

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 582 007

(21) N° d'enregistrement national : 86 06950  
(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 08 L 77/00; C 08 K 5/15.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 14 mai 1986.

(71) Demandeur(s) : Société dite : EMS-INVENTA AG. —  
CH.

(30) Priorité : CH, 15 mai 1985, n° 02080/85-8.

(72) Inventeur(s) : Hans Dalla Torre et Manfred Hoppe.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOP<sup>1</sup> « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986.

(73) Titulaire(s) :

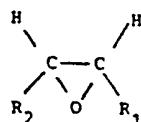
(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(74) Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et  
Petit.

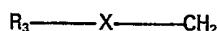
(54) Matières à mouler de polyamide thermoplastique présentant une fixation d'eau réduite.

(57) On obtient des matières à mouler de polyamide thermo-  
plastique présentant une fixation d'eau réduite en ajoutant de  
0,3 à 15 % en poids par rapport au polyamide, d'un composé  
époxyde contenant au moins un groupe oxirané répondant à la  
formule générale I :

Des composés époxydes particulièrement préférés sont les  
glycides. Les matières à mouler conformes à l'invention sont  
particulièrement appropriées pour l'emploi dans la construction  
d'automobiles, d'instruments, d'appareils ou de machines.



dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun un atome d'hydro-  
gène ou un groupe alkyle, aralkyle ou aryle, R<sub>2</sub> pouvant en  
outre représenter un groupe ayant la formule générale II :



dans laquelle X désigne l'oxygène, le soufre ou l'azote et R<sub>3</sub>  
peut être un radical substitué ou non substitué, aromatique,  
cycloaliphatique, araliphatique ou aliphatique, qui peut encore  
contenir d'autres groupes oxiranés, et qui peut être interrompu  
par d'autres groupements.

FR 2 582 007 - A1

MATIERES A MOULER DE POLYAMIDE THERMOPLASTIQUE PRESENTANT  
UNE FIXATION D'EAU REDUITE

L'invention concerne des matières à mouler de polyamide thermoplastique qui présentent, grâce à 5 l'addition de composés époxydes contenant au moins un groupe oxirane, une fixation d'eau réduite.

Les propriétés des polyamides reposent entre autres sur la polarité des groupes amides d'acide carboxylique ou sur la formation de liaisons hydrogène entre ces groupes. 10 Mais la polarité est également cause de ce que les polyamides possèdent la propriété de fixer de l'eau. La fixation d'eau est en relation directe avec le nombre de groupes amides d'acide carboxylique dans la molécule de polymère. Elle n'intervient pas seulement lors du stockage 15 dans l'eau d'éprouvettes de polyamide, mais également lorsque celles-ci sont soumises à l'air humide, par exemple à une atmosphère normalisée, c'est-à-dire lorsqu'elles sont conditionnées.

Les propriétés importantes des polyamides du point 20 de vue de la technique d'application (désignés ci-après par PA), en particulier de polyamides à chaîne courte tels que le PA 6 et le PA 6.6, dépendent très fortement de la fixation d'eau, comme c'est le cas par exemple pour la résilience, l'allongement à la rupture et la flexibilité.

25 Par conséquent, si des pièces de PA 6 moulées par injection sont soumises au conditionnement, leur résistance au choc sur barreau entaillé, par exemple, augmente, mais en même temps leur rigidité et leur stabilité dimensionnelle diminuent par comparaison aux 30 pièces fraîchement moulées par injection.

Par la fixation d'eau, certaines propriétés des PA peuvent donc être améliorées, d'autres au contraire influencées dans un sens défavorable.

35 L'obtention ou l'amélioration de la rigidité et de la stabilité dimensionnelle de pièces moulées de polyamide

n'est cependant pas une condition indispensable lorsqu'elles doivent avoir une action portante, ou de contribution à la résistance, comme cela est le cas, par exemple, dans l'utilisation dans la construction

5 d'automobiles, d'instruments, d'appareils ou de machines.

