, blended, within the macromolecular arrangement, with or at least partially grafted onto a water dispersible sulphonated polyester with a PERSOZ hardness of at least 60, the gravimetric content of the macromolecular arrangement, in ethylenically unsaturated carboxylic acid-derivated units, being at least 10 %, the nature of the (meth)acrylic copolymer being such that the macromolecular arrangement has a PERSOZ hardness at least equal to that of the water-dispersible sulphonated polyester. The invention also concerns a method of textile fiber sizing by immersion of the yarns in the composition at the desired temperature, followed by hydro-extraction by passing the yarns through hydro-extracting rollers and then drying the sized yarns over heating cylinders.

(57) Abrégé

Composition pour l'encollage de fils ou de fibres textiles, constituée d'une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire comprenant un copolymère (meth)acrylique/acide carboxylique éthyléniquement insaturé se présentant, dans l'ensemble macromoléculaire, en mélange avec ou au moins partiellement greffé sur un polyester sulfoné hydrodispersable présentant une dureté PERSOZ d'au moins 60, la teneur pondérale de l'ensemble macromoléculaire en motifs dérivés dudit acide carboxylique éthyléniquement insaturé, étant d'au moins 10 %, la nature dudit copolymère (meth)acrylique étant telle que l'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ au moins égale à celle dudit polyester sulfoné hydrodispersable. Procédé d'encollage des chaînes de fils textiles, par immersion des fils dans ladite composition à la température désirée, puis essorage par passage entre des rouleaux essoreurs et enfin séchage des fils encollés sur cylindres chauffants.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

## COMPOSITION LATEX POUR L'ENCOLLAGE DE FILS OU DE FIBRES TEXTILES ET PROCEDE D'ENCOLLAGE

La présente invention a pour objet une composition latex pour l'encollage de fils ou de fibres textiles, ainsi qu'un procédé d'encollage de fils ou de fibres textiles à l'aide de ladite composition latex.

Il est connu d'utiliser dans l'industrie textile des produits d'encollage, afin d'améliorer, lors du tissage, la résistance à l'abrasion des fils et des fibres, lesdits produits d'encollage étant éliminés à l'eau après tissage.

Il a été proposé d'utiliser comme composition d'encollage, des solutions alcalines de copolymères obtenus par copolymérisation en émulsion d'esters (méth)acryliques et d'acide (méth)acrylique en présence d'un polyester sulfoné hydrodispersable (demandes japonaises publiées sous les n° 34153/1975 et 201079/1986).

Il a également été proposé des solutions alcalines de copolymères obtenus par copolymérisation en émulsion d'une composition monomère à base d'acétate de vinyle, d'acide (méth)acrylique et d'esters (meth)acryliques contenant de l'acrylate de butyle, en présence d'un polyester sulfoné hydrodispersable, l'acrylate de butyle représentant de 12 à 25 % en poids de ladite composition monomère (EP-A- 333547). Cette dernière référence mentionne la possibilité d'utiliser la dispersion de copolymère (latex) issue directement de l'opération de polymérisation, au lieu d'une solution alcaline de ladite dispersion, comme composition d'encollage. Toutefois il a été constaté qu'une composition d'encollage à base de ces copolymères sous forme latex a tendance à générer du "blocking" ("blocking on beams" - recollage sur ensouple).

Il est connu (US-A-4,394,128) d'encoller les fils textiles polyester à l'aide d'un latex de copolymère vinylique de masse moléculaire de l'ordre de 300,000 à 2,500,000, dérivant d'une composition monomère constituée de styrène et/ou méthacrylate de méthyle et d'acide acrylique et/ou méthacrylique. Des compositions d'encollage à base de ces latex ont des propriétés de cohésion peu intéressantes.

La demanderesse a maintenant trouvé une composition d'encollage sous forme d'une dispersion aqueuse (latex), présentant des performances au moins aussi bonnes que celles des solutions alcalines de copolymères de l'art antérieur.

Selon l'invention, il s'agit d'une composition pour l'encollage de fils ou de fibres textiles, constituée d'une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire comprenant un copolymère (meth)acrylique préparé à partir d'une composition monomère à base d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique et d'au moins un acide carboxylique éthyléniquement insaturé, composition caractérisée en ce que

- ledit copolymère (meth)acrylique se présente, dans l'ensemble macromoléculaire, en mélange avec ou au moins partiellement gréffé sur un polyester sulfoné hydrodispersable présentant une dureté PERSOZ d'au moins 60, de préférence de

l'ordre de 80 à 300, dureté mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative

5 - la teneur pondérale de l'ensemble macromoléculaire en motifs dérivés dudit acide carboxylique éthyléniquement insaturé, est d'au moins environ 10%, de préférence de l'ordre de 12 à 30%, et tout particulièrement de l'ordre de 15 à 25%, exprimée en poids de matière sèche

10 - la nature dudit copolymère (meth)acrylique est telle que l'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ au moins égale à celle dudit polyester sulfoné hydrodispersable, de préférence de l'ordre de 1 à 3 fois, et tout particulièrement de l'ordre de 1 à 2 fois celle dudit polyester sulfoné hydrodispersable.

15 Pour une bonne réalisation de l'invention, l'ensemble macromoléculaire est favorablement constitué d'environ 95 à 50 parties, de préférence d'environ 90 à 60 parties et tout particulièrement d'environ 90 à 75 parties en poids de copolymère (meth)acrylique en mélange avec ou au moins partiellement greffé sur environ 5 à 50 parties, de préférence environ 10 à 40 parties et tout particulièrement environ 10 à 25 parties en poids de polyester sulfoné hydrodispersable.

La teneur en matières sèches de ladite composition en dispersion aqueuse peut être de l'ordre de 5 à 50 % en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 45 % en poids.

20 Parmi les monomères pouvant entrer dans la composition monomère à base d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique et d'au moins un acide carboxylique éthyléniquement insaturé, on peut citer

- comme esters acryliques ou méthacryliques, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, notamment ceux de méthyle, éthyle, butyle, hexyle ...

25 - comme acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, maléique, fumarique, itaconique ...

A coté de ces monomères, peuvent être présents d'autres comonomères tels que notamment les esters insaturés d'acides carboxyliques saturés, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le stéarate de vinyle, le benzoate de vinyle ... , le styrène, l'acrylonitrile, l'acrylamide ...

30 La nature et les quantités relatives des différents constituants de la composition monomère sont choisies de façon telle que la dureté PERSOZ de l'ensemble macromoléculaire de la composition d'encollage corresponde à celle définie ci-dessus. Ces paramètres peuvent être aisément déterminés par l'homme de métier ; en effet, il est connu que l'ajout de styrène ou de méthacrylate de méthyle par exemple conduit à  
35 un polymère plus dur, tandis que l'ajout d'acrylate de butyle ou d'hexyle conduit à l'effet inverse.

D'une manière préférentielle la composition monomère mise en oeuvre contient de l'ordre de 25 à 70%, et tout particulièrement de l'ordre de 40 à 60% de son poids d'acrylate de butyle.

5 Les polyesters sulfonés hydrodispersables mis en oeuvre pour obtenir la composition d'encollage en dispersion aqueuse de l'invention, sont des produits bien connus du domaine de l'encollage textile.

10 Ils peuvent être préparés par cocondensation d'un diacide organique (tel qu'un diacide aliphatique saturé ou insaturé, un diacide aromatique, un diacide présentant plusieurs noyaux aromatiques, un diacide arylaliphatique), l'un de ses diesters ou son anhydride et d'un diacide organique sulfoné ou l'un de ses diesters avec un diol, en présence d'un catalyseur habituel de polyestérification, tel que l'orthotitanate de tétra isopropyle.

