



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 077 280 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**21.02.2001 Bulletin 2001/08**

(51) Int Cl.7: **D06M 13/224, D06M 13/165**

(21) Numéro de dépôt: **99402055.0**

(22) Date de dépôt: **13.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeur: **Rorive, Serge**  
**13400 Aubagne (FR)**

(74) Mandataire: **Leyder, Francis et al**  
**c/o Fina Research S.A.**  
**Dépt. Brevets**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe (Feluy) (BE)**

(71) Demandeur: **Petronaphte S.A.**  
**13014 Marseille (FR)**

(54) **Huile de bobinage thermostable**

(57) Huile de bobinage de viscosité inférieure à 70 cSt à 20°C, comprenant, en plus des additifs usuels, essentiellement un mélange de:

- 10 à 30 % en poids d'un ester A choisi parmi les triesters de sorbitan éthoxylé, les diesters de polyéthylène glycol et leurs mélanges, comprenant de

10 à 30 unités d'oxyde d'éthylène et majoritairement à base d'acides gras en C18;

- 90 à 70 % en poids d'un composé B choisi parmi les triesters de glycérol ou de triméthylolpropane avec des acides gras en C8 à C12.

L'huile de bobinage est adaptée aux fibres polyester ou polyamide.

**EP 1 077 280 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention concerne des compositions d'huiles de bobinage pour fibres textiles. Plus particulièrement, elle concerne des compositions d'huiles de bobinage pour fibres polyester ou polyamide.

**[0002]** Les compositions utilisées comme huiles de bobinage doivent posséder de nombreuses propriétés. En plus de propriétés lubrifiantes, elles doivent protéger les métaux de la corrosion, évacuer les charges électriques, et pouvoir être enlevées par lavage de la fibre. Dans le cadre de la protection de l'environnement, il convient en plus que ces compositions ne donnent pas de pollution par évaporation lors des traitements thermiques effectués sur les fibres, et qu'elles aient une biodégradabilité élevée (en particulier en vue de l'opération de lavage des fibres).

**[0003]** Le document US-A-3834870 décrit l'utilisation d'esters d'acides gras en C8-C20 avec des alcools de formule  $R(OH)_x$  (dans laquelle R est un radical alkyle en C5-C20 et  $x=1-5$ ) comme huile de bobinage ("coning oil") pour fibres de polypropylène.

**[0004]** Le document EP-A-54953 décrit une huile de finition ("spin finish") pour fibres synthétiques comprenant (a) 50-90% d'un lubrifiant thermiquement stable et (b) 10-50% d'un composé de formule  $R-O-(Aa-Bb)H$  dans lequel R est un radical alkyle C6-C14, A est oxypropylène, B est oxyéthylène,  $a = 4-15$  et  $b = 5-10$ .

**[0005]** Le document JP-A-55067069 décrit une huile textile pour fibre polyester comprenant au moins 50 % d'esters consistant principalement en esters d'acides gras avec un triméthylol alkane ou le pentaérythritol, les autres composants étant des esters de monoalcools avec des acides gras. L'huile textile contient également des surfactants non-ioniques, des agents antistatiques, et des surfactants anioniques.

**[0006]** Le document EP-A-288620 décrit un procédé de traitement de fibres synthétiques destinées à subir un traitement thermique sévère par (a) l'ester d'un acide polycarboxylique et d'un alcool de formule  $R_1R_2CH-CH_2-O-(AO)_nH$  (avec  $R_1$  et  $R_2 =$  alkyle C4-C18,  $AO =$  oxyde d'alkylene en C2-C4 et  $n=0-30$ ) ou (b) l'ester d'un alcool polyhydrique et d'un acide de formule  $R_3R_4CH-COOH$  (avec  $R_3$  et  $R_4 =$  alkyle C4-C18).

**[0007]** Plusieurs articles de W. Dohrn et al. décrivent un produit commercial présentant notamment des propriétés de résistance à l'évaporation ("low-emission"):

- Melliand Int. (1998), (1), 8, 10;
- Melliand Textilber., (1998), 79(3), 130-1, E28-9;
- Melliand Int. (1996), (4), 180-4;
- Melliand Textilber., (1996), 77(11), 770-4, E171-1.

