(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
1 avril 2010 (01.04.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/034805 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 69/26 (2006.01) *C08G 69/28* (2006.01)
C08G 69/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/062438

(22) Date de dépôt international :
25 septembre 2009 (25.09.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0805300 26 septembre 2008 (26.09.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **TOURAUD, Franck** [FR/FR]; Le Chamboud, F-38780 Eyzin Pinet (FR). **JEOL, Stéphane** [FR/FR]; 91, cours Vitton, F-69006 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **VALENTINO, Cédric**; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.T.L., BP62, 85 rue des Frères Perret, F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : MODIFIED POLYAMIDE, METHOD FOR PREPARING SAME, AND ARTICLE OBTAINED FROM SAID POLYAMIDE

(54) **Titre** : POLYAMIDE MODIFIE, PROCEDE DE PREPARATION, ARTICLE OBTENU A PARTIR DE CE POLYAMIDE

(57) **Abstract** : The invention relates to a polyamide modified by a compound containing at least one hydroxyl group, as well as to a method for preparing said polyamide and to articles obtained from the modified polyamide. The invention more particularly relates to a polyamide modified by a compound containing at least one aromatic hydroxyl group and chemically bonded to the polymer chain, obtained by the polymerisation of polyamide monomers with at least one difunctional hydroxyaromatic compound in which both functions can react with an amino function.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un polyamide modifié par un composé comprenant au moins un groupement hydroxyle, ainsi qu'un procédé de préparation de ce polyamide, et des articles obtenus à partir de ce polyamide modifié. L'invention concerne plus particulièrement un polyamide modifié par un composé contenant au moins un groupement hydroxyle aromatique et étant chimiquement lié à la chaîne polymère, obtenu par polymérisation de monomères de polyamide avec au moins un composé hydroxyaromatique difonctionnel, dont les deux fonctions peuvent réagir avec une fonction aminé.

WO 2010/034805 A1

POLYAMIDE MODIFIE, PROCEDE DE PREPARATION, ARTICLE OBTENU A PARTIR DE CE POLYAMIDE

La présente invention concerne un polyamide modifié par un composé comprenant au moins un groupement hydroxyle, ainsi qu'un procédé de préparation de ce polyamide, et des articles obtenus à partir de ce polyamide modifié. L'invention concerne plus particulièrement un polyamide modifié par un composé contenant au moins un groupement hydroxyle aromatique et étant chimiquement lié à la chaîne polymère, obtenu par polymérisation de monomères de polyamide avec au moins un composé hydroxyaromatique difonctionnel, dont les deux fonctions peuvent réagir avec une fonction amine.

Les polymères thermoplastiques sont des matières premières susceptibles d'être transformées par moulage, moulage par injection, injection soufflage, extrusion, extrusion/soufflage ou filage, notamment en de multiples articles tels que des pièces, par exemple pour carrosserie, soufflées, extrudées, ou moulées, des fils, des fibres ou des films.

Il existe au moins deux contraintes majeures dans toutes ces filières de transformation de polymère thermoplastique.

La première de ces contraintes est que les polymères thermoplastiques mis en œuvre doivent être caractérisés, à l'état fondu, par une viscosité ou un comportement rhéologique compatible avec les procédés de mise en forme susvisés. Ces polymères thermoplastiques doivent être suffisamment fluides lorsqu'ils sont en fusion, pour pouvoir être acheminés et manipulés aisément et rapidement dans certaines machines de mise en forme.

L'autre contrainte qui pèse sur les compositions polymères thermoplastiques est liée aux qualités mécaniques qu'ils doivent présenter après avoir été fondus, mis en forme et durcis par refroidissement. Ces qualités mécaniques sont notamment les propriétés thermomécaniques.

Parmi les polymères thermoplastiques, les polyamides sont des polymères présentant un intérêt industriel et commercial important, en particulier les polyamides aliphatiques. Ces polyamides aliphatiques sont facilement synthétisables et transformables en voie fondue. Toutefois, on cherche toujours à améliorer leurs propriétés mécaniques, en particulier thermomécaniques.