Comme monomères de départ couramment utilisés pour la préparation dudit polyester hydrodispersable, on peut citer, en tant que :

15 - diacides organiques : les diacides saturés ou insaturés, les diacides aromatiques, tels que les acides succinique, adipique, subérique, sébacique, maléique, fumarique, itaconique, orthophtalique, isophtalique, téréphtalique, les anhydrides de ces acides et leurs diesters comme les diesters méthyliques éthyliques, propyliques, butyliques ... ; les composés préférés sont les acides adipique, orthophtalique, isophtalique, téréphtalique ou leurs diesters méthyliques ;

20 - diacides organiques sulfonés : les diacides sulfonates de sodium ou leurs diesters, tels que les dialcoylisophtalates et dialcoylsulfosuccinates comme le diméthylisophtalate -5 sulfonate de sodium ou le diméthylsulfosuccinate de sodium ;

25 - diols : les glycols aliphatiques, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol et les homologues supérieurs, le butanediol-1,4 , l'hexanediol-1,6 , le neopentylglycol et les glycols cyaniques, tels que le cyclohexanediol, le dicyclohexanediolpropane ; les diols choisis préférentiellement sont l'éthylèneglycol et le diéthylèneglycol.

30 Des exemples de polyesters sulfonés hydrodispersables bien adaptés à la présente invention, ont été décrits dans les brevets US-A-3 734 874 ; 3 779 993 ; 4 233 196 ; FR-B-1 401 581 ; EP-A-540 374.

On peut mentionner tout particulièrement ceux dérivant de l'estérification et /ou transestérification de l'acide téréphtalique et/ou isophtalique ou de leur diester méthylique et de l'acide sulfoisophtalique ou de son diester méthylique , avec du monoéthylène glycol et/ou diéthylène glycol, et polycondensation.

35 Les polyesters sulfonés hydrodispersables présentent de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre (mesurée par chromatographie par perméation de gel, dans un vecteur solvant comme le diméthylacétamide ou la N-méthylpyrrolidone, contenant  $5 \times 10^{-3}$  N de LiBr ; les résultats étant exprimés en équivalents polystyrène) de

l'ordre de 15 000 à 35 000, tout particulièrement de l'ordre de 20 000 à 35 000, un indice d'acide inférieur à 5mg de KOH/g, un taux de soufre de l'ordre de 0,8 à 2% en poids, tout particulièrement de l'ordre de 1,5 à 2% en poids.

La composition pour encollage textile faisant l'objet de l'invention, peut être  
5 obtenue par polymérisation en émulsion aqueuse de la composition monomère, ledit polyester sulfoné hydrodispersable étant soit ajouté à la dispersion (latex) de copolymère (meth)acrylique obtenue après polymérisation, soit introduit au cours de l'opération de polymérisation en émulsion aqueuse de la composition monomère.

La composition monomère mise en oeuvre contient de préférence de l'ordre de 25 à  
10 70%, et de préférence de l'ordre de 40 à 60% en poids d'acrylate de butyle.

La quantité de polyester sulfoné hydrodispersable additionnée au latex de  
copolymère acrylique et/ou méthacrylique ou introduite au cours de l'opération de  
polymérisation en émulsion de la composition monomère, est favorablement de l'ordre  
de 5 à 50 parties, de préférence de l'ordre de 10 à 40 parties et tout particulièrement de  
15 l'ordre de 10 à 25 parties en poids pour 95 à 50 parties, de préférence de 90 à 60  
parties et tout particulièrement de 90 à 75 parties en poids de copolymère  
(meth)acrylique ou de composition monomère.

Ladite opération de polymérisation en émulsion aqueuse peut être réalisée de  
manière classique, en présence d'un amorceur de polymérisation choisi parmi les  
20 amorceurs solubles ou dispersables dans l'eau ou dans la composition monomère, d'un  
émulsifiant et éventuellement d'un agent limiteur de chaîne.

L'amorceur peut être représenté par les hydroperoxydes, tels que l'eau oxygénée,  
l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, l'hydroperoxyde de  
diisopropylbenzène, et les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de  
25 potassium, le persulfate d'ammonium; il peut être employé en quantités comprises  
entre 0,05 et 2% en poids par rapport à la composition monomère. Ces amorceurs sont  
éventuellement associés à un réducteur, tel que les bisulfite et le  
formaldéhydesulfoxyde de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres (dextrose,  
saccharose), les sels métalliques. La quantité de réducteur utilisée peut varier entre 0 et  
30 3% en poids par rapport au poids de la composition monomère.

En tant qu'agent émulsifiant, on peut citer notamment les acides gras, les alkylsulfates,  
les alkylsulfonates, les alkylarylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de  
métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogéné ou non, les alcools gras  
polyéthoxylés éventuellement sulfatés ou phosphatés, les alkylphénols polyéthoxylés  
35 éventuellement sulfatés ou phosphatés, les acides gras polyéthoxylés ...; ils peuvent  
être utilisés à raison d'environ 0,01 à 5% en poids par rapport au poids de la  
composition monomère.

L'agent limiteur de chaîne peut éventuellement être mis en oeuvre dans des proportions pouvant aller de 0 à environ 3% en poids par rapport à la composition monomère ; il est généralement choisi parmi les mercaptans tels que le n-dodécylmercaptan, le tertiodécylmercaptan, le cyclohexène, les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone, le tétrabromure de carbone, les dimères de l'alphaméthylstyrène.

L'opération de polymérisation peut être réalisée à une température de l'ordre de 60 à 80°C, de préférence de l'ordre de 70°C ; cette opération peut durer de l'ordre de 4 à 12 heures, et généralement de l'ordre de 6 à 8 heures.

10 La dispersion aqueuse (latex) de l'ensemble macromoléculaire, ainsi obtenue, peut, si nécessaire, être diluée, afin que la composition d'encollage faisant l'objet de l'invention présente un taux d'extrait sec de l'ordre de 5 à 30% en poids, ce en fonction du taux de colle désiré sur le fil et de la méthode d'encollage utilisée.

15 Ladite dispersion aqueuse (latex) de l'ensemble macromoléculaire peut être utilisée telle quelle (éventuellement après dilution), c'est-à-dire sans solubilisation préalable par un milieu alcalin, pour l'encollage de fils ou de fibres textiles, en particulier sur métier jet d'eau ou sur métiers secs en atmosphère humide.

20 La présente invention concerne également un procédé d'encollage des chaînes de fils (yarns) textiles, qui consiste à appliquer la composition de l'invention par immersion des fils dans ladite composition à la température désirée (de préférence inférieure à 40°C), puis à essorer lesdits fils par passage entre des rouleaux essoreurs et enfin à sécher les fils encollés sur cylindres chauffants, éventuellement par passage préalable dans des chambres chaudes : la chaîne est alors prête à être tissée.

25 Parmi les méthodes d'encollage pour fil continu (filament yarn ou continuous filament yarn), on peut citer l'encollage sectionnel (european system), l'encollage conventionnel (classic system ou english system) et l'encollage en nappe primaire (single end sizing ou japan system) ...

30 Il a été constaté que la composition d'encollage faisant l'objet de l'invention, présente un indice de cohésion élevé, et n'a pas tendance à générer de "blocking" ("blocking on beams" - recollage sur ensouple) lors du réunissage des ensouples primaires ou du déroulement de la bobine de l'ensouple sur le métier.

35 La composition d'encollage de l'invention est tout particulièrement intéressante pour apprêter les fils (filament yarns) synthétiques de polytéraphthalate d'éthylèneglycol, qui sont parmi les fils textiles (yarns) les plus difficiles à encoller, mais sont également utilisables pour des fibres (spun yarns) de polyterephthalate d'éthylèneglycol mélangées avec des fibres naturelles, pour des fibres de verre ou pour d'autres fibres comme les fibres synthétiques telles que les fibres acryliques, les fibres polyimides, les chlorofibres,

celles en polyéthylène, en polypropylène ou les fibres artificielles telles que fibres acétates, les fibres en triacétates, celles en viscose ...

De plus, elle permet 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  
5 l'encollage en sectionnel, conventionnel, en nappe primaire ou autre.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

### Exemple 1

10 On prépare comme suit une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire obtenu à partir de 20 parties en poids d'un polyester sulfoné et de 80 parties en poids d'une composition monomère (parties en poids de matières sèches).

