

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 225 347 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
13.08.1997 Patentblatt 1997/33

(51) Int Cl.⁶: **D01F 6/84**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH86/00090

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
26.08.1992 Patentblatt 1992/35

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 86/07616 (31.12.1986 Gazette 1986/28)

(21) Anmeldenummer: **86903197.1**

(22) Anmeldetag: **19.06.1986**

(54) POLYESTERGARN UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

POLYESTER YARN AND METHOD FOR PREPARING IT

FIL EN POLYESTER ET PROCEDE POUR SA PREPARATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI LU NL

(74) Vertreter: **Herrmann, Peter Johannes**
c/o Rhône-Poulenc Viscosuisse SA
Patentabteilung IB
6021 Emmenbrücke (CH)

(30) Priorität: **10.06.1986 CH 2330/86**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.1987 Patentblatt 1987/25

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 169 415 CH-A- 5 139 92
DE-B- 1 266 922 FR-A- 2 016 607
US-A- 4 070 432

(73) Patentinhaber: **RHONE-POULENC VISCOSUISSE SA**
6021 Emmenbrücke (CH)

- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, S. 70
- H. Ludewig, Polyesterfasern, Chemie und Technologie, Akademie-Verlag (1975), S. 111-113

(72) Erfinder: **MÜLLER, Armin**
CH-6020 Emmenbrücke (CH)

EP 0 225 347 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein chemisch modifiziertes Polyestergera und ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Die Herstellung von schrumpfarmen Polyesterfäden, welche auch für technische Zwecke hochfest und dehnungsarm sind, ist bekannt. So beschreibt die CH-A-513 992 ein Verfahren zum Spinnen, Verstrecken und Thermofixieren in einem Arbeitsgang. Zur Erniedrigung des Schrumpfes werden neben dem Thermofixieren auch bis zu 1 Gew% Verzweigungskomponenten mitverwendet. Die aufgeführten Verzweigungskomponenten behindern nicht nur die Verstreckung des Fadens, sondern erniedrigen auch die Festigkeit und den Modul und damit die Dimensionsstabilität. Bei diesem Verfahren resultiert ein bei 160° C gemessener Thermoschrumpf von mehr als 7 % mit einer Bruchfestigkeit von höchstens 80 cN/tex bei einem Titer von etwa 1100 dtex. Ein Garna mit einer so hohen Schrumpftendenz genügt jedoch nicht mehr den Anforderungen an die Dimensionsstabilität eines Reifens. Hier müssen Bruchfestigkeit, Thermoschrumpf und Anfangsmodul (Young's modul) in bestimmten Grenzen aufeinander abgestimmt sein.

Es ist aber auch ein Verfahren zur Herstellung chemisch modifizierter, schnellgesponnener Fäden bekannt (DE-B-1266992). In diesem Verfahren werden jedoch lediglich die Färbereigenschaften durch Zusatz von Kettenverzweigungsmitteln bzw. Vernetzungsmitteln wie Polyolen in Mengen von 0,1 bis 1,0 Mol.-% beschrieben.

Nach der EP-A-0 169 415 werden zwar auch dimensionsstabile, schrumpfarme Polyestergera erhalten, aber dazu sind höhere intrinsische Viskositäten von wenigstens 0,9 dl/g erforderlich. Auch sind der Druckschrift weder Werte für Dimensionsstabilitäten noch Anfangsmoduli zu entnehmen, woraus zusammen mit der Festigkeit und dem Thermoschrumpf die Dimensionsstabilität errechnet werden könnte.