L'invention a pour principal objet un polyamide modifié par un composé contenant au moins un groupement hydroxyle aromatique chimiquement lié à la chaîne du polymère, le polyamide étant obtenu par polymérisation à partir d'au moins les monomères suivants :

i) A1) un composé hydroxyaromatique difonctionnel, dont les deux fonctions peuvent réagir avec une fonction amine, et

ii) au moins des monomères de polyamide choisi parmi :

- B) un composé diacide carboxylique B1) qui est un diacide aliphatique ou cycloaliphatique, ou arylaliphatique ; et C) une diamine aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique, et
- D) un lactame ou un aminoacide, de préférence aliphatique,

lorsque le monomère B est uniquement du type B1), la proportion molaire de monomère A1) par rapport au monomères A1) et B) est comprise entre 0,1 et 30%, avantageusement comprise entre 0,5 et 25%, de préférence comprise entre 5 et 20%.

Préférentiellement, le polyamide est obtenu par polymérisation d'au moins les monomères suivants :

- A1) un composé hydroxyaromatique difonctionnel, dont les deux fonctions peuvent réagir avec une fonction amine,
- éventuellement au moins un composé diacide carboxylique B1) qui est un diacide aliphatique ou cycloaliphatique, ou arylaliphatique,
- au moins une diamine C) aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique, et
- éventuellement un lactame ou un aminoacide D), de préférence aliphatique.

Le polyamide modifié de l'invention est facilement synthétisable et transformable en voie fondue, et il présente de meilleures propriétés mécaniques, en particulier thermomécaniques, qu'un polyamide non modifié.

Par « groupement hydroxyle aromatique », on entend une fonction hydroxyle rattachée à un atome de carbone faisant partie d'un cycle aromatique.

Par « composé hydroxyaromatique », on entend un composé comportant au moins un groupement hydroxyle aromatique.

Par « chimiquement lié » on entend lié par une liaison covalente.

Le composé hydroxyaromatique de l'invention est un composé organique comprenant au moins un groupement hydroxyle aromatique.

Les fonctions pouvant réagir avec une fonction amine sont notamment les fonctions acides, la fonction cétone et la fonction aldéhyde.

Par composé ayant une « fonction acide » on entend un composé organique comprenant une fonction acide carboxylique ou dérivée, telles que chlorure d'acide, anhydride, d'acide, amide, ester.

Les groupements hydroxyle aromatique de l'invention ne sont pas considérés comme des fonctions réagissant avec les fonctions acide.

Avantageusement le groupement hydroxyle du monomère A1) n'est pas encombré, c'est-à-dire par exemple que les atomes de carbone situés en α de la fonction hydroxyle ne sont de préférence pas substitués par des substituants encombrants, tels que des alkyles ramifiés.

Le composé A1) est préférentiellement un composé de formule (I) suivante :

(I) $(HO)_x$-Z-$(COOH)_2$

dans laquelle Z est un radical hydrocarboné aromatique ou arylaliphatique multivalent (au moins trivalent) et x est compris entre 1 et 10.

Z peut par exemple être un radical multivalent de benzène, de méthyle benzène, de naphtalène, de biphényle, de diphényle éther, de diphényle sulfure, de diphényle sulfone, de ditolyle éther, de xylylène, de diéthyl benzène, de pyridine etc.

Par « radical arylaliphatique » on entend un radical selon lequel au moins une fonction acide du composé de formule (I) n'est pas rattachée à ce radical par un atome de carbone faisant partie faisant partie d'un cycle aromatique.

Avantageusement Z comporte entre 6 et 18 atomes de carbone.

Le composé A1) est de préférence choisi parmi le 2-hydroxytéréphtalique acide, le 5-hydroxyisophtalique acide, le 4-hydroxyisophtalique acide, le 2,5-dihydroxytéréphtalique acide.

Dans le cadre de l'invention, des mélanges de différents composés A1) peuvent être mis en œuvre.

Le polyamide modifié de l'invention peut être obtenu à partir notamment d'un monomère diacide B).