Dans un réacteur de 6 litres, muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- 868g d'eau
- 15 - 100g de Disperstat PE<sup>®</sup> (solution à 20% en poids d'ester phosphorique dispersant commercialisé par Stephenson Thompson Textile Chemicals)
- 2000g d'une dispersion aqueuse à 20% en poids d'extrait sec de GEROL PS 30<sup>®</sup>, polyester sulfoné commercialisé par RHONE-POULENC, présentant
  - . une masse molaire moyenne en nombre de 22.000 environ
  - 20 . une masse molaire moyenne en poids de 60.000 environ
  - . une dureté PERSOZ de 150 environ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative

Le mélange est porté à 80°C, sous agitation à 150 tours/minute.

On ajoute 7g de persulfate d'ammonium dissous dans 30g d'eau.

25 On introduit en continu :

\* pendant 4 heures un mélange de

- 960g d'acrylate de butyle (ABu)
- 240g de styrène (S)
- 400g d'acide méthacrylique (AMA)
- 30 - 6g de dodécylmercaptan (DM)

\* pendant 4 heures un mélange de

- 393g d'eau
- 5,6g de persulfate d'ammonium
- 100g de Disperstat PE<sup>®</sup> à 20%

35 les deux introductions en continu démarrant simultanément.

A la fin des introductions en continu, la température est maintenue pendant 1 heure à 80°C, puis on refroidit.

On obtient un latex à 40% d'extrait sec.

L'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative, de 160 environ.

Le latex est réparti en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer  
5 sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

#### **Exemple 1' comparatif**

Le latex présentant un taux d'extrait sec de 40% préparé à l'exemple 1, est alcali-solubilisé par addition d'une solution à 20% d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pH de  
10 l'ordre de 7,5 à 8.

La solution obtenue est ensuite répartie en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des concentrations différentes permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

#### **15 Exemple 2**

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, une dispersion aqueuse à environ 40 % d'extrait sec d'un ensemble macromoléculaire obtenu à partir de 10 parties en poids du polyester sulfoné GEROL PS 30<sup>®</sup> de l'exemple 1 et de 90 parties en poids de la composition monomère de l'exemple 1 (parties en poids de matières sèches).

20 L'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative, de 165 environ.

Le latex est réparti en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

25

#### **Exemple 2' comparatif**

Le latex présentant un taux d'extrait sec de 40% préparé à l'exemple 2, est alcali-solubilisé par addition d'une solution à 20% d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 7,5 à 8.

30 La solution obtenue est ensuite répartie en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des concentrations différentes permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

#### **Exemple 3 comparatif**

35 On prépare comme suit une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire obtenu à partir de 23 parties en poids d'un polyester sulfoné et de 77 parties en poids d'une composition monomère (parties en poids de matières sèches).

Dans un réacteur de 6 litres, muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- 2156g d'eau
  - 1,5g de NANZA SB 62<sup>®</sup> à base de dodécylbenzènesulfonate de sodium, commercialisé par ALBRIGHT & WILSON
  - 450g de GEROL PS 20<sup>®</sup> sec, polyester sulfoné commercialisé par RHONE-
- 5 POULENC, présentant
- . une masse molaire moyenne en nombre de 22.000 environ
  - . une masse molaire moyenne en poids de 60.000 environ
  - . une dureté PERSOZ de 80 environ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative
- 10 Le mélange est porté à 80°C, sous agitation à 150 tours/minute.  
On ajoute 1,875g de persulfate d'ammonium dissous dans 20g d'eau.  
On introduit en continu :
- \* pendant 5 heures un mélange de
- 600g d'acrylate de butyle (ABu)
- 15
- 300g d'acrylate d'éthyle (EA)
  - 450g de méthacrylate de méthyle (MeMA)
  - 75g d'acide méthacrylique (AMA)
  - 75g d'acide acrylique (AA)
  - 5,62g de tertiododécylmercaptan (TDDM)
- 20 \* pendant 5 heures un mélange de
- 420g d'eau
  - 7,5g de persulfate d'ammonium
  - 30g de nonylphénol éthoxylé partiellement sulfaté
- les deux introductions en continu démarrant simultanément.
- 25 A la fin des introductions en continu, la température est maintenue pendant 1 heure à 80°C, puis on refroidit.  
On obtient un latex à 43% d'extrait sec.  
L'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative, de 22 environ.
- 30 Le latex est réparti en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.
- 35 **Exemple 3' comparatif**  
Le latex présentant un taux d'extrait sec de 43% préparé à l'exemple 3, est alcali-solubilisé par addition d'une solution à 20% d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 7,5 à 8.

La solution obtenue est ensuite répartie en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des concentrations différentes permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

5

#### Exemple 4 comparatif

On prépare comme suit une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire obtenu à partir de 17 parties en poids d'un polyester sulfoné et de 83 parties en poids d'une composition monomère (parties en poids de matières sèches).

10 Dans un réacteur de 6 litres, muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

-1000g d'eau

- 100g de Disperstat PE<sup>®</sup> (solution à 20% en poids d'ester phosphorique dispersant commercialisé par Stephenson Thompson Textile Chemicals)

15 - 1700g d'une dispersion aqueuse à 20% en poids d'extrait sec de GEROL PS 30<sup>®</sup>, polyester sulfoné commercialisé par RHONE-POULENC, présentant

. une masse molaire moyenne en nombre de 22.000 environ

. une masse molaire moyenne en poids de 60.000 environ

. une dureté PERSOZ de 200 environ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative

20 Le mélange est porté à 80°C, sous agitation à 150 tours/minute.

On ajoute 7g de persulfate d'ammonium dissous dans 30g d'eau.

On introduit en continu :

\* pendant 4 heures un mélange de

- 1278g d'acrylate de butyle (ABu)

25 - 266g d'acétate de vinyle

- 116g d'acide acrylique (AA)

- 6g de dodécylmercaptan (DM)

\* pendant 4 heures un mélange de

- 393g d'eau

30 - 5,6g de persulfate d'ammonium

- 100g de Disperstat PE<sup>®</sup> à 20%

les deux introductions en continu démarrant simultanément.

A la fin des introductions en continu, la température est maintenue pendant 1 heure à 80°C, puis on refroidit.

35 On obtient un latex à 41% d'extrait sec.

L'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative, de 21 environ.

Le latex est réparti en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

5

#### **Exemple 4' comparatif**

Le latex présentant un taux d'extrait sec de 41% préparé à l'exemple 4, est alcali-solubilisé par addition d'une solution à 20% d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 7,5 à 8.

La solution obtenue est ensuite répartie en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des concentrations différentes permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

#### **15 Exemple 5 comparatif**

On prépare comme suit une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire obtenu à partir de 20 parties en poids d'un polyester sulfoné et de 80 parties en poids d'une composition monomère (parties en poids de matières sèches).

Dans un réacteur de 6 litres, muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

20 - 1868g d'eau

- 79g de Disperstat PE<sup>®</sup> (solution à 20% en poids d'ester phosphorique dispersant commercialisé par Stephenson Thompson Textile Chemicals)

- 1050g d'une dispersion aqueuse à 20% en poids d'extrait sec de GEROL PS 30<sup>®</sup>, polyester sulfoné commercialisé par RHONE-POULENC, présentant

25 . une masse molaire moyenne en nombre de 22.000 environ

. une masse molaire moyenne en poids de 60.000 environ

. une dureté PERSOZ de 150 environ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative

Le mélange est porté à 80°C, sous agitation à 150 tours/minute.

30 On ajoute 3,7g de persulfate d'ammonium dissous dans 30g d'eau.

On introduit en continu :

\* pendant 4 heures un mélange de

- 504g d'acrylate de butyle (ABu)

- 126g de styrène (S)

35 - 210g d'acide acrylique (AA)

- 3,1g de dodécylmercaptan (DM)

\* pendant 4 heures un mélange de

- 393g d'eau

- 3g de persulfate d'ammonium
- 79g de Disperstat PE<sup>®</sup> à 20%

les deux introductions en continu démarrant simultanément.

A la fin des introductions en continu, la température est maintenue pendant 1 heure à 80°C, puis on refroidit.