On connaît en outre des procédés pour améliorer certaines propriétés des polyamides, par exemple pour augmenter la rigidité et la stabilité dimensionnelle, par des additifs appropriés. Ceci peut s'effectuer par

10 incorporation de matériaux de renforcement telles que des fibres ou des matériaux minéraux. Cependant, le poids des pièces moulées et également leur fragilité sont le plus souvent augmentés par ce moyen.

Pour améliorer la résilience à l'état fraîchement moulé par injection, donc sec, on peut également incorporer des polymères étrangers tels que des polyoléfines, par exemple du polyéthylène, du

polypropylène ou ses copolymères, mais également des polymères portant des chaînes latérales tels que le poly(acétate de vinyle), ou encore des élastomères à base de caoutchoucs comme le butadiène/acrylonitrile, ou des polymères modifiés, par exemple greffés.

Par de telles mesures, on peut effectivement améliorer les propriétés se rapportant à la résilience,

25 mais l'action de fixation d'eau des groupes amides d'acide carboxylique, avec son effet d'abaissement de la rigidité, subsiste fondamentalement. En augmentant le nombre de

maillons entre les groupes amides d'acide carboxylique des molécules de polyamide, on obtient également de meilleures

30 valeurs de résilience, par exemple par polycondensation de diamines à longue chaîne avec des acides dicarboxyliques également à longue chaîne ou de lactames ayant de nombreux maillons. Il faut, cependant, s'accommoder dans ce cas

d'une diminution de la stabilité dimensionnelle à chaud et d'une diminution de la rigidité, de sorte qu'ici encore,

35

la possibilité d'utiliser ces types de PA est limitée.

5 Les possibilités d'utilisation des polyamides pourraient également être augmentées de manière importante si l'on parvenait à produire des pièces moulées qui soient, d'une part résistantes aux chocs, mais également suffisamment rigides, stables dimensionnellement et conservant leur forme à chaud.

10 Dans le DE-OS-3 248 329, il est préconisé d'obtenir la réduction de la fixation d'eau et l'augmentation de la stabilité dimensionnelle de polyamides en y incorporant des phénols spéciaux ou à longues chaînes, qui peuvent être substitués au maximum sur une position ortho. On préfère particulièrement le dodécyphénol, le 2-hydroxybiphényle, le nonylphénol et le 2-phényl-2-(4-hydroxyphényl)-propane.

15 De tels additifs pour abaisser la fixation d'eau sont, il est vrai, efficaces, mais cette façon de procéder comporte certains inconvénients qui mettent en question l'efficacité de cette mesure.

20 Ainsi, l'incorporation de phénols par extrusion n'est pas sans poser de problème, en ce sens qu'elle peut s'accompagner de fumées et d'odeurs incommodantes. En outre, les pièces de PA modifiées par les phénols prennent une coloration orangée à rougeâtre, qui est indésirable 25 dans de nombreuses applications. Enfin, les additifs phénoliques ne sont pas stables à l'extraction dans les polyamides, c'est-à-dire qu'ils peuvent être éliminés relativement aisément avec des solvants appropriés tels que l'eau, le méthanol, etc., en particulier à chaud et 30 dans des pièces minces. La réduction de la fixation d'eau se trouve ainsi perdue.

35 On a trouvé à présent que, par incorporation de certains composés époxydes dans le polyamide, on obtenait également un fort caractère hydrophobe sans qu'apparaissent, dans ce cas, les inconvénients ci-dessus.