**[0008]** Il existe des ensimages composés d'émulsions ou de solutions aqueuses, mais l'utilisation industrielle de ces ensimages n'est pas fiable du fait de l'évaporation de l'eau qui fait augmenter la concentration et donc la viscosité du produit; il en résulte des variations importantes et difficilement contrôlables de la quantité d'ensimage prélevée par les fils, en particulier en cas d'application de l'ensimage par un système de rouleau lècheur.

**[0009]** Toutefois, les compositions connues d'huiles de bobinage anhydres ne présentent pas une stabilité thermique suffisante. On entend par stabilité thermique la résistance de la composition d'huiles de bobinage à l'évaporation lors des traitements thermiques nécessaires des fibres. La stabilité thermique est mesurée objectivement en déterminant gravimétriquement la quantité de composition évaporée après traitement thermique dans des conditions standardisées; elle est exprimée en g par kg de textile.

**[0010]** Il existe donc un besoin pour des compositions d'huiles de bobinage ayant une stabilité thermique améliorée.

**[0011]** Un objet de l'invention est de fournir des compositions d'huiles de bobinage ayant une stabilité thermique améliorée.

**[0012]** Un autre objet de l'invention est de fournir des compositions d'huiles de bobinage qui, tout en conservant de bonnes propriétés, ont une stabilité thermique améliorée.

**[0013]** L'invention a encore pour objet de fournir des compositions d'huiles de bobinage pour fibres de type polyester ou polyamide, ayant une stabilité thermique améliorée.

**[0014]** Les compositions de l'invention comprennent, en plus des additifs usuels, essentiellement un mélange de:

- 10 à 30 % en poids d'un composé choisi dans le groupe comprenant les triesters de sorbitan éthoxylé, les diesters de polyéthylène glycol et leurs mélanges, comprenant de 10 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, et dans lequel l'ester est majoritairement à base d'un ou plusieurs acides gras en C18;
- 90 à 70 % en poids d'un triester de glycérol ou de triméthylolpropane avec des acides gras choisis dans le groupe comprenant les acides en C8, C9, C10, C11, C12 et leurs mélanges;

les compositions ayant une viscosité inférieure à 70 cSt à 20°C.

**[0015]** Les triesters de sorbitan éthoxylé comprennent de préférence de 15 à 25 unités d'oxyde d'éthylène, la valeur la plus préférée étant environ 20 unités d'oxyde d'éthylène. Ils sont majoritairement à base d'un ou plusieurs acides

gras en C18, à savoir que les acides gras en C18 représentent plus de 50 % en moles des acides gras des triesters, de préférence plus de 75 %, la valeur la plus préférée étant d'au moins 90%; parmi les acides gras en C18, on préfère utiliser majoritairement l'acide oléique ou l'acide isostéarique, de préférence pour plus de 75 % en moles des acides gras en C18. Les composés préférés sont les triesters de sorbitan avec les acides gras d'origine végétale majoritairement en C18 (de préférence les acides gras de colza ou de tournesol) ou leurs mélanges, éthoxylés avec environ 20 unités d'oxyde d'éthylène; le composé le plus préféré est le trioléate de sorbitan éthoxylé avec environ 20 unités d'oxyde d'éthylène.

**[0016]** Les diesters de polyéthylène glycol comprennent de préférence de 10 à 20 unités d'oxyde d'éthylène, la valeur la plus préférée étant environ 15 unités d'oxyde d'éthylène. Ils sont majoritairement à base d'un ou plusieurs acides gras en C18, à savoir que les acides gras en C18 représentent plus de 50 % en moles des acides gras des diesters, de préférence plus de 75 %, la valeur la plus préférée étant d'au moins 90%; parmi les acides gras en C18, on préfère utiliser majoritairement l'acide oléique ou l'acide isostéarique, de préférence pour plus de 75 % en moles des acides gras en C18. Les diesters préférés sont les diesters de PEG 600 (polyéthylène glycol de poids moléculaire nominal égal à 600) avec les acides gras d'origine végétale majoritairement en C18 (de préférence les acides gras de colza ou de tournesol), le diisostéarate de PEG 600, et leurs mélanges.

**[0017]** Les di- et triesters éthoxylés représentent de préférence de 15 à 25 % en poids du mélange, la valeur la plus préférée étant d'environ 20 % en poids.