5

On obtient un latex à 25% d'extrait sec.

L'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative, de 13 environ.

- Le latex est réparti en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

10

#### Exemple 6 comparatif

- 15 Dans un réacteur de 6 litres, muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- 1500g d'eau
- 100g de Disperstat PE<sup>®</sup> (solution à 20% en poids d'ester phosphorique dispersant commercialisé par Stephenson Thompson Textile Chemicals)

Le mélange est porté à 80°C, sous agitation à 150 tours/minute.

- 20 On ajoute 3,2g de persulfate d'ammonium dissous dans 30g d'eau.

On introduit en continu :

\* pendant 4 heures un mélange de

- 960g d'acrylate de butyle (ABu)
- 240g de styrène (S)

- 25
- 400g d'acide méthacrylique (AMA)
  - 1g de dodécylmercaptan (DM)

\* pendant 4 heures un mélange de

- 393g d'eau
- 3g de persulfate d'ammonium

- 30
- 100g de Disperstat PE<sup>®</sup> à 20%

les deux introductions en continu démarrant simultanément.

A la fin des introductions en continu, la température est maintenue pendant 1 heure à 80°C, puis on refroidit.

On obtient un latex à 43% d'extrait sec.

- 35 Le latex est réparti en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

**Exemple 6' comparatif**

Le latex présentant un taux d'extrait sec de 43% préparé à l'exemple 6, est alcali-solubilisé par addition d'une solution à 20% d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pH de 5 l'ordre de 7,5 à 8.

La solution obtenue est ensuite répartie en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des concentrations différentes permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

10

**Exemple 7**

On prépare une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire constitué de 20 parties en poids de polyester sulfoné et 80 parties en poids de copolymère (méth)acrylique, par mélange de 1000g du latex de copolymère (méth)acrylique préparé à l'exemple 6 et de 430g d'une dispersion aqueuse à 25% en poids d'extrait sec de GEROL PS 30<sup>®</sup> ; le mélange est préparé sous agitation à température ambiante.

On obtient une dispersion aqueuse à 37,6% d'extrait sec.

L'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ, mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative, de 190 environ.

20 La dispersion aqueuse est répartie en plusieurs échantillons, chaque échantillon étant ensuite dilué à l'eau déminéralisée afin d'obtenir des taux d'extrait sec différents permettant de déposer sur le fil à encoller, des taux de colle variant entre 2 et 10%.

25 Des essais d'encollage ont été réalisés à l'aide de bains de colle constitués des dispersions aqueuses (latex) ou des solutions alcalines préparées aux exemples ci-dessus ; de même des essais ont été réalisés à partir d'une dispersion aqueuse à 25% en poids d'extrait sec de GEROL PS 30<sup>®</sup>, diluée pour permettre de déposer sur le fil à encoller des taux de colle variant entre 2 et 10%.

30

**Opération d'encollage**

L'opération d'encollage est réalisée à l'aide d'une machine de laboratoire de type fil à fil, de conception Rhône-Poulenc.

35 La vitesse d'encollage est de 50 m/minute ; on encolle environ 7000 mètres de polyester plat non texturé, de type 100/88/0 de Rhône-Poulenc Fibres.

Trois opérations d'encollage sont réalisées pour chacun des produits à tester ; les concentrations du bain d'encollage sont optimisées afin de déposer sur le fil une

quantité de colle comprise entre 2 et 10% en poids de l'ensemble macromoléculaire (matière sèche) par rapport à la masse du fil.

Le principe de l'opération est le suivant : le fil de polyester est immergé dans le bain de colle, puis séché par passage dans une chambre chauffée à 130°C. Après  
5 refroidissement, le fil est enroulé sur une bobine de laboratoire.

La qualité de l'encollage est appréciée au vu de deux tests applicatifs :

- un test dit d' "indice de cohésion" mesurant l'aptitude du polymère à coller entre eux les brins unitaires formant le fil

- un test dit de "blocking" estimant le collage inter-fils lors du dévidage de la  
10 bobine de fil encollé.

#### Test d'indice de cohésion

Ce test est réalisé à l'aide de l'appareil SHIRLEY FILAMENT COUNTER mis au point par le SHIRLEY INSTITUT de Manchester. Celui-ci a fait l'objet d'une publication au  
15 AATCC Symposium du 26-27 Avril 1993 à Asheville en Caroline du Nord - "Measure of a size efficiency on filament yarns : cohesive index test" par Y. Girardeau et C. Vidil.

Lors de la mesure, l'appareil enregistre et décompte les vibrations émises lors du sectionnement des éléments individualisés constitués d'un brin unitaire ou de plusieurs brins collés.

L'indice de cohésion C est exprimé par la relation  $C = 100 (n-x) / (n-1)$

20 où . n représente le nombre de brins unitaires constituant le fil, ici 88

. x représente le nombre d'éléments individualisés décomptés

En l'absence de colle tous les brins unitaires sont individualisés ; x est alors égal à n et C est égal à 0.

La cohésion est maximale quand tous les brins unitaires sont liés ; x est alors égal à 1 et  
25 C est égal à 100.

L'indice de cohésion est déterminé sur des bobines de fil encollé, après stockage des bobines pendant au moins 8 jours à 65% d'humidité relative et à une température de 22°C

Cet indice est mesuré avant et après travail sur un usomètre WEBTESTER de l'Institut  
30 Textile de Denckendorf (mesure après 50,150 et 300 cycles), simulant les contraintes subies par le fil lors de l'opération de tissage.

On établit ensuite, pour chacun des produits étudiés, au taux de colle considéré (4% et 6%), une courbe traduisant la perte de cohésion du fil encollé en fonction du travail subi (abrasion).

35 Les figures 1 et 3 représentent les courbes établies pour un taux de colle sur le fil de 4% ; Les figures 2 et 4 représentent les courbes établies pour un taux de colle sur le fil de 6%.

On donne ci-après les références des courbes correspondant aux produits testés

Produit de l'exemple	Référence
1	F
1' comparatif	G
2	D
2' comparatif	E
3 comparatif	H
3' comparatif	I
4 comparatif	J
4' comparatif	K
5 comparatif	L
6 comparatif	B
6' comparatif	C
7	M
GEROL PS 30 <sup>®</sup>	A

- Les figures 1 et 2 permettent de comparer les performances en test de cohésion des latex de l'invention D, F, et M à celles
- 5    - de leur formes alcali-solubilisées                    E et G  
      - du GEROL PS 30<sup>®</sup>                                            A  
      - du latex copolymère styrène/acrylique                B  
      - de la forme alcali-solubilisée du latex copolymère styrène/acrylique                C
- 10    On constate que les performances de cohésion :
- . des formes latex sont supérieures à celles des formes alcali-solubilisées correspondantes.
- . des formes latex de l'invention D, F et M sont bien supérieures à celles de la forme latex copolymère styrène/acrylique                B
- 15    . de la forme latex de l'invention F (20% en poids de GEROL PS 30<sup>®</sup> ) sont voisines de celles du GEROL PS 30<sup>®</sup> .

Les figures 3 et 4 montrent que les performances de cohésion des formes latex hors de l'invention H, J et L (20% en poids de GEROL PS 30<sup>®</sup> ), ainsi que celles de leurs formes alcali-solubilisées sont voisines de celles du GEROL PS 30<sup>®</sup> .

5 A taux de GEROL PS 30<sup>®</sup> équivalent, les performances de cohésion des formes latex de l'invention F et M sont voisines de celles des formes latex hors de l'invention H, J et L, et voisines de celles du GEROL PS 30<sup>®</sup> .

#### Test de blocking

10 Ce test est réalisé à l'aide de l'appareil DEVIGRAPH  $\mu$ P 600 de conception Rhône-Poulenc (conçu au départ pour contrôler la dévidabilité des fils textiles).

Cet appareil enregistre les variations de tension lors du dévidage d'une bobine de fil encollé.