Avantageusement le composé B) est de formule (V) suivante :

HOOC-R'-COOH (V)

dans laquelle R' est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, cycloaliphatique, ou arylaliphatique ou aromatique.

De préférence le radical R' comporte entre 2 et 18 atomes de carbone.

Par diacide arylaliphatique on entend un diacide dont au moins une des fonctions acide n'est pas rattachée à un atome de carbone faisant partie d'un cycle aromatique.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le composé B) est un diacide aliphatique. L'acide aliphatique peut par exemple être choisi parmi l'acide oxalique, maléique, succinique, pimélique, azélaïque. Il peut également comprendre des insaturations, c'est le cas par exemple de l'acide maléique ou fumarique.

Les acides dicarboxyliques peuvent également être choisis parmi l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque ; l'acide 1,2-ou 1,3-cyclohexane dicarboxylique ; et l'acide 1,2-ou 1,3-cyclohexane diacétique, et l'acide 1,2-ou 1,3-phénylène diacétique. L'acide dicarboxylique préféré est l'acide adipique.

Dans le cadre de l'invention, des mélanges de différents composés B) peuvent être mis en œuvre, notamment des mélanges de diacides aliphatiques et de diacides aromatiques.

Avantageusement, le monomère B) est uniquement du type B1). Mais il est également possible d'ajouter un monomère B2) diacide aromatique, tel que par exemple l'acide isophthalique ; l'acide téréphthalique ; l'acide 4,4'-benzophénone dicarboxylique; l'acide 2,5-naphthalène dicarboxylique; et l'acide p-t-butyl isophthalique.

La proportion molaire de monomère A1) par rapport au monomères A1), B1) et B2 est avantageusement comprise entre 0,1 et 30%, avantageusement comprise entre 0,5 et 25%, de préférence comprise entre 5 et 20%.

Le polyamide modifié de l'invention est également obtenu à partir d'un monomère C) diamine, aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Les diamines utiles dans la présente invention ont avantageusement la formule H_2N-R-NH_2 (VI) dans laquelle R est un radical hydrocarboné divalent, en particulier un diradical aliphatique, ou arylaliphatique ou un dérivé substitué de ces diradicaux. Le radical R comporte avantageusement entre 2 et 18 atomes de carbone.

Par diamine arylaliphatique on entend une diamine dont au moins une des fonctions amine n'est pas rattachée à un atome de carbone faisant partie d'un cycle aromatique.

Des diamines aliphatiques convenables comprennent des diamines aliphatiques à chaîne droite, telles que le 1,10-diaminodécane, des diamines aliphatiques à chaîne ramifiée, telles que le 2-méthyl-1,6-diaminohexane, et des diamines cycloaliphatiques, telles que les di (aminométhyl) cyclohexanediamines.

La chaîne aliphatique peut contenir des hétéro-atomes tels que le soufre ou l'oxygène, tel que représenté par la 3,3'-éthylènedioxybis(propylamine), et elle peut aussi porter des substituants, tels que des atomes d'halogène, qui ne réagissent pas dans les conditions de polymérisation.

Les diamines peuvent par exemple être choisies parmi l'hexaméthylène diamine ; la butane diamine ; la 2-méthyl pentaméthylène diamine ; la 2-méthyl hexaméthylène diamine ; la 3-méthyl hexa-méthylène diamine ; la 2,5-diméthyl hexaméthylène diamine ; la 2,2-diméthylpentaméthylène diamine ; la nonane diamine ; la 5-méthylnonane diamine ; la dodécaméthylène diamine ; la 2,2,4-et 2,4,4-triméthyl hexaméthylène diamine ; la 2,2,7,7-tétraméthyl octaméthylène diamine ; l'isophorone diamine ; le diaminodicyclohexyl méthane et les diamines aliphatiques en C2 -C16 qui peuvent être substituées par un ou plusieurs groupements alkyles. La diamine préférée est l'hexaméthylène diamine.

Des mélanges de diamines peuvent être aussi utilisés dans la présente invention.