Es wurde nun gefunden, dass die Dimensionsstabilität eines Reifens durch eine Kennzahl ausgedrückt werden kann, wenn die wesentlichen Parameter wie Bruchdehnung bzw. Festigkeit (Ft), Anfangsmodul (Mo) und Thermoschrumpf (TS) in bestimmten Grenzen gehalten werden. Zur Bewertung eines dimensionsstabilen Garna mit niedrigem Schrumpf und hohem Anfangsmodul (LSHM) wird folgende Kennzahl vorgeschlagen:

$$DS = \frac{F_t \times Mo}{TS}$$

Ft [cN/tex]
 Mo [cN/tex]
 TS [%] bei 190°C gemessen

Es ist auf mechanischthermischem Weg bisher nicht gelungen, bei einer gegebenen Bezugsdehnung bzw. Festigkeit (Ft) und einem hohen Anfangsmodul, einen niedrigen Schrumpf zu erzielen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Garna mit einem hohen Anfangsmodul und einem niedrigen Schrumpf, insbesondere mit einer hohen Dimensionsstabilität (DS) zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss nach dem Kennzeichen von Anspruch 1 gelöst. Zur Erniedrigung des Thermoschrumpfes werden während der Polyesterherstellung ein oder mehrere difunktionelle Comonomere mit der allgemeinen Formel:



zugefügt, wobei R eine gesättigte oder nicht gesättigte lineare Alkylgruppe von C₃ bis C₁₀ oder ein Cykloalkyl- oder aromatischer Rest mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, X OR', und/oder COOR" und n gleich 2 bedeuten, dabei ist R' gleich H, CO-Alkyl oder eine Alkylgruppe mit 1 oder mehr Kohlenstoffatomen und R" gleich H oder Alkyl ist, und dass die Comonomere in die Polymerisationsschmelze vor der Polykondensation zugegeben werden.

Die Herstellung des Copolyesters kann in üblicher Weise entweder durch Direktkondensation von Ethylenglykol und Terephthalsäure oder durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol und anschliessender Polykondensation des zunächst gebildeten Diglykolterephthalats erfolgen. Das Comonomer wird zusammen mit den Monomeren vor der Umesterung resp. Veresterungsphase oder vor der Polykondensationsphase dem Gemisch zugegeben.

Als besonders geeignet zur Erniedrigung des Thermoschrumpfes und zur gleichzeitigen Erhöhung der Dimensionsstabilität DS haben sich difunktionelle, konformationell fixierte Comonomere bewährt.

Unter konformationell fixiert sollen Atomgerüste verstanden werden, deren Anordnung oder Bindungsarten geeignet sind, die relative Position obengenannter Funktionen zueinander innerhalb bestimmter Grenzen konstant zu halten.

Diese difunktionelle Verbindungen müssen allerdings in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Polyester, eingesetzt werden.

Auch Comonomere von aromatischen Diolen sind geeignet, wie Hydrochinon, 2-Chlorhydrochinon, 2,5-Dichlorhydrochinon, 2,3,5-Trichlorhydrochinon, 2-Methylhydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, 2,3,5-Trimethylhydrochinon, 2,3,5,6-Tetramethylhydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,6-Naphthalindiol, 1,5-Naphthalindiol oder deren Derivate wie Hydrochinondiacetat, 2-Chlorhydrochinondiacetat, 2,3,5-Trichlorhydrochinondiacetat, 2-Methylhydrochinondiacetat, 2,5-Dimethoxyhydrochinondiacetat, 2,3,5-Trimethylhydrochinondiacetat, 4,4'-Diacetoxibiphenyl, 2,6-Diacetoxynaphthalin, 1,5-Diacetoxynaphthalin.

Auch aromatische Hydroxycarbonsäuren wie 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-Naphthoesäure, 5-Hydroxy-1-Naphthoesäure, insbesondere Acetylverbindungen und Alkylester wie 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 6-Hydroxy-2-Naphthoesäuremethylester, 4-Acetoxybenzoesäure können erfindungsgemäss eingesetzt werden.

Von den difunktionellen starren und aromatischen Comonomeren haben sich Hydrochinondiacetat oder 4-Acetoxybenzoesäuremethylester am besten bewährt.

Das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Polyestergarn, ist durch eine Kennzahl DS von ≥ 31135 gekennzeichnet. Voraussetzung ist, dass sich Ft in den Grenzen von 50 cN/tex und 80 cN/tex, vorzugsweise von 60 cN/tex bis 80 cN/tex bewegt. Gleichzeitig wird ein Young's Modul von 1000 cN/tex bis 1400 cN/tex, vorzugsweise 1200 cN/tex bis 1300 cN/tex stipuliert sowie ein Thermoschrumpf TS von 1 bis 3 %.