15 L'opération de dévidage de la bobine de fil encollé est réalisée à une vitesse de de 300 m/mn ; plus la colle a tendance à créer du "blocking", plus les variations de tension sont importantes ; on enregistre les à-coups de tension supérieurs à un seuil de 3g sur une longueur de fil de 3000m (durée de dévidage de 10 minutes)

Ce test est réalisé à différents taux de colle sur le fil, après conditionnement des bobines en atmosphère contrôlée (22°C et 65% ou 85% d'humidité relative) pendant au moins 8 jours,

20 Les figures 5 à 7 représentent pour chacun des produits testés, le nombre d'à-coups de tension/10minutes enregistré pour chaque taux de colle déposé sur le fil considéré (entre 2% et 10% ).

La figure 5 permet de comparer les performances en test de blocking des latex de l'invention D, F, et M à celles

- 25           - du GEROL PS 30<sup>®</sup>           A  
              - du latex copolymère styrène/acrylique           B

On constate que les latex de l'invention D, F, et M présentent un blocking inférieur à celui du GEROL PS 30<sup>®</sup> , et aussi faible que celui du latex copolymère styrène/acrylique    B.

30           La figure 6 présente les performances en test de blocking des formes alcali-solubles E et G , comparées à celles

- du GEROL PS 30<sup>®</sup>           A  
              - de la forme alcali-soluble du latex copolymère styrène/acrylique           C

35           On constate que les formes alcali-solubilisées présentent un blocking voisin de ou plus élevé que celui du GEROL PS 30<sup>®</sup> .

Les performances des latex comparatifs et de leurs formes alcali-solubilisées (H, I, J et K) n'ont pu être portées sur la figure 5, car, en raison de leur dureté insuffisante, leur niveau de blocking sous forme latex, devient trop important au delà d'un taux de

colle relativement faible (3 à 5% selon le cas) ; la tension moyenne de dévidage devient alors supérieure à 3g, ce qui rend la comptabilisation des à-coups de tension supérieure à 3g dénuée de sens.

On a porté sur la figure 7 le niveau de blocking de ces latex comparatifs et de leurs formes alcali-solubilisées (H, I, J et K) pour 1 seul taux de colle relativement faible, taux pour lequel l'interprétation reste possible.

On constate que le niveau de blocking des latex comparatifs est d'au moins 20000 à-coups de tension/10 minutes pour un taux de colle inférieur à 5%, alors que celui des latex de l'invention est inférieur à 1000 à-coups de tension/10 minutes pour un taux de colle plus élevé, et celui du GEROL PS 30<sup>®</sup> est compris entre 1000 et 6000 à-coups de tension/10 minutes.

Les performances du latex comparatif L n'ont pu être mesurées, car le blocking est tel qu'il entraîne des casses régulières lors du dévidage du fil encollé.

Une analyse complète des résultats des test de cohésion et de blocking donnés ci-dessus, permet de constater que les latex de l'invention présentent

- 1) - des propriétés de cohésion (pour un taux de GEROL PS 30<sup>®</sup> de 20%) voisines de celles du GEROL PS 30<sup>®</sup>, avec un blocking (quelque soit le taux de GEROL PS 30<sup>®</sup>) inférieur à celui du GEROL PS 30<sup>®</sup> et aussi faible que celui d'un latex acrylique
  - 2) - des propriétés de cohésion voisines de ou supérieures à celles des formes alcali-solubilisées, avec un blocking moins important.
  - 3) à taux de GEROL PS 30<sup>®</sup> équivalent, des propriétés de cohésion voisines de celles des formes latex de dureté inférieure, avec un blocking nettement moins important.
- Seuls les latex de l'invention présentent donc des propriétés de cohésion et de blocking optimales.

**REVENDEICATIONS**

- 1) Composition pour l'encollage de fils ou de fibres textiles, constituée d'une dispersion aqueuse d'un ensemble macromoléculaire comprenant un copolymère (meth)acrylique préparé à partir d'une composition monomère à base d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique et d'au moins un acide carboxylique éthyléniquement insaturé, composition caractérisée en ce que
- ledit copolymère (meth)acrylique se présente, dans l'ensemble macromoléculaire, en mélange avec ou au moins partiellement gréffé sur un polyester sulfoné hydrodispersable présentant une dureté PERSOZ d'au moins 60, de préférence de l'ordre de 80 à 300, dureté mesurée selon la Norme AFNOR NFT 30-016 à 22°C et 85% d'humidité relative
  - la teneur pondérale de l'ensemble macromoléculaire en motifs dérivés dudit acide carboxylique éthyléniquement insaturé, est d'au moins environ 10%, de préférence de l'ordre de 12 à 30%, et tout particulièrement de l'ordre de 15 à 25%, exprimée en poids de matière sèche
  - la nature dudit copolymère (meth)acrylique est telle que l'ensemble macromoléculaire présente une dureté PERSOZ au moins égale à celle dudit polyester sulfoné hydrodispersable, de préférence de l'ordre de 1 à 3 fois, et tout particulièrement de l'ordre de 1 à 2 fois celle dudit polyester sulfoné hydrodispersable.

2) Composition selon la revendication 1), caractérisée en ce que l'ensemble macromoléculaire est constitué d'environ 95 à 50 parties, de préférence d'environ 90 à 60 parties et tout particulièrement d'environ 90 à 75 parties en poids de copolymère (meth)acrylique en mélange avec ou au moins partiellement greffé sur environ 5 à 50 parties, de préférence environ 10 à 40 parties et tout particulièrement environ 10 à 25 parties en poids de polyester sulfoné hydrodispersable.

3) Composition selon la revendication 1) ou 2) caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en matières sèches de l'ordre de 5 à 50 % en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 45 % en poids.

4) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les esters acryliques et/ou méthacryliques sont choisis parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés sont choisis parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, maléïque, fumarique, itaconique, et en ce que ladite composition monomère

comprend éventuellement au moins un ester insaturé d'acide carboxylique saturé, du styrène, de l'acrylonitrile, de l'acrylamide.

5 5) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition monomère contient de l'ordre de 25 à 70%, et de préférence de l'ordre de 40 à 60% de son poids d'acrylate de butyle.

10 6) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyester sulfoné hydrodispersable dérive de l'estérification et /ou transestérification d'au moins un diacide carboxylique, un de ses diesters ou son anhydride et d'au moins un diester diacide organique sulfoné ou l'un de ses diesters, avec un diol, et polycondensation.

15 7) Composition selon la revendication 6) caractérisée en ce que le polyester sulfoné hydrodispersable dérive de l'estérification et /ou transestérification de l'acide téréphtalique et/ou isophtalique ou de leur diester méthylique et de l'acide sulfoisophtalique ou de son diester méthylique, avec du monoéthylène glycol et/ou diéthylène glycol, et polycondensation.

20 8) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyester sulfoné hydrodispersable présente une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 15 000 à 35 000, de préférence de l'ordre de 20 000 à 35 000, un indice d'acide inférieur à 5mg de KOH/g, un taux de soufre de l'ordre de 0,8 à 2% en poids, de préférence de l'ordre de 1,5 à 2% en poids.

25 9) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par polymérisation en émulsion aqueuse de la composition monomère, ledit polyester sulfoné hydrodispersable étant soit ajouté à la dispersion (latex) de copolymère (meth)acrylique obtenue après polymérisation, soit  
30 introduit au cours de l'opération de polymérisation en émulsion aqueuse de la composition monomère, et en ce qu'elle est ensuite éventuellement diluée.

35 10) Composition selon la revendication 9), caractérisée en ce que la quantité de polyester sulfoné hydrodispersable additionnée au latex de copolymère acrylique et/ou méthacrylique ou introduite au cours de l'opération de polymérisation en émulsion de la composition monomère, est de l'ordre de 5 à 50 parties, de préférence de l'ordre de 10 à 40 parties et tout particulièrement de l'ordre de 10 à 25 parties en poids pour 95 à 50

parties, de préférence de 90 à 60 parties et tout particulièrement de 90 à 75 parties en poids de copolymère (meth)acrylique ou de composition monomère.