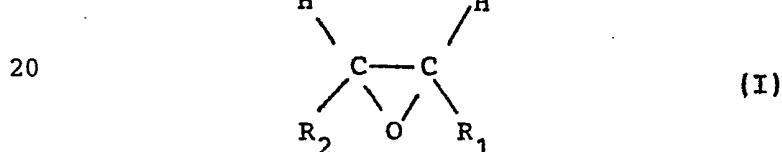
L'utilisation connue jusqu'à maintenant d'époxydes

5 dans les polyamides se limite essentiellement à des composés époxydes polyfonctionnels destinés à une réaction de réticulation avec le polyamide. Le but de l'addition de tels produits est l'élévation de la résilience des

10 polyamides ou la formulation de systèmes de colle ayant une excellente résistance à chaud. La possibilité de conférer un caractère hydrophobe (diminution de la fixation d'eau) aux polyamides par incorporation de composés époxydes n'était pas reconnue ni utilisée jusqu'à présent.

15 La présente invention a pour objet l'utilisation de composés époxydes à raison de 0,3-15 %, de préférence de 0,5-12 %, dans des polyamides façonnables thermoplastiquement, en vue de provoquer une réduction de la fixation d'eau par ceux-ci.

Ces composés époxydes sont des composés ayant au moins un groupe oxirane répondant à la formule I,



25 dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, aralkyle, ou aryle, R<sub>2</sub> pouvant en outre représenter un groupe ayant la formule générale II

30

$$R_3 - X - CH_2$$

35 dans laquelle X désigne l'oxygène, le soufre ou l'azote et R<sub>3</sub> peut être un radical substitué ou non substitué, aromatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aliphatique, qui peut encore contenir d'autres groupes oxirane et peut être interrompu par d'autres groupements. Des composés époxydes particulièrement préférés sont les glycides. Le groupement oxirane ou le groupement glycidé

peuvent être présents plusieurs fois dans l'additif conforme à l'invention.

Comme exemples de ces composés époxydes, on citera les monoglycides, diglycides ou polyglycides suivants : le n-butylglycide, le 2-éthyl-hexyl-glycide, des glycides d'alcool aliphatiques à longues chaînes, l'éthylèneglycoldiglycide, le butoxy-diéthylèneglycide, le néopentylglycoldiglycide, le butanedioldiglycide, l'hexanedioldiglycide, le phénylglycide, le crésylglycide, le p-tert-butylphénylglycide, le phénylphénolglycide, le dihydroxydiphénylpropanediglycide, le résorcinoldiglycide et le pyrocatécholdiglycide, l'isocyanurate de triglycidile, le nonylphénylglycide, ainsi que d'autres glycides ou mélanges de ceux-ci.

Comme polyamides, on peut envisager tous les polyamides cristallins, partiellement cristallins ou amorphes connus ayant au moins quatre maillons par motif, donc des polyamides qui peuvent être préparés à partir de lactames ou de diamines et d'acides dicarboxyliques, tels que les PA 4 à PA 12, en outre les PA 4.6, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.12, 8.8, 12.12, ou des polyamides obtenus par polycondensation à partir d'acides dicarboxyliques et de diamines aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques, par exemple à partir de l'acide isophthalique, de l'acide téréphthalique, de l'acide t-butylisophthalique, de l'acide décanedicarboxylique, etc. et de l'hexaméthylènediamine, de l'isophoronediamine, du TCD, du MNB, du dicycanène et analogue.

Comme polyamides de ce type, on citera également des alliages et mélanges de polyamides, qui contiennent une proportion prédominante de polyamides et une partie résiduelle constituée d'autres composés polymères et/ou de charges, d'agents de renforcement, de pigments et/ou d'additifs quelle qu'en soit la nature.

En outre, les polyamides conformes à l'invention

peuvent contenir des additifs tels que des stabilisants, des accélérateurs de cristallisation, des auxiliaires de démoulage, etc.

Les polyamides conformes à l'invention peuvent être 5 préparés en mélangeant le polyamide non traité avec l'agent modificateur au-dessus de la température de fusion du polymère, ce qui s'effectue habituellement par extrusion dans une machine à vis ou dans un mélangeur.

