



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/09/29
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/04/02
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/03/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2008/063002
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/040436
(30) Priorité/Priority: 2007/09/28 (FR0706820)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 69/26* (2006.01),
C08G 69/28 (2006.01), *C08G 83/00* (2006.01),
C08J 5/08 (2006.01), *C08K 7/14* (2006.01),
C08L 101/02 (2006.01), *C08L 77/06* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA OPERATIONS, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
TROUILLET-FONTI, LISE, FR;
AMICI, MARCO, IT;
THIERRY, JEAN-FRANCOIS, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : POLYAMIDE DE HAUTE FLUIDITE
(54) Title: HIGH FLUIDITY POLYAMIDE

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un polyamide et un procédé de fabrication de celui-ci et des compositions le contenant. Elle concerne plus particulièrement un polyamide obtenu par polymérisation de monomères diacides et diamines en présence de composés multifonctionnels et éventuellement monofonctionnels. Ce polyamide est notamment utile pour la fabrication de compositions destinées, par exemple, à être moulées.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
2 avril 2009 (02.04.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/040436 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 69/26 (2006.01) *C08L 101/02* (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01) *C08J 5/08* (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

Marco [IT/IT]; Strada Perugia-S. Marco, 93, I-06131
 Perugia (IT). **THIERRY, Jean-François** [FR/FR]; 3 rue
 des Cerisiers, F-69340 Francheville (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2008/063002

(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).

(22) Date de dépôt international :

29 septembre 2008 (29.09.2008)

(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,
 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, 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.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0706820 28 septembre 2007 (28.09.2007) FR

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

(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, MT, NL,
 NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
 CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant et

(72) Inventeur : **TROUILLET-FONTI, Lise** [FR/FR]; 4 lo-
 tissement Verte Campagne, rue de la Forge, F-38200 Vil-
 lette-de-Vienne (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **AMICI,**

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: HIGH FLUIDITY POLYAMIDE

(54) Titre : POLYAMIDE DE HAUTE FLUIDITE

(57) Abstract: The invention relates to a polyamide, to a method for making the same and to compositions containing the same. The invention more particularly relates to a polyamide obtained by the polymerisation of diacid and diamine monomers in the presence of multifunctional and optionally monofunctional compounds. The polyamide is particularly useful for making compositions to be moulded, for example.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un polyamide et un procédé de fabrication de celui-ci et des compositions le contenant. Elle concerne plus particulièrement un polyamide obtenu par polymérisation de monomères diacides et diamines en présence de composés multifonctionnels et éventuellement monofonctionnels. Ce polyamide est notamment utile pour la fabrication de compositions destinées, par exemple, à être moulées.



 WO 2009/040436 A1

POLYAMIDE DE HAUTE FLUIDITÉ

5 La présente invention concerne un polyamide et un procédé de fabrication de celui-ci et des compositions le contenant. Elle concerne plus particulièrement un polyamide obtenu par polymérisation de monomères diacides et diamines en présence de composés multifonctionnels et éventuellement monofonctionnels. Ce polyamide est notamment utile pour la fabrication de compositions
10 destinées, par exemple, à être moulées.

Les compositions thermoplastiques à base de polyamide sont des matières premières susceptibles d'être transformées par moulage, notamment par moulage par injection pour fabriquer des pièces plastiques.

15

Il existe au moins trois propriétés majeures que l'on souhaite obtenir pour ces compositions à base de polyamide, notamment lorsqu'on les utilise dans ces procédés de transformation.

20 La première de ces propriétés réside dans le fait que ces compositions thermoplastiques mises en œuvre doivent être caractérisées, à l'état fondu, par une fluidité ou un comportement rhéologique compatible avec certain procédés de mise en forme, tel que le moulage par injection. En effet, ces compositions thermoplastiques doivent être suffisamment fluides lorsqu'elles sont en fusion,
25 pour pouvoir être acheminées et manipulées aisément et rapidement dans certains dispositifs de mise en forme, tels que par exemple le moulage par injection.

On cherche également à augmenter les propriétés mécaniques de ces
30 compositions. Ces propriétés mécaniques sont notamment la résistance aux chocs, le module en flexion ou en traction, la contrainte à la rupture en flexion ou en traction, entre autres. On utilise généralement à cet effet des charges de renfort, telles que des fibres de verre.