- 5 11) Composition selon l'une quelconque des revendications 9) ou 10), caractérisée en ce que l'opération de polymérisation en émulsion aqueuse est réalisée en présence d'un amorceur de polymérisation choisi parmi les amorceurs solubles ou dispersables dans l'eau ou dans la composition monomère, d'un émulsifiant et éventuellement d'un agent limiteur de chaîne.
- 10 12) Procédé d'encollage des chaînes de fils (yarns) textiles, qui consiste à appliquer la composition faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes, par immersion des fils dans ladite composition à la température désirée, de préférence inférieure à 40°C, puis à essorer lesdits fils par passage entre des rouleaux essoreurs et enfin à sécher les fils encollés sur cylindres chauffants,
- 15 éventuellement par passage préalable dans des chambres chaudes.

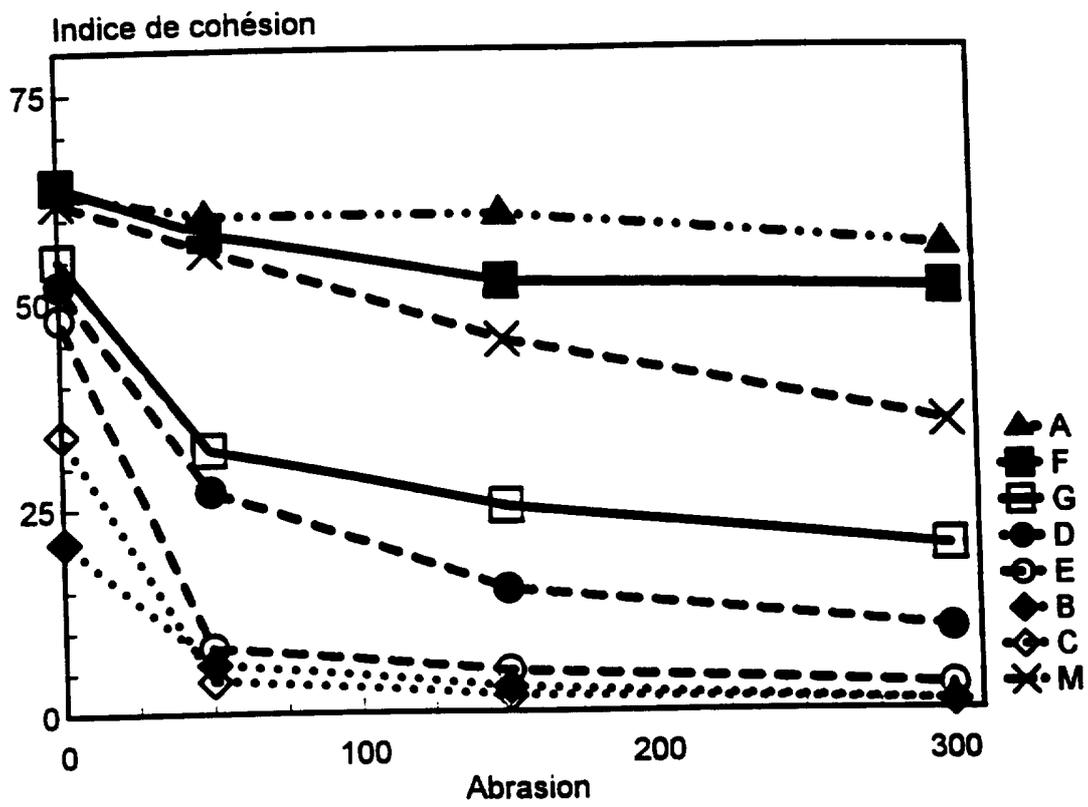


Figure 1

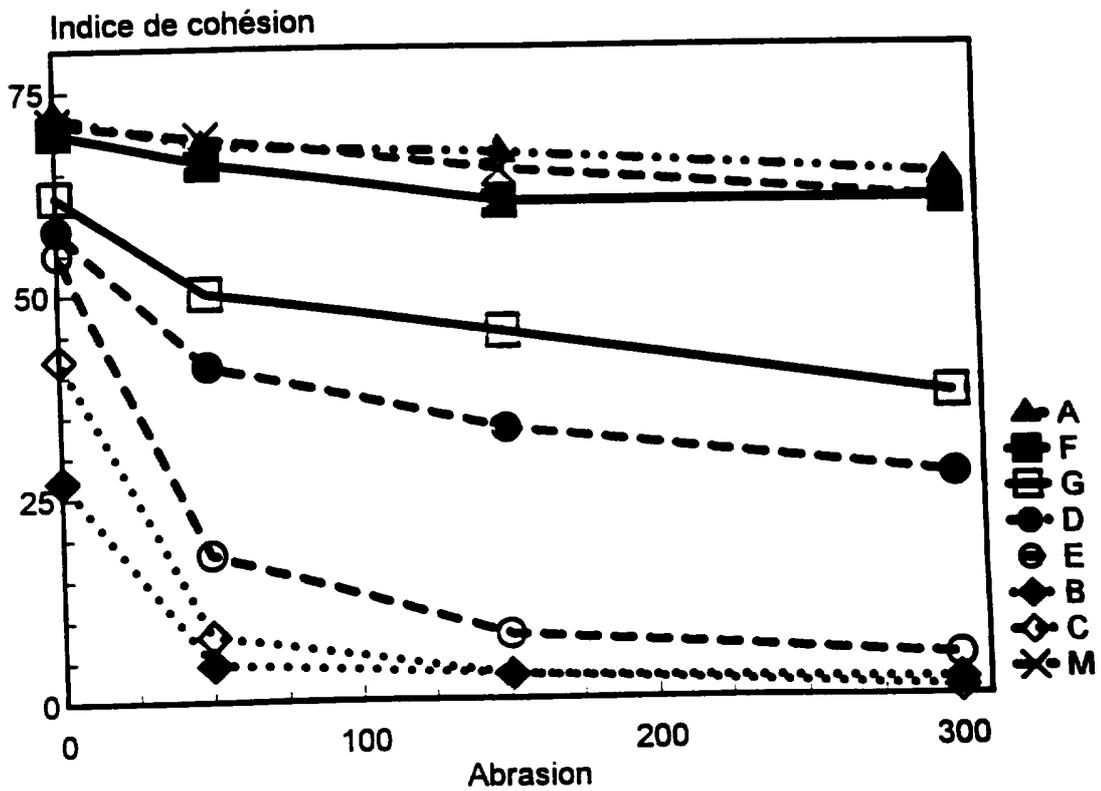


Figure 2

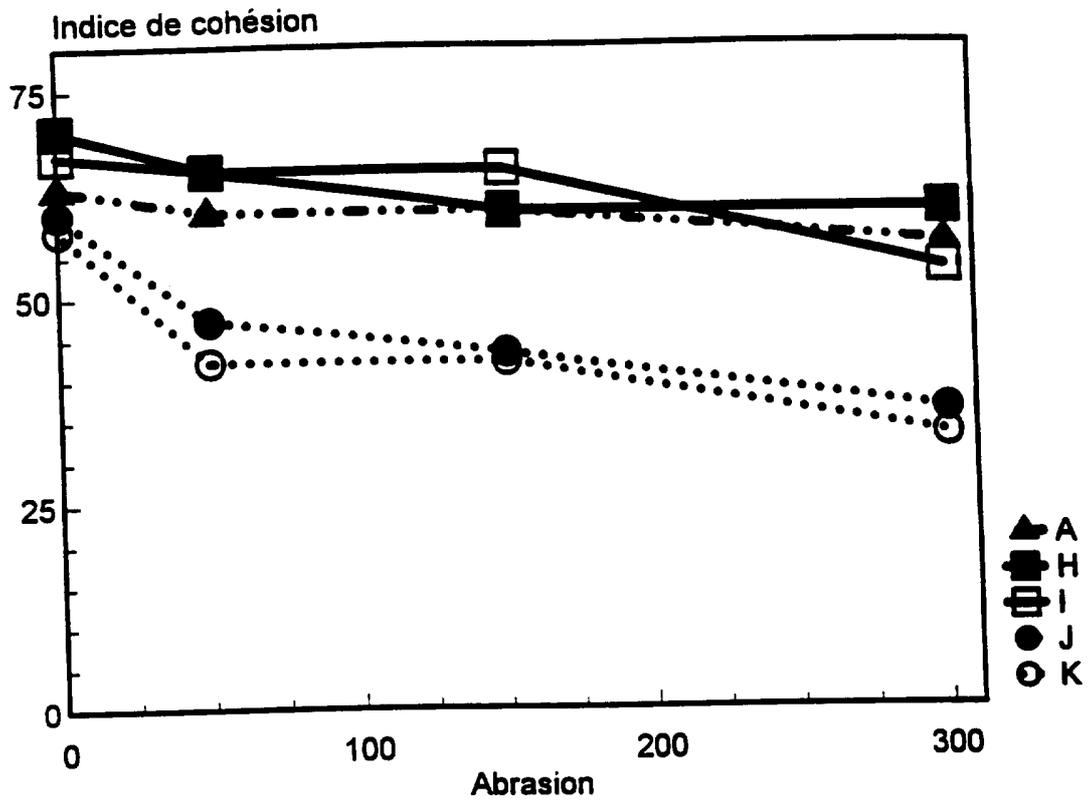


Figure 3

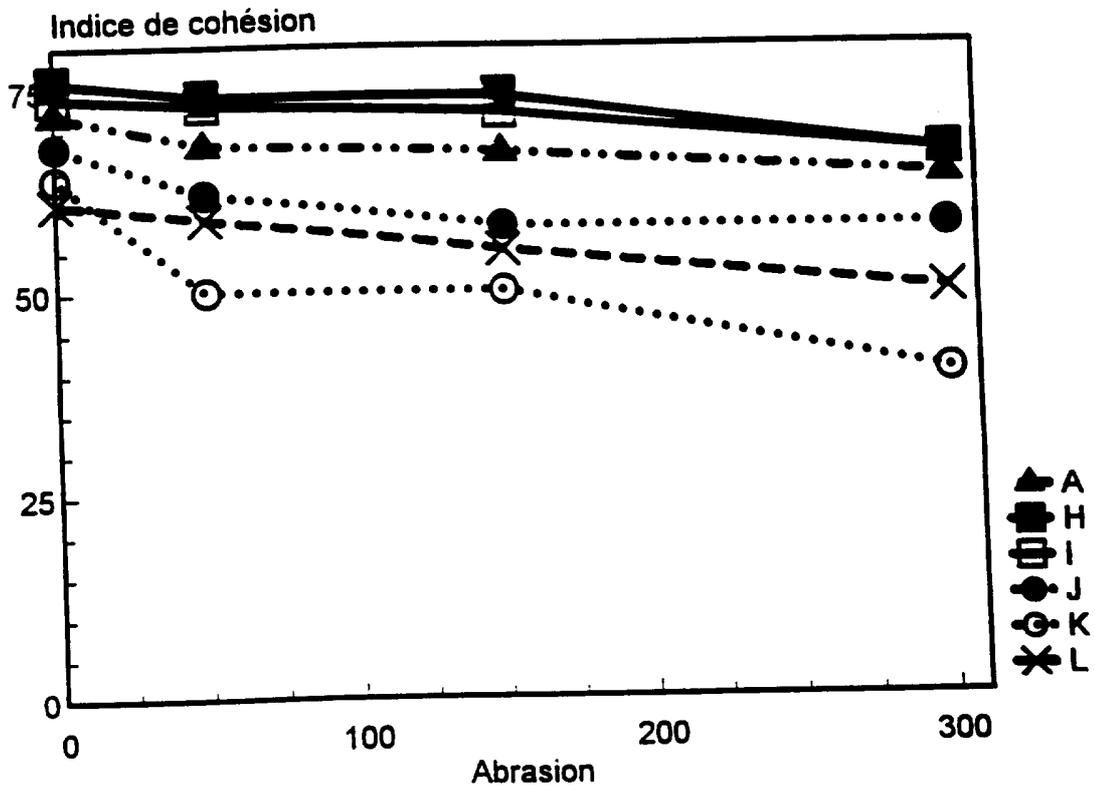


Figure 4

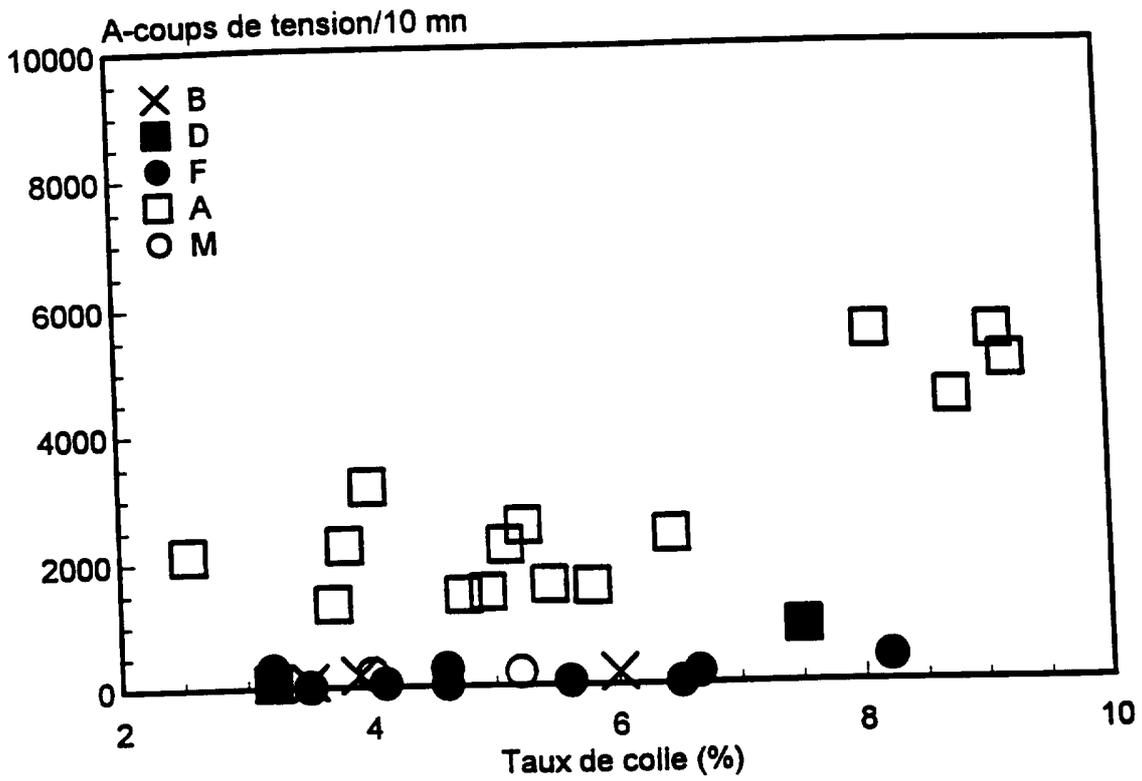


Figure 5

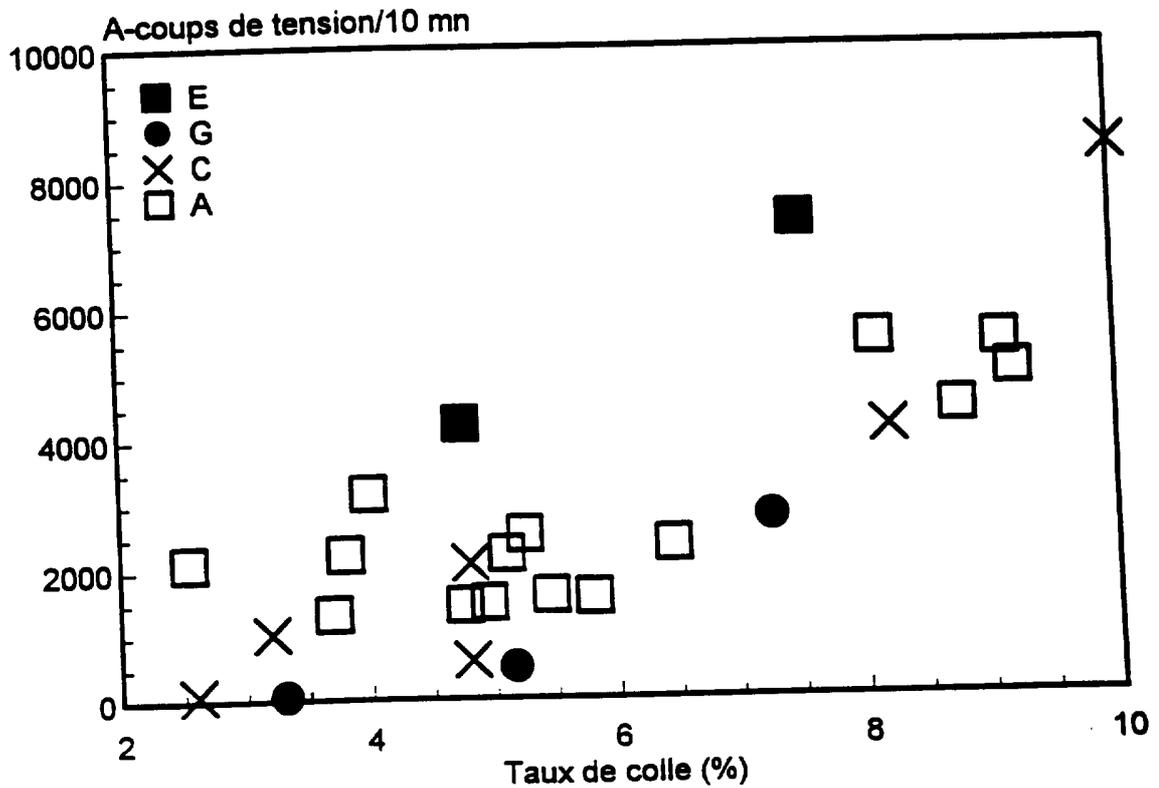


Figure 6

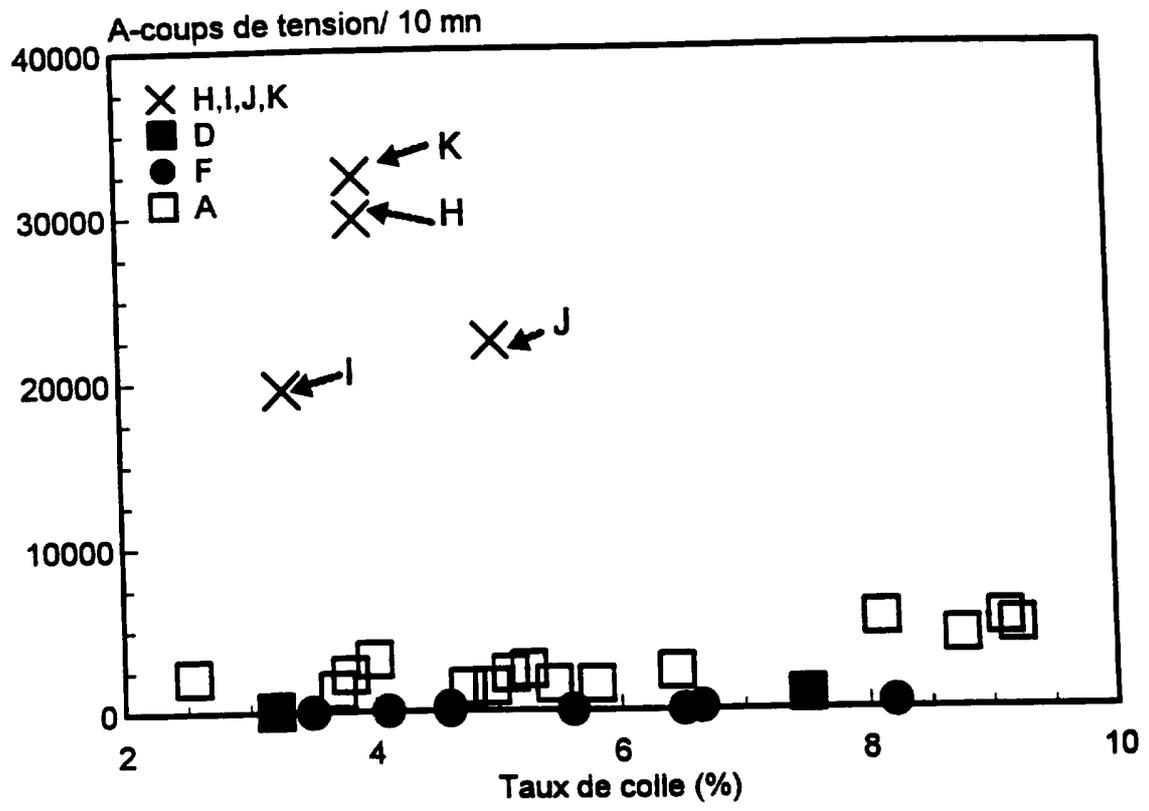


Figure 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/FR 95/00953

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 D06M15/263 D06M15/507 D06M15/693

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D06M C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 75-48233W &amp; JP,A,49 101 689 ( MATSUMOTO OIL &amp; FAT LTD) , 26 September 1974 cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-12