Les matières à mouler de polyamides conformes à 10 l'invention se caractérisent, à l'état conditionné, par comparaison aux matières moulées qui ne sont pas modifiées de la même manière, par un profil de propriété par ailleurs équivalent, par une plus faible fixation d'eau et par suite, par une rigidité plus élevée et une plus grande 15 stabilité dimensionnelle, grâce à quoi elles sont particulièrement appropriées, à l'état renforcé ou non renforcé, par exemple pour la construction de carrosseries, etc.

Un autre domaine d'utilisation en extrusion est 20 celui des gaines de câbles. Comme exemple, on citera des gaines pour câbles optiques.

#### Exemple 1

On mélange intimement un granulé de polyamide 6 ayant une viscosité relative, mesurée en solution à 0,5 % 25 en poids dans du m-crésol à 25°C, dans un tambour de mélange, avec 4 % en poids d'(alkyl en C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>)glycide, et on l'extrude dans une extrudeuse double-vis.

On tire à travers un bain d'eau l'extrudat fondu homogène sous forme d'un boudin et on le broie dans une 30 granulatrice. On sèche alors le granulé jusqu'à une teneur en eau résiduelle inférieure ou égale à 0,05 % en poids. La viscosité du polyamide n'a subi aucune modification notable par ce traitement.

On moule le polyamide par injection en éprouvettes 35 qui sont stockées plusieurs semaines dans de l'eau à 50°C

pour déterminer la fixation d'eau, et on contrôle leur fixation d'eau par pesée. La fixation d'eau réduite des éprouvettes de polyamide conforme à l'invention par comparaison avec des éprouvettes de polyamide non modifié 5 est contrôlée par les méthodes K.F.\* et C.W.H.\*\* (K.F.\* = dosage Karl Fischer, C.W.H.\*\* = Chemische Werke Hüls, Coulometrische Bestimmung, "Kunststoffe", 1970, 9, p. 668-674).

10 Pour une meilleure caractérisation de la rigidité, on a indiqué également dans divers exemples le module de flexion E à l'état conditionné selon DIN 53.452.

Exemples 2-5 (Tableau 1)

15 De la même manière que dans l'exemple 1, on incorpore d'autres glycides dans du polyamide 6 et on constate également, après stockage dans l'eau à 50°C des éprouvettes correspondantes, une forte réduction de la fixation d'eau. Les glycides utilisés et les résultats de la modification sur la fixation d'eau figurent également dans le tableau 1, de même que les propriétés du PA non modifié.

20 Exemples 6 et 7 (Tableau 1)

25 D'une manière analogue aux exemples conformes à l'invention du tableau 1, on a indiqué à titre de comparaison deux exemples 6 et 7, dans lesquels on a incorporé au polyamide, à la place de composés époxydes, des phénols conformément au DE-OS-3.248.329.

30 Les éprouvettes sont colorées en orangé et en rougeâtre, et elles se révèlent, par traitement à l'eau chaude à 50°C, être instables à l'extraction ; par un essai d'extraction, on a pu mettre en évidence les phénols, en plus des oligomères extraits, par le spectre infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse.

35 Exemples 8 à 11 (Tableau 2)

D'une manière analogue à l'exemple 1, on modifie également des copolyamides amorphes constitués de lauryllactame, d'acide isophthalique et de Laromin (désigné

ci-après sous le nom de CoPA), avec des composés époxydes. L'exemple 10 concerne un CoPA amorphe sans additif ; des phénols conformes au DE-OS-3.248.329 sont incorporés dans les exemples 11 et 12. L'abaissement de la fixation d'eau 5 se révèle moins élevé dans le cas des copolyamides amorphes, mais il est nettement notable dans le cas des éprouvettes conformes à l'invention des exemples 8 et 9.