Le polyamide modifié de l'invention peut être obtenu à partir notamment d'un monomère lactame ou un aminoacide D), de préférence aliphatique. Avantageusement le lactame ou aminoacide D) comporte entre 2 et 18 atomes de carbone. A titre d'exemple de tels lactames ou aminoacides, on peut citer le caprolactame, l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 5-aminopentanoïque, l'acide 7-aminoheptanoïque, l'acide aminoundécanoïque, le dodécanolactame.

Dans le cadre de l'invention, des mélanges de différents composés D) peuvent être mis en œuvre.

L'invention concerne également un procédé de préparation du polyamide modifié décrit ci-dessus par polymérisation à l'état fondu des monomères du polyamide.

Par l'expression « polymérisation à l'état fondu » on entend que la polymérisation est réalisée à l'état liquide, et que le milieu de polymérisation ne contient pas de solvant autre que de l'eau, éventuellement. Le milieu de polymérisation peut par exemple être une solution aqueuse comprenant les monomères, ou un liquide comprenant les monomères.

Avantageusement le milieu de polymérisation comprend de l'eau comme solvant. Cela facilite l'agitation du milieu, et donc son homogénéité.

Le milieu de polymérisation peut également comprendre des additifs tels que des limiteurs de chaîne.

Le polyamide modifié de l'invention est généralement obtenu par polycondensation au moins entre les monomères A1), B), C) et D), présents en totalité ou en partie, pour former des chaînes polyamides, avec formation du produit d'élimination, en particulier l'eau, dont une partie peut se vaporiser.

Le polyamide modifié de l'invention est généralement obtenu, par chauffage à température et pression élevées, par exemple d'une solution aqueuse comprenant les monomères, ou d'un liquide comprenant les monomères, pour évaporer le produit d'élimination, en particulier l'eau, présente initialement dans le milieu de polymérisation et/ou formée lors de la polycondensation, tout en évitant toute formation de phase solide afin d'éviter une prise en masse.

La réaction de polycondensation est généralement effectuée à une pression d'environ 0,5-2,5 MPa (0,5-3,5 MPa) à une température d'environ 100-320°C (180-300°C). La polycondensation est généralement poursuivie en phase fondue à pression atmosphérique ou réduite de manière à atteindre le degré d'avancement souhaité.

Le produit de polycondensation est un polymère ou prépolymère fondu. Il peut comprendre une phase vapeur essentiellement constituée de vapeur du produit d'élimination, en particulier d'eau, susceptible d'avoir été formée et/ou vaporisée.

Ce produit peut être soumis à des étapes de séparation de phase vapeur et de finition afin d'atteindre le degré de polycondensation désiré. La séparation de la phase vapeur peut par exemple être réalisée dans un dispositif de type cyclone. De tels dispositifs sont connus.

La finition consiste à maintenir le produit de polycondensation à l'état fondu, sous une pression voisine de la pression atmosphérique ou sous pression réduite, pendant un temps suffisant pour atteindre le degré d'avancement désiré. Une telle opération est connue de l'homme du métier. La température de l'étape de finition est avantageusement supérieure ou égale à 100°C et dans tous les cas supérieure à la température de solidification du polymère. Le temps de séjour dans le dispositif de finition est de préférence supérieur ou égal à 5 minutes.

Le produit de polycondensation peut également subir une étape de post-condensation en phase solide. Cette étape est connue de l'homme du métier et permet d'augmenter le degré de polycondensation à une valeur souhaitée.

Le procédé de l'invention est similaire dans ses conditions au procédé classique de préparation de polyamide du type de ceux obtenus à partir d'acides dicarboxyliques et de diamines, en particulier du procédé de fabrication de polyamide 66 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. Ce procédé de fabrication de polyamide 66 est connu de l'homme du métier. Le procédé de fabrication de polyamide du type de ceux obtenus à partir d'acides dicarboxyliques et de diamines utilise généralement comme matière première, un sel obtenu par un mélange en quantité stoechiométrique en général dans un solvant comme l'eau, d'un diacide avec une diamine. Ainsi, dans la fabrication du poly(hexaméthylène adipamide), l'acide adipique est mélangé avec de l'hexaméthylène diamine généralement dans de l'eau pour obtenir de l'adipate d'hexaméthylène diammonium plus connu sous le nom de sel Nylon ou "Sel N".