Das Verfahren soll anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Unter Polyester ist ein Polymer aus wenigstens 85 Gew.-% Terephthalat- und Ethylenglykoleinheiten zu verstehen. Zur Herstellung des Copolyesters bringt man in einen Autoklaven 6,1 kg Ethylenglykol und 10 kg Dimethylterephthalat. Als Umesterungskatalysator werden 4 g kristallisiertes Manganacetat zugegeben. Die Mischung wird während 2,5 Stunden auf 230°C erhitzt, wobei das freiwerdende Methanol und der Glykolüberschuss unter Normaldruck abdestilliert wird. Bei 230°C gibt man nacheinander die folgenden Substanzen zu: 3 g phosphorige Säure und 3,5 g Antimontrioxid. Beim Aufheizen bis 280°C wird der Druck bis unter 0,5 mbar gesenkt. Das erfindungsgemässe Comonomer wird direkt in die Polymerschmelze vor der Polykondensation zugegeben. Je nach Comonomertyp wird nach 3,5 bis 5 Stunden durch Einleiten von Stickstoff das Vakuum gebrochen, die Polymerschmelze aus dem Autoklaven beispielsweise in Kabelform ausgetragen, gekühlt und das erstarrte Polymer geschnitten. Die Grenzviskosität, gemessen bei 25°C in einem Gemisch von Phenol/Tetrachlorethan 1:1 (gemäss H. Frind, Faserforschung (1954), Seite 296) beträgt ca. 0,67 dl/g. Das Granulat wird dann in einem Taumeltrockner unter einem Vakuum von 0,5 mbar zuerst 2 Stunden bei 150°C getrocknet, dann während einigen Stunden bei 235°C auf eine IV, welche zwischen 0,80 und 1,00 liegt, nachkondensiert und trocken gelagert. Die Nachkondensationszeit ist vom Comonomertyp und vom erreichbaren Vakuum abhängig und beträgt bis zu 30 Stunden.

Zur Verspinnung wird das trockene Granulat auf einer bekannten Spinnmaschine zur Verarbeitung von hochviskosen Polyestern und Verstreckung von hochfesten multifilen Garnen verarbeitet. Der bei einer Temperatur von etwa 285 bis 310°C aufgeschmolzene Polyester wird aus der Spindüse mit z.B. 192 Endlosfäden in bekannter Weise gepresst, regelmässig gekühlt, konvergiert, mit einer Präparation versehen und aufgewickelt oder direkt verstreckt.

Das unverstreckte Garn wird mehrmals auf heissen Aggregaten in mehreren Stufen verstreckt und aufgespult. Die Spinnung und besonders die Verstreckung kann, bei verschiedenen Geschwindigkeiten resp. integriert oder im Splitverfahren erfolgen. Die Wärmeübertragung bei der Verstreckung erfolgt via Bügeleisen, heissen Walzen oder Oefen, wo der Faden kristallisiert orientiert und fixiert wird. Die Längsspannung, unter der das Fadenmaterial gehalten wird, genügt, um Schrumpfen während jeder Stufe der Wärmebehandlung zu verhindern und eine mehrmalige Verstreckung zu verursachen. Während dieses Prozesses wird dem Fadenmaterial eine Bruchfestigkeit von wenigstens 65 cN/tex verliehen und die Bruchdehnung, gemessen bei 25°C am konditionierten Faden bei einer Dehngeschwindigkeit von 2,7 % D/s beträgt 8 bis 15 %, vorzugsweise 9 bis 12 %.

Beim erfindungsgemässen Copolyester liegt der Thermoschrumpf (TS) bei 1 bis 3 % (bei 190°C gemessen). Die Schrumpfwerte wurden mit Hilfe eines thermomechanischen Analysators (Thermofilgerät von TEXTECHNO/Mönchengladbach) bestimmt. Dabei wird der Faden zuerst mit einer Vorspannung von 0,4 cN/dtex während 1 Minute bei 235°C vorbehandelt und anschliessend der Schrumpf des abgekühlten Fadens bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min verfolgt. Die Einspannlänge beträgt 10 cm und der Schrumpfwert wird bei der erwünschten Temperatur z.B. 190°C aus der Kurve ermittelt.