**[0018]** Le triester de glycérol ou de triméthylolpropane est de préférence à base d'acides gras d'origine végétale majoritairement en C8 à C12; on utilise de préférence les acides en C8, C10 et leurs mélanges, un mélange à parts égales en moles étant particulièrement préféré.

**[0019]** Les additifs usuels et les concentrations à mettre en oeuvre sont bien connus de l'homme de métier. Ces additifs usuels comprennent essentiellement au moins un agent antistatique (pour améliorer le pouvoir antistatique), généralement présent à raison de 1 à 3 % en poids de la composition, ainsi qu'au moins un agent antioxydant (pour éviter l'oxydation des composants lors des opérations de traitement thermique) et au moins un agent mouillant (pour favoriser l'étalement de l'ensimage sur les fibres), généralement présents à raison de moins de 1 % en poids de la composition.

**[0020]** Les ingrédients sont choisis de manière à ce que la viscosité des compositions de l'invention soit de préférence comprise entre 30 et 60 cSt à 20°C, la valeur la plus préférée étant entre 40 et 55 cSt à 20°C.

**[0021]** Ces compositions sont utilisées comme huile de bobinage pour fibres de type polyester ou polyamide; elles conviennent tout particulièrement aux fibres de types polyester.

**[0022]** L'invention concerne également un procédé de bobinage de fibres de type polyester ou polyamide dans lequel on utilise comme huile de bobinage une composition telle que décrite.

## EXEMPLES

**[0023]** Dans les exemples, on a mesuré les différentes propriétés comme suit :

### Stabilité thermique en couche mince

**[0024]**

- on dépose 1 g du produit à tester sur un disque de fibre de verre de 90 mm de diamètre placé dans un appareil de thermogravimétric;
- on porte la température d'abord à 50°C pendant 15 min, puis à 180°C pendant 15 min;
- la stabilité thermique est la différence entre le poids après 15 min à 50°C et le poids après 15 min à 180°C, exprimée en % de 1 g.

### Coefficient de frottement

**[0025]**

- on fait passer à 20°C et 65% d'humidité relative, un fil de polyester 167/48 FTF sur le frotteur en acier poli d'un appareil F-meter de ROTHSCILD;
- on mesure la tension d'entrée et la tension de sortie du fil à l'aide de tensiomètres électroniques, et on en déduit le coefficient de frottement par la formule de frottement de corde d'Eytelwein.

## EP 1 077 280 A1

### Pouvoir antistatique

#### [0026]

- 5 • on mesure à l'aide d'un voltmètre statique R-4021 de ROTHSCILD le temps mis par une borne de mesure, portée à 150 V, pour se décharger de moitié à travers 10 fils de 10 cm et une borne reliée à la terre, le tout à 20°C et 65% d'humidité relative.

### Test de lavage (pesées et séchage à 20°C et 65% d'humidité relative)

10

#### [0027]

- on pèse exactement un échantillon d'environ 10 g de textile polyester (a) ;
- on dépose environ 0,5 g d'ensimage au milieu de l'échantillon de textile;
- 15 • on laisse reposer 24 h puis on pèse à nouveau le textile (b);
- on place l'échantillon dans la porte-matière d'un appareil de lavage ILMA dont le godet contient 200 ml de bain de lavage;
- on lave pendant 20 min à 20°C, en milieu aqueux neutre, sans détergent, à raison de 10 cycles/min de déplacement vertical de l'échantillon dans le godet;
- 20 • après essorage pendant 3 min, on laisse sécher pendant 24 h avant de peser l'échantillon (c);
- on exprime en % la quantité d'ensimage éliminée par lavage à l'aide de la formule

$$100 [(b-a)/b-(c-a)/c]/[(b-a)/b]$$

25

### Biodégradabilité

#### [0028]

- 30 • la méthode utilisée porte la référence C.E.C. L33 T82

### Stabilité thermique sur fibres.

35 [0029] On a utilisé un appareil de bobinage de taille laboratoire ayant les caractéristiques suivantes :

35

- fabricant : Werner Mathis, Zurich (1973)
- modèle : T II
- zones de séchage : deux (1,3 m chacune)
- ventilateur de sortie : Werner Mathis VZA 11993 (0,4 kW)
- 40 - calandre : Werner Mathis VF 4073 (0,58 kW, 0,4-15 m/min, 0,1 bar)