Ainsi, lorsque le procédé de l'invention met en œuvre un diacide B) et une diamine C), ces composés peuvent être introduits, au moins en partie, sous la forme d'un sel de composé B) et de composé C). En particulier lorsque le composé B) est l'acide adipique et le composé C) l'hexaméthylène diamine, ces composés peuvent être introduits au moins en partie sous forme de sel N. Ceci permet d'avoir un équilibre stœchiométrique. De même lorsque le composé A1) est un diacide, le composé A1) et la diamine C) peuvent être introduits sous forme de sel.

Le procédé de l'invention conduit généralement à un polymère statistique.

Le polyamide modifié obtenu à la fin de l'étape de finition peut être refroidi et mis sous forme de granulés.

Le polyamide modifié obtenu par le procédé de l'invention sous forme fondue peut être directement mis en forme ou être extrudé et granulé, pour une mise en forme ultérieure après fusion.

Le polyamide modifié de l'invention présente l'avantage d'être aisément transformable en voie fondue, comme les polyamides aliphatiques par exemple, ce qui facilite sa mise en forme. De plus il présente des propriétés thermomécaniques améliorées, par exemple ils présentent une température de transition vitreuse plus élevée que les polyamides aliphatiques. Enfin ils montrent de meilleures propriétés de reprise en eau par rapport aux polyamides aliphatiques.

Le polyamide de l'invention peut être sous forme d'une composition à base du polyamide modifié comme matrice et comprenant des additifs, tels que des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants tels que le dioxyde de titane, des pigments, des colorants etc..

Le polyamide modifié de l'invention peut être utilisé comme matière première dans le domaine des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles moulés par injection ou par injection/soufflage, extrudés par extrusion classique ou par extrusion soufflage, ou de films ou poudres.

Le polyamide modifié de l'invention peut également être mis sous forme de fils, fibres, filaments par filage en fondu.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples donnés ci-dessous.

EXEMPLES

Caractérisations

Teneurs en groupements terminaux acide (GTC) et amine (GTA) : dosées par potentiométrie, exprimées en méq/kg.

Masse molaire moyenne en nombre déterminée par la formule $Mn=2.10^6/(GTA+GTC)$ et exprimées en g/mol.

Température de fusion (T_f) et enthalpie associée (ΔHf), température de cristallisation au refroidissement (T_c) : déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »), à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1, à une vitesse de 10°C/min.

Température de transition vitreuse (T_g) déterminées sur le même appareil à une vitesse de 40 °C/min.

Exemple 1 comparatif : PA 66 non modifié

Dans un réacteur de polymérisation sont introduits 92,6 kg (353 mol) de sel N (sel 1:1 d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique), 84 kg d'eau déminéralisée et 6,4 g d'agent antimousse Silcolapse 5020®. Le polyamide 66 est fabriqué selon un procédé standard de polymérisation de type polyamide 66, avec 30 minutes de finition. Le polymère obtenu est coulé sous forme de jonc, refroidi et mis sous forme de granulé par coupe des joncs.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes : à mi-coulée, GTC = 70,2 meq/kg, GTA = 51,5 meq/kg, Mn = 16430 g/mol.

Le polyamide 66 est semi-cristallin et a les caractéristiques thermiques suivantes : Tg= 70,6 °C, Tc= 230,9 °C, Tf= 263,7 °C, ΔHf = 68,4 J/g.