Der Modul wird aus der Steilheit der Kraft-Dehnungskurve im Anfangsbereich wie folgt ermittelt: Mit einem Kraftdehnungsmessgerät (Firma ZWICK Typ 1474) wird bei einer Einspannlänge von 500 mm das Filament mit einer Geschwindigkeit von 2,5 cm/min gedehnt und dabei die Kraft registriert bis diese 2 cN beträgt. In diesem Bereich verläuft bei den erfindungsgemässen Filamenten die Kraftdehnungsfunktion (abgesehen von einem sehr kleinen Anlaufstück) sehr linear. Man legt nun an die Kurve eine Tangente an und kann aus der Steilheit die auf 100 % Dehnung extrapolierte Kraft berechnen. Dieser Kraftwert dividiert durch den Titer des Filamentbündels wird als Anfangsmodul [cN/dtex] respektive [cN/tex] genommen.

Die Erfindung soll anhand von Beispielen näher erläutert werden, deren Ergebnisse in der Tabelle zusammengefasst sind.

Beispiel 1

Als Comonomer wurden 300 g Hydrochinondiacetat (3 Gew.-% bezogen auf den Polyester) gemeinsam mit den anderen beiden Edukten Ethylenglykol und Dimethylterephthalat eingesetzt. Die übrigen Bedingungen entsprachen dem beschriebenen allgemeinen Vorgehen. Nach 2 Stunden Umesterungsdauer hatten sich 6,3 l Methanol entwickelt und nach weiteren 30 Minuten noch 1,1 l Glykol. Die folgende Polykondensation dauerte 4 Stunden 50 Minuten, wobei der Copolyester eine IV von 0,70 dl/g und einen Schmelzpunkt von 254°C aufwies. Nach einer Postkondensation von 28 Stunden bei 235°C wurde eine IV von 0,90 dl/g erreicht.

Einige Eigenschaften der resultierenden Garne sind in Tabelle 1 dargelegt, wobei ein Modellfaden mit 14 Fibrillen hergestellt wurde.

Beispiel 2

Als Comonomer wurden 300 g 4-Acetoxybenzoesäure in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingesetzt. Nach 2 Stunden resultierten 3,7 l Methanol und nach weiteren 30 Minuten ebenfalls 1,1 l Glykol. Nach 4 Stunden 30 Minuten erreichte die IV 0,65 dl/g und der Schmelzpunkt betrug 248°C. Nach einer Nachkondensation von ebenfalls 28 Stunden erreichte man eine IV von 0,80 dl/g. Die Tabelle zeigt die Garneigenschaften.

Beispiel 3

Als Comonomer wurden 100 g 2-Buten-1,4-diol in gleicher Weise wie in Beispiel 1 eingesetzt. Nach 2,5 Stunden wurden 3,7 l Methanol und nach weiteren 30 Minuten noch 1,5 l Glykol freigesetzt. Die Polykondensation dauerte 4 Stunden und man erreichte eine IV von 0,68 dl/g bzw. einen Schmelzpunkt von 253°C. Nach einer Nachkondensation von 28 Stunden betrug die IV 0,97 dl/g.

Beispiel 4

(Vergleichsbeispiel)

Das Vorgehen entspricht demjenigen von Beispiel 1 bis 3 ohne jedoch ein Comonomer einzusetzen. Nach 2 Stunden entwickelten sich 3,4 l Methanol bzw. 1 l Glykol nach weiteren 30 Minuten. Die Polykondensation dauerte 3 Stunden 50 Minuten. Das Polymer wies eine IV von 0,70 dl/g und einen Schmelzpunkt von 255°C auf. Nach einer Nachkondensation von 25 Stunden betrug die IV 0,99 dl/g. Die Eigenschaften der Garne sind in der Tabelle 1 als Beispiel 4 dargelegt.