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 86-275657 &amp; JP,A,61 201 079 ( YUSHIRO KAGAKU KOGYO KK) , 5 September 1986 cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1995

Date of mailing of the international search report

04 -10- 1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 95/00953

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 052 949 (ROHM & HAAS) 2 June 1982 see page 4, line 25 - page 5, line 10 & US,A,4 394 128 cited in the application ----	12
A	US,A,4 233 196 (SUBLETT BOBBY J) 11 November 1980 cited in the application see the whole document ----	1-12
A	EP,A,0 540 374 (RHONE POULENC CHIMIE) 5 May 1993 cited in the application see the whole document -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No <b>PCT/FR 95/00953</b>
--------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0052949	02-06-82	US-A- 4394128	19-07-83
		AU-B- 554753	04-09-86
		AU-A- 7697781	06-05-82
		JP-A- 57128273	09-08-82
		CA-A- 1177342	06-11-84
		US-A- 4448839	15-05-84
US-A-4233196	11-11-80	NONE	
EP-A-0540374	05-05-93	FR-A- 2682956	30-04-93
		AU-B- 655078	01-12-94
		AU-A- 2613192	06-05-93
		CA-A- 2080883	30-04-93
		JP-A- 5295097	09-11-93
		US-A- 5290631	01-03-94

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No  
PCT/FR 95/00953

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 D06M15/263 D06M15/507 D06M15/693