Exemple 1 : préparation d'un copolyamide PA 66/6HIA 95/5 molaire

Dans un réacteur de polymérisation sont introduits 87,3 kg (332,8 mol) de sel N (sel 1:1 d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique), 3219 g d'acide 5-hydroxyisophtalique à 99,5% (HIA) (17,6 mol), 6276 g d'une solution d'hexaméthylène diamine (HMD) en solution dans l'eau à 32,4 % en poids (17,4 mol) et 81,2 kg d'eau déminéralisée et 6,4 g d'agent antimousse Silcolapse 5020®. Le copolyamide est fabriqué selon un procédé standard de polymérisation

de type polyamide 66, avec 35 minutes de finition. Le polymère obtenu est coulé sous forme de jonc, refroidi et mis sous forme de granulé par coupe des joncs.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes : à mi-coulée, GTC = 78,4 meq/kg, GTA = 57,6 meq/kg, Mn = 14 700 g/mol.

Le copolyamide est semi-cristallin et a les caractéristiques thermiques suivantes : Tg= 76,8 °C, Tc= 218,4 °C, Tf= 256,2 °C, ΔHf = 62,5 J/g. Le copolyamide a une Tg supérieure de 6,2 °C par rapport à celle du PA 66.

Exemple 2 : préparation d'un copolyamide PA 66/6HIA 85/15

Dans un réacteur de polymérisation sont introduits 76,9 kg (293,1 mol) de sel N (sel 1:1 d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique), 9462 g d'acide 5-hydroxyisophtalique à 99,5% (HIA) (51,7 mol), 18624 g d'une solution d'hexaméthylène diamine (HMD) en solution dans l'eau à 32,25 % en poids (51,7 mol) et 72,6 kg d'eau déminéralisée et 6,4 g d'agent antimousse Silcolapse 5020®. Le copolyamide est fabriqué selon un procédé standard de polymérisation de type polyamide 66, avec 35 minutes de finition. Le polymère obtenu est coulé sous forme de jonc, refroidi et mis sous forme de granulé par coupe des joncs.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

A mi-coulée, GTC = 82,7 meq/kg, GTA = 61,5 meq/kg, Mn = 13 870 g/mol.

Le copolyamide est semi-cristallin et a les caractéristiques thermiques suivantes : Tg= 85,8 °C, Tc= 186,2 °C, Tf= 240,4 °C, ΔHf = 41,9 J/g. Le copolyamide a une Tg supérieure de 15,2 °C par rapport à celle du PA 66.

Exemples 3 et 4 : préparation de PA 66/6HIA 80/20 et 70/30

Dans les exemples 3 et 4 sont préparés, selon un procédé standard de polymérisation de type polyamide 66 comme dans l'exemple 1 mais avec 30 minutes de finition, des PA 66/6HIA de composition molaire 80/20 (exemple 3) et 70/30 (exemple 4).

Les compositions (toutes les compositions comprennent 2 g d'agent antimousse) et caractérisations de ces polymères sont mentionnées dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

Exemple	PA 66/6HIA (molaire)	Sel N (g)	HIA à 99% (g)	HMD à 32,54% dans l'eau (g)	Eau (g)	Mn g/mol	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)
3	80/20	116,3	20,4	39,6	109,2	11900	86,2	174,7	232,2
4	70/30	100,2	30,1	58,5	96,1	11000	85,3	161,2	209,9

Exemple 5 : préparation d'un polyamide PA 6/6HIA 90/10

Dans un réacteur de polymérisation sont introduits 102,87 g de caprolactame (0,9 mol), 18,50 g d'acide 5-hydroxyisophtalique à 99,6 % (HIA) (0,1 mol), 36,40 g d'une solution d'hexaméthylene diamine (HMD) en solution dans l'eau à 32,25 % en poids (0,1 mol) et 38,9 g d'eau déminéralisée et 2 g d'un agent antimousse. Le copolyamide est fabriqué selon un procédé standard de polymérisation de type polyamide 6. Le polymère obtenu est coulé sous forme de jonc, refroidi et mis sous forme de granulé par coupe des joncs. Les granulés sont lavés dans de l'eau chaude pour extraire le caprolactame et séchés avant analyses.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

GTC = 113 meq/kg, GTA = 86,4 meq/kg, Mn = 10030g/mol.