10

15

20

25

30

35

Tableau 1

Exemples	Type de poly-amide	Quantité de PA en % en poids	Visco-sité * en rel	Additif	Quantité % en poids	Fixation d'eau **	Coloration/extractibilité	Module E en flexion, cond., N/mm <sup>2</sup>
1	PA 6	96	2,8	(alkyle en C <sub>13</sub> à C <sub>15</sub> )-glycidé	4	7,18	Blanchâtre/faible	830
2	PA 6	95	2,8	E.-t.-butylphényl-glycidé	5	6,38	Blanchâtre/faible	835
3	PA 6	96	2,8	Phénylglycidé	4	7,42	Blanchâtre/faible	-
4	PA 6	96	2,8	o.-crésylglycidé	4	7,45	Grisâtre/faible	-
Exemple de référence 5	PA 6	100	2,8	-	-	9,56	Blanc/faible	780
6	PA 6	96	2,8	o.-p.Nonylphénol	4	7,78	Orangé/forte	612
7	PA 6	94	2,8	o-phénylphénol	6	6,98	Rougeâtre/mi-forte	681

\* m-crésol à 0,5 %

\*\* Fixation d'eau = % en poids après stockage dans l'eau à 50°C.

Tableau 2

Exemples	Type de polyamide	Quantité de PA en % en poids	Visco-sité * en rel	Additif	Quantité % en poids	Fixation d'eau **	Coloration/extractibilité
8	CoPA amorphe	96	1,5	o.-crésylglycidé	4	3,18	transparent/ jaune clair
9	CoPA amorphe	95	1,5	p.-t.-butylphényl-glycidé	5	3,14	Transparent, Incolore/ faible
10	CoPA amorphe	100	1,5	-	-	3,88	Transparent, Incolore/ faible
11	CoPA amorphe	95	1,5	o-phénylphénol	5	3,46	Transparent, Rougeâtre/ moyenne
12	CoPA amorphe	96	1,5	t-butylphénol	4	3,30	Transparent, Rouge-brunâtre/ moyenne

Le module E de flexion n'a pas été déterminé.

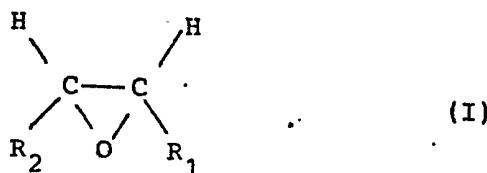
\* m-crésol à 0,5 %

\*\* Fixation d'eau = % en poids après stockage dans l'eau à 50°C.

REVENDICATIONS

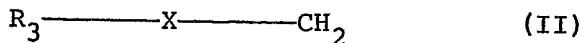
1. Matières à mouler de polyamide thermoplastique ayant une fixation d'eau réduite, caractérisées par le fait qu'elles contiennent 0,3 à 15 % en poids, par rapport au polyamide, 5 d' un composé époxyde contenant au moins un groupe oxirane répondant à la formule générale I

10



- 15 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome d'hydro-  
gène ou un groupe alkyle, aralkyle ou aryle,  $R_2$  pouvant en outre représenter un groupe ayant la formule générale II

20



dans laquelle X désigne l'oxygène, le soufre ou l'azote et  $R_3$  peut être un radical substitué ou non substitué, aromati-  
que, cycloaliphatique, araliphatique ou aliphatique, qui peut encore contenir d'autres groupes oxiranes, et qui peut être interrompu par d'autres groupements.

25

2. Matières à mouler de polyamide thermoplastique selon la revendication 1, caractérisées par le fait qu'elles contiennent de 0,5 à 12 % en poids, par rapport au polyamide, d'un composé époxyde.

3. Matières à mouler de polyamide thermoplastique selon la revendication 1, caractérisées par le fait qu'elles contiennent des glycides.

30

4. Matières à mouler de polyamide thermoplastique selon la revendication 3, caractérisées par le fait qu'elles contiennent des monoglycides.

35

5. Matières à mouler de polyamide thermoplastique selon la revendication 4, caractérisées par le fait qu'elles contiennent des monoglycides aromatiques substitués.

6. Utilisation des matières à mouler de polyamide thermoplastique selon la revendication 1, pour la fabrication de corps moulés par un procédé d'extrusion ou d'injection.