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 D06M C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 75-48233W &amp; JP,A,49 101 689 ( MATSUMOTO OIL &amp; FAT LTD) , 26 Septembre 1974 cité dans la demande voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-12
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 86-275657 &amp; JP,A,61 201 079 ( YUSHIRO KAGAKU KOGYO KK) , 5 Septembre 1986 cité dans la demande voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-12

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22 Septembre 1995

04 -10- 1995

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Blas, V

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No  
PCT/FR 95/00953

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 052 949 (ROHM & HAAS) 2 Juin 1982 voir page 4, ligne 25 - page 5, ligne 10 & US,A,4 394 128 cité dans la demande ---	12
A	US,A,4 233 196 (SUBLETT BOBBY J) 11 Novembre 1980 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-12
A	EP,A,0 540 374 (RHONE POULENC CHIMIE) 5 Mai 1993 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-12

1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema nternationale No  
PCT/FR 95/00953

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0052949	02-06-82	US-A- 4394128	19-07-83
		AU-B- 554753	04-09-86
		AU-A- 7697781	06-05-82
		JP-A- 57128273	09-08-82
		CA-A- 1177342	06-11-84
		US-A- 4448839	15-05-84
-----			
US-A-4233196	11-11-80	AUCUN	
-----			
EP-A-0540374	05-05-93	FR-A- 2682956	30-04-93
		AU-B- 655078	01-12-94
		AU-A- 2613192	06-05-93
		CA-A- 2080883	30-04-93
		JP-A- 5295097	09-11-93
		US-A- 5290631	01-03-94
-----			