Le polyamide PA 6/6HIA 90/10 est semi-cristallin et a les caractéristiques thermiques suivantes : Tg= 72,3 °C, Tf= 178,6 °C. Le copolyamide a une Tg supérieure de 14,8 °C par rapport à celle du PA 6 (Tg=57,5°C).

Exemple 6: préparation d'un polyamide PA 66/6T/6HIA 58,5/31,5/10

Dans un réacteur de polymérisation sont introduits 84,06 g de sel N (0,32 mol), 48,73 g d'un sel 6T (sel 1:1 d'hexaméthylène diamine et d'acide téréphtalique) (0,17 mol), 10,06 g d'acide 5-hydroxyisophtalique à 99,6 % (HIA) (0,055 mol), 19,74 g d'une solution d'hexaméthylène diamine (HMD) en solution dans l'eau à 32,25 % en poids (0,055 mol) et 122,38 g d'eau déminéralisée et 2 g d'un agent antimousse. Le copolyamide est fabriqué selon un procédé standard de polymérisation de type polyamide 66 à une température finale de 290 °C, sans finition.

Le polymère obtenu est coulé sous forme de jonc, refroidi et mis sous forme de granulé par coupe des joncs. Les granulés sont lavés dans de l'eau chaude pour extraire le caprolactame et séchés avant analyses.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

GTC = 119,5 meq/kg, GTA = 45,8 meq/kg, Mn = 12100 g/mol.

Le polyamide PA 66/6T/6HIA 58,5/31,5/10 est semi-cristallin et a les caractéristiques thermiques suivantes : Tg= 96,3 °C, Tc= 208,7 °C, Tf= 261,1 °C, ΔHf = 35,6 J/g. Le copolyamide a une Tg supérieure de + 26 °C par rapport à celle du PA 66.

REVENDICATIONS

1. Polyamide modifié par un composé contenant au moins un groupement hydroxyle aromatique chimiquement lié à la chaîne du polymère, le polyamide étant obtenu par polymérisation à partir d'au moins les monomères suivants :

i) A1) un composé hydroxyaromatique difonctionnel, dont les deux fonctions peuvent réagir avec une fonction amine, et

ii) au moins des monomères de polyamide choisi parmi :

- B) un composé diacide carboxylique qui est B1) un diacide aliphatique ou cycloaliphatique, ou arylaliphatique ; et C) une diamine aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique, et
- D) un lactame ou un aminoacide, de préférence aliphatique,

lorsque le monomère B est uniquement du type B1), la proportion molaire de monomère A1) par rapport au monomères A1) et B) est comprise entre 0,1 et 30%, avantageusement comprise entre 0,5 et 25%, de préférence comprise entre 5 et 20%.

2. Polyamide modifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fonctions du composé A1) sont des fonctions acide.

3. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé A1) est un composé de formule (I) suivante :

$$(I) \quad (HO)_x\text{-}Z\text{-}(COOH)_2$$

dans laquelle Z est un radical hydrocarboné aromatique ou arylaliphatique multivalent (au moins trivalent) et x est compris entre 1 et 10.

4. Polyamide modifié selon la revendication 4, caractérisé en ce que Z comporte entre 6 et 18 atomes de carbone

5. Polyamide modifié selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le composé A1) est choisi parmi le 2-hydroxytéréphtalique acide, le 5-

hydroxyisophtalique acide, le 4-hydroxyisophtalique acide et le 2,5-dihydroxytéréphtalique acide.

6. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé B) est de formule (V) suivante :

HOOC-R'-COOH (V)

dans laquelle R' est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, cycloaliphatique, arylaliphatique ou aromatique.

7 Polyamide modifié selon la revendication 17, caractérisé en ce que le radical R' comporte entre 2 et 18 atomes de carbone.

8. Polyamide modifié selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que le composé B) est un diacide aliphatique.

9. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé C) est de formule (VI) suivante :

H_2N-R-NH_2 (VI)

dans laquelle R est un radical hydrocarboné divalent aliphatique, cycloaliphatique, arylaliphatique ou aromatique.