[0030] La fibre polyester est déroulée par la calandre, passe d'abord sur un système de rouleau lècheur qui applique l'ensimage puis dans les deux zones de séchage avant d'être rebobinée. Les conditions opératoires sont les suivantes :

45

- température dans les zones de séchage : 190°C
- temps de séchage : 1,5 minutes
- prise d'ensimage : 1% du poids de fibre

50 [0031] On calcule le facteur d'émission, exprimé en g/kg de textile, en faisant le rapport du débit d'huile de bobinage émise (en g/h ; concentration dans l'air x débit d'air) sur le débit d'huile de bobinage saisie par la fibre (en kg/h).

### EXEMPLE 1

55 [0032] On a préparé une composition comprenant:

- 80 parties en poids de triester de glycérol avec un mélange d'acides gras en C8 et C10, d'une viscosité de 16 mm<sup>2</sup>/s à 40°C;
- 18 parties en poids de trioléate de sorbitan éthoxylé (20 unités d'oxyde d'éthylène), d'une viscosité de 110 mm<sup>2</sup>/s

## EP 1 077 280 A1

à 40°C;

- 2 parties en poids d'additifs (comprenant un additif antistatique, un additif antioxydant et un agent mouillant).

**[0033]** La composition avait une viscosité de 50 cSt à 20°C. On a mesuré ses propriétés en tant qu'huile de bobinage; les valeurs sont reprises dans le tableau 1.

### EXEMPLE COMPARATIF A

**[0034]** On a mesuré les propriétés de l'huile de bobinage vendue sous la dénomination Tallopol 7496 (Tallopil est une marque de la société Stockhausen, décrite dans les publications de W. Dohrn et al. citées plus haut). Les valeurs sont reprises dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Propriété	Ex. 1	Ex. comp. A	Fil non ensimé
stabilité thermique (couche mince)	2,1 %	2,9 %	(non applicable)
coefficient de frottement	0,38	0,47	0,48
pouvoir antistatique	4 s	3 s	34 s
test de lavage	86 %	92 %	(non applicable)
biodégradabilité	90 %	(non mesurée)	(non applicable)
stabilité thermique (sur fibres)	0.8 g/kg	(non mesurée)	(non applicable)

**[0035]** Le tableau 1 montre que la composition de l'exemple 1 a une meilleure stabilité thermique et un meilleur coefficient de frottement que celle de l'exemple comparatif A, les propriétés antistatique et de lavage pouvant être considérées comme équivalentes.

### Revendications

**1.** Huile de bobinage pour fibres de type polyester ou polyamide comprenant, outre les additifs usuels, essentiellement un mélange de:

- 10 à 30 % en poids d'un ester A choisi dans le groupe comprenant les triesters de sorbitan éthoxylé, les diesters de polyéthylène glycol et leurs mélanges, comprenant de 10 à 30 unités d'oxyde d'éthylène et majoritairement à base d'un ou plusieurs acides gras en C18;
- 90 à 70 % en poids d'un composé B choisi parmi les triesters de glycérol ou de triméthylolpropane avec des acides gras choisis dans le groupe comprenant les acides gras en C8 à C12 et leurs mélanges;

l'huile de bobinage ayant une viscosité inférieure à 70 cSt à 20°C.

**2.** Huile de bobinage selon la revendication 1, dans laquelle le mélange comprend 15 à 25 % en poids du composé A et 85 à 75 % en poids du composé B.

**3.** Huile de bobinage selon la revendication 2, dans laquelle le mélange comprend environ 20 % en poids du composé A et 80 % en poids du composé B.

**4.** Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle les acides gras en C18 représentent plus de 75 % en moles des acides gras des esters A.

**5.** Huile de bobinage selon la revendication 4, dans laquelle les acides gras en C18 représentent plus de 90 % en moles des acides gras des esters A.

**6.** Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle plus de 75 % en moles des acides gras en C18 sont de l'acide oléique, de l'acide isostéarique ou un mélange de ceux-ci.

**7.** Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle les triesters de sorbitan éthoxylé comprennent de 15 à 25 unités d'oxyde d'éthylène.