Tabelle 1

Beispiel	Spinngeschw. [m/min]	IV des Fedens [dl/g]	Streckver- hältnis	Bruchdehnung [%]	Titer [dten]	Pt [cN/tex]	Mo [cN/tex]	TS [%]	DS [cN ² /tex ²]	Doppelbrechung [10 ⁻¹]
1	3000	0,82	2,15	11,8	76,3	63,3	1260	2,15	37100	182,7
	4000	0,83	1,81	11,2	71,5	52,3	1280	2,15	31135	175,2
2	3000	0,79	2,10	11,9	77,8	65,5	1290	1,75	48280	184,0
	4000	0,79	1,75	11,5	74,9	62,8	1340	2,35	35810	181,9
3	3000	0,85	2,19	10,5	74,4	60,5	1310	2,40	33020	182,1
4	2700	0,92	2,50	11,1	82,3	67,0	1280	3,00	28590	180,5
	3400	0,89	2,10	9,0	79,6	68,3	1220	2,90	28730	183,0

Die Messergebnisse der Beispiele sind in den Kurven der einzigen Figur zusammengestellt. Darin sind als Ordinate die Dimensionsstabilität mit der Dimension cN^2/tex^2 und als Abszisse die Spinnengeschwindigkeiten in m/min angegeben. Die beste Dimensionsstabilität von $48280 \text{ cN}^2/\text{tex}^2$ zeigt Beispiel 2 bei einem Thermoschrumpf von 1,75 % bei

einer Spinnengeschwindigkeit von 3000 m/min.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Garne sind in bevorzugter Weise als Garne mit niedrigem Schrumpf und hohem Young's Modul (LSHM) zur Herstellung von Reifenkordgeweben und andere technische Anwendungen wie für Treibriemen und Sicherheitsgurten geeignet.

Patentansprüche

1. Chemisch modifiziertes Polyestergarn gekennzeichnet durch eine Dimensionsstabilität $DS \geq 31135 \text{ cN}^2/\text{tex}^2$, wobei gleichzeitig die Festigkeit F_t von 50 - 80 cN/tex, der Anfangsmodul 1'000 bis 1'400 cN/tex und der Thermo-schrumpf bei 190°C 1,0 bis 3,0 % und die intrinsische Viskosität 0,75 bis 0,85 dl/g beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung von dimensionsstabilen, schrumpfarmen, chemisch modifizierten technischen Polyester-garnen durch Schmelzspinnen bei Geschwindigkeiten von 3000 bis 4000 m/min, unter Verwendung eines Copolymerisates, das wenigstens 85 Gew.% Polyethylenterephthalat Einheiten und Comonomere enthält, mit einer intrinsischen Viskosität von 0,75 bis 0,85 dl/g und einem Gesamttiter von wenigstens 500 dtex, dadurch gekennzeichnet, dass, während der Polyesterherstellung 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Polyester, ein oder mehrere difunktionelle und Konformationell fixierte Comonomere mit der allgemeinen Formel:



zugefügt werden, wobei R eine gesättigte oder nicht gesättigte lineare Alkylgruppe von C_3 bis C_{10} oder ein Cyklo-alkyl- oder aromatischer Rest mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, X OR' und/oder COOR" und n gleich 2 bedeuten, und R' gleich H, CO-Alkyl oder eine Alkylgruppe mit 1 oder mehr Kohlenstoffatomen und R" gleich H oder Alkyl ist und dass die Comonomere in die Polymerisationsschmelze vor der Polykondensation zugegeben werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomere ungesättigte aliphatische Diole oder deren Derivate oder ungesättigte aliphatische Hydroxycarbonsäuren oder deren Derivate verwendet werden.

4. Verfahren nach dem Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Comonomere aromatische Diole oder deren Derivate und/oder aromatische Hydroxycarbonsäuren oder deren Derivate verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das ungesättigte aliphatische Diol 2-Buten-1,4-diol ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Derivate Acetylverbindungen und/oder Alkylester sind.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetylverbindung Hydrochinondiacetat oder 4-Acetoxybenzoesäure-methylester ist.