10. Polyamide modifié selon la revendication 20, caractérisé en ce que le radical R comporte entre 2 et 18 atomes de carbone.

11. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le lactame ou aminoacide D) comporte entre 2 et 18 atomes de carbone.

12. Procédé de préparation d'un polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes par polymérisation à l'état fondu des monomères A1) et/ou B) et/ou C) et/ou D) décrits dans l'une des revendications précédentes.

13. Article obtenu par mise en forme à partir du polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 11, de préférence par moulage, moulage par injection, injection/soufflage extrusion/soufflage, extrusion ou filage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G69/26 C08G69/36 C08G69/28

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)
C08G

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)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 862 087 A (HELLER HANSJORG ET AL) 21 January 1975 (1975-01-21) examples 7,8 column 11, line 38 - line 44	1-13
X	US 3 161 608 A (CALDWELL JOHN R ET AL) 15 December 1964 (1964-12-15) example 3 column 2, line 13 - line 18 column 6, line 18 - line 24	1-13
A	JP 2004 035638 A (NIPPON KAYAKU KK) 5 February 2004 (2004-02-05) example 1	1-13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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	Date of mailing of the international search report
3 March 2010	10/03/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Barrère, Matthieu

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062438

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/166796 A1 (IMAIZUMI MASAHIRO [JP] ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 42 page 8, exemple 1 de synthèse	1-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/062438

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3862087 A	21-01-1975	AT 248698 B	10-08-1966
		BE 630550 A	
		CH 426263 A	15-12-1966
		CH 432842 A	31-03-1967
		DE 1495870 A1	31-07-1969
		DK 105002 C	01-08-1966
		DK 103095 C	15-11-1965
		FR 1325405 A	26-04-1963
		GB 981539 A	27-01-1965
		NL 124488 C	
		NL 279773 A	
		SE 312440 B	14-07-1969
US 3161608 A	15-12-1964	NONE	
JP 2004035638 A	05-02-2004	NONE	
US 2003166796 A1	04-09-2003	CN 1439038 A	27-08-2003
		EP 1300444 A1	09-04-2003
		WO 0200791 A1	03-01-2002
		JP 2002080693 A	19-03-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2009/062438

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G69/26 C08G69/36 C08G69/28

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)
C08G

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)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 862 087 A (HELLER HANSJORG ET AL) 21 janvier 1975 (1975-01-21) exemples 7,8 colonne 11, ligne 38 - ligne 44	1-13
X	US 3 161 608 A (CALDWELL JOHN R ET AL) 15 décembre 1964 (1964-12-15) exemple 3 colonne 2, ligne 13 - ligne 18 colonne 6, ligne 18 - ligne 24	1-13
A	JP 2004 035638 A (NIPPON KAYAKU KK) 5 février 2004 (2004-02-05) exemple 1	1-13

-/--

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

[X] 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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 mars 2010	10/03/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Barrère, Matthieu

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

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	US 2003/166796 A1 (IMAIZUMI MASAHIRO [JP] ET AL) 4 septembre 2003 (2003-09-04) page 1, alinéa 1 page 4, alinéa 42 page 8, exemple 1 de synthèse	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2009/062438

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3862087 A	21-01-1975	AT 248698 B	10-08-1966
		BE 630550 A	
		CH 426263 A	15-12-1966
		CH 432842 A	31-03-1967
		DE 1495870 A1	31-07-1969
		DK 105002 C	01-08-1966
		DK 103095 C	15-11-1965
		FR 1325405 A	26-04-1963
		GB 981539 A	27-01-1965
		NL 124488 C	
		NL 279773 A	
		SE 312440 B	14-07-1969
US 3161608 A	15-12-1964	AUCUN	
JP 2004035638 A	05-02-2004	AUCUN	
US 2003166796 A1	04-09-2003	CN 1439038 A	27-08-2003
		EP 1300444 A1	09-04-2003
		WO 0200791 A1	03-01-2002
		JP 2002080693 A	19-03-2002