## EP 1 077 280 A1

8. Huile de bobinage selon la revendication 7, dans laquelle dans laquelle les triesters de sorbitan éthoxylé comprennent environ 20 unités d'oxyde d'éthylène.
- 5 9. Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle on utilise comme composé A un triester de sorbitan avec des acides gras d'origine végétale majoritairement en C 18, éthoxylé avec environ 20 unités d'oxyde d'éthylène.
- 10 10. Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle les diesters de polyéthylène glycol comprennent de 10 à 20 unités d'oxyde d'éthylène.
11. Huile de bobinage selon la revendication 10, dans laquelle les diesters de polyéthylène glycol comprennent environ 15 unités d'oxyde d'éthylène.
- 15 12. Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans laquelle on utilise comme composé A un diester de PEG 600 avec des acides gras d'origine végétale majoritairement en C18, le diisostéarate de PEG 600, et leurs mélanges.
- 20 13. Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le composé B est à base d'acides gras d'origine végétale majoritairement en C8 à C12.
- 25 14. Huile de bobinage selon la revendication 13, dans laquelle dans laquelle les acides gras comprennent l'acide caprique, l'acide caprylique et leurs mélanges.
- 30 15. Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, ayant une viscosité comprise entre 30 et 60 cSt à 20°C.
- 35 16. Huile de bobinage selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, ayant une viscosité comprise entre 40 et 50 cSt à 20°C.
- 40 17. Utilisation comme huile de bobinage pour fibres de type polyester ou polyamide d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 45 18. Procédé d'ensimage lors du bobinage de fibres de type polyester ou polyamide, caractérisé en ce que l'on utilise comme huile de bobinage une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 50
- 55



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 2055

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	EP 0 288 620 A (KAO CORP) 2 novembre 1988 (1988-11-02) * page 4, ligne 20 - ligne 21 * * page 4, ligne 41 - ligne 42 * * page 4, ligne 53 * * page 5, ligne 2 - ligne 17; revendications * ---	1,17,18	D06M13/224 D06M13/165
A	LU 45 258 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 20 mars 1964 (1964-03-20) * page 2, ligne 27 - page 3, ligne 14; revendications * ---	1,17,18	
A	FR 2 197 076 A (ICI AMERICA INC.) 22 mars 1974 (1974-03-22) * revendications * ---	1,17,18	
A	US 5 358 648 A (CHAKRAVARTI ) 25 octobre 1994 (1994-10-25) * le document en entier * ---	1,17,18	
A	US 4 946 375 A (DAY) 7 août 1990 (1990-08-07) * le document en entier * ---	1,17,18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) C10M D06M
A	FR 2 317 411 A (HOECHST AG.) 4 février 1977 (1977-02-04) * le document en entier * -----	1,17,18	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		27 janvier 2000	Blas, V
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 02 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 2055

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0288620	A	02-11-1988	US 4789381 A	06-12-1988
LU 45258	A	20-03-1964	BE 642812 A	15-05-1964
			FR 1380945 A	15-03-1965
FR 2197076	A	22-03-1974	US 3850819 A	26-11-1974
			AR 195458 A	08-10-1973
			BE 803699 A	18-02-1974
			CA 1001363 A	14-12-1976
			DE 2341687 A	07-03-1974
			GB 1379015 A	02-01-1975
			IT 1000046 B	30-03-1976
			JP 915641 C	21-07-1978
			JP 49042996 A	23-04-1974
			JP 52043280 B	29-10-1977
			LU 68265 A	21-02-1974
			NL 7311304 A	27-02-1974
US 5358648	A	25-10-1994	AUCUN	
US 4946375	A	07-08-1990	IN 169657 A	30-11-1991
			TR 24046 A	07-02-1991
FR 2317411	A	04-02-1977	DE 2528734 A	30-12-1976
			BE 843499 A	28-12-1976
			BR 7603814 A	05-04-1977
			DK 287376 A	28-12-1976
			ES 449089 A	01-07-1977
			GB 1558276 A	19-12-1979
			IT 1061417 B	28-02-1983
			JP 52005396 A	17-01-1977
			LU 75250 A	16-03-1977
			NL 7606782 A	29-12-1976
			US 4080301 A	21-03-1978

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82