Claims

1. Chemically modified polyester yarn characterised by a dimensional stability $DS \geq 31,135 \text{ cN}^2/\text{tex}^2$ while at the same time the tenacity is 50 - 80 cN/tex, the initial modulus 1,000 to 1,400 cN/tex and the heat shrinkage at 190°C 1.0 to 3.0 % and having an intrinsic viscosity of 0.75 to 0.85 dl/g.

2. Process for producing dimensionally stable, low shrinkage, chemically modified industrial polyester yarns by melt spinning at speeds of 3000 to 4000 m/min using a copolymer which contains at least 85% by weight of polyethylene terephthalate units and comonomers, having an intrinsic viscosity of 0.75 to 0.85 dl/g and a total linear density of at least 500 dtex, characterised in that there are added during polyester synthesis, in an amount of 1 to 10% by weight based on the polyester, one or more difunctional and conformationally fixed comonomers of the general formula:



where R is a saturated or unsaturated linear alkyl group of C₃ to C₁₀ or a cycloalkyl or aromatic radical of 6 or more carbon atoms, X is OR' and/or COOR'', n is 2, R' is H, CO-alkyl or an alkyl group of 1 or more carbon atoms, and R'' is H or alkyl and that the comonomers are added to the polymerisation melt prior to polycondensation.

3. Process according to Claim 2, characterised in that the comonomers used are unsaturated aliphatic diols or derivatives thereof or unsaturated aliphatic hydroxycarboxylic acids or derivatives thereof.
4. Process according to Claim 2, characterised in that the comonomers used are aromatic diols or derivatives thereof and/or aromatic hydroxycarboxylic acids or derivatives thereof.
5. Process according to Claim 2, characterised in that the unsaturated aliphatic diol is 2-butene-1,4-diol.
6. Process according to Claim 2, characterised in that the derivatives are acetyl compounds and/or alkyl esters.
7. Process according to Claim 5, characterised in that the acetyl compound is hydroquinone diacetate or methyl 4-acetoxybenzoate.

Revendications

1. Modification chimique de fil en polyester, caractérisé par une stabilité dimensionnelle DS de 31'135 cN²/tex², où simultanément la ténacité s'élève à 50 - 80 cN/tex, le module initial de 1'000 à 1'400 cN/tex et le rétrécissement à un traitement thermique de 190°C de 1,0 à 3,0 %, avec une viscosité intrinsèque de 0.75 à 0.85 dl/g.
2. Procédé pour la fabrication de fil technique en polyester modifié chimiquement, de bonne stabilité dimensionnelle, de faible rétrécissement obtenu par un filage issu de la masse fondue à des vitesses allant de 3000 à 4000 m/min, en utilisant un copolymère qui comprend au moins 85 m/m % d'unités de polytéréphtalate d'éthylène et de comonomères avec une viscosité intrinsèque de 0,75 à 0.85 dl/g et un titre total d'au moins 500 dtex, caractérisé en ce que lors de la synthèse du polyester, on ajoute 1 à 10 m/m % par rapport au polyester d'un ou plusieurs comonomères difonctionnels et fixés conformationnellement, de formule générale:



- où R est un groupe alkyle linéaire saturé ou non saturé de C₃ à C₁₀, ou un groupe cycloalkyle, ou aromatique avec 6 ou davantage d'atomes de carbone, XOR' et/ou COOR'' et n est égale à 2 et R' est égale à H, à un CO-alkyle ou à un groupe alkyle avec 1 ou plusieurs atomes de carbone et R'' est égale à H ou est un groupe alkyle, que les comonomères sont introduits avant la polycondensation dans la masse de polymérisation.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par l'utilisation de comonomères qui sont des dioles aliphatiques non saturé ou ses dérivés, ou d'acides hydroxyliques aliphatiques non saturés ou ses dérivés.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par l'utilisation de comonomères qui sont des dioles aromatiques ou ses dérivés et/ou d'acides hydroxyliques aromatiques ou ses dérivés.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par un diol aliphatique non saturé qui est le diol-1,4 butène-2.
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les dérivés sont des composés acétyles et/ou des esters alkyles.
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé acétyle est le diacétate d'hydroquinone ou le méthylester de l'acide 4-acétoxybenzoïque.