Enfin, dans le cas des pièces moulées à partir de ces compositions thermoplastiques, on recherche un aspect de surface net et uniforme. Cette contrainte devient un problème difficile à résoudre particulièrement lorsqu'on utilise une composition thermoplastique fortement chargée en fibres de verre, ces fibres de verre altérant négativement l'aspect de surface des pièces moulées. Pour obtenir un aspect de surface acceptable, il est connu d'utiliser des compositions thermoplastiques présentant une haute fluidité. Toutefois, il résulte de cette augmentation de fluidité une diminution des propriétés mécaniques des articles obtenus.

Il en résulte ainsi qu'il est difficile d'obtenir pour une même composition thermoplastique à base de polyamide ces différentes propriétés.

La demanderesse a mis au point un polyamide modifié par des composés multifonctionnels et éventuellement difonctionnels et/ou monofonctionnels présentant une fluidité augmentée et des propriétés mécaniques équivalentes ou supérieures, par rapport aux polyamides classiques linéaires, et permettant la réalisation d'articles ayant un excellent aspect de surface, notamment lorsque ceux-ci comprennent un fort taux de charges.

Un tel polyamide est obtenu par polymérisation de monomères diacides carboxyliques et diamines, d'un composé multifonctionnel présentant au moins 3 fonctions acides ou amines susceptibles de former une liaison amide avec les fonctions desdits monomères diacides carboxyliques et diamines, et éventuellement de composés difonctionnels et/ou monofonctionnels présentant des fonctions acides ou amines, susceptibles de former une fonction amide avec les fonctions desdits monomères diacides carboxyliques et diamines. Le procédé de polymérisation est classique et correspond à celui habituellement utilisé pour la polymérisation de polyamide à base de monomères diacides et diamines, tel que le polyamide 66.

La présente invention a ainsi pour premier objet un polyamide obtenu par polymérisation en présence d'au moins :

- des monomères diacides carboxyliques de type AA et des monomères diamines de type BB, ou leurs sels ;
- un composé multifonctionnel (i) comprenant soit au moins 3 fonctions A, soit au moins 3 fonctions B ;
- 5 - éventuellement un composé monofonctionnel (ii) comprenant soit une fonction A soit une fonction B ;

les fonctions A et B étant des fonctions susceptibles de réagir entre elles pour former une liaison amide ;

10

ledit polyamide comprenant :

- de 0,02 à 0,6 % en moles, par rapport au nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide, d'un motif correspondant au composé multifonctionnel (i) ;
- 15 - éventuellement de 0 à 2 % en moles, par rapport au nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide, d'un motif correspondant au composé monofonctionnel (ii) ;

le polyamide obtenu présentant une différence en valeur absolue ΔGT entre ses groupements terminaux supérieure ou égale à la valeur Q (ΔGT limite) ; cette valeur Q étant définie par :

$Q = \alpha \cdot [(\beta - T_{ii})^2 - \gamma]^{0,5}$, si la quantité entre crochets $(\beta - T_{ii})^2 - \gamma$ est positive ; ou
 $Q = 0$, si la quantité entre crochets $(\beta - T_{ii})^2 - \gamma$ est négative ou nulle ;

25 avec :

- $\alpha = 72$
- $\beta = 0,625 \cdot (f-2)^3 \cdot T_i^2 + (f-2) \cdot T_i + 2$
- $\gamma = 2,6$
- T_i correspond au pourcentage molaire de composé multifonctionnel (i)
- 30 - T_{ii} correspond au pourcentage molaire de composé monofonctionnel (ii)
- f correspond à la fonctionnalité du composé multifonctionnel (i) et donc correspond au nombre de fonctions A ou B portées par le composé multifonctionnel (i) ; et

- les quantités ΔGT et Q étant exprimées en meq/kg.

Il est bien entendu que la différence entre les groupements terminaux ΔGT est à prendre dans sa valeur absolue, c'est-à-dire toujours positive.

5

Les fonctions A et B sont des fonctions susceptibles de réagir entre elles pour former une liaison amide. La fonction A peut être une fonction acide carboxylique ou un de ses sels ou encore une fonction précurseur de fonction A capable de générer une fonction A dans le milieu de polymérisation. On peut
 10 citer notamment les fonctions nitriles, amides primaires, anhydrides, ou esters. La fonction B peut être une fonction amine primaire ou secondaire ou un de ses sels ou encore une fonction précurseur de fonction B capable de générer une fonction B dans le milieu de polymérisation. On peut notamment citer les fonctions isocyanates ou carbamates.

15

Par exemple, dans les cas particuliers où le composé multifonctionnel (i) est trifonctionnel ($f = 3$) ou respectivement tétrafonctionnel ($f = 4$), on a :

$$\begin{aligned} \beta &= 0,625.T_i^2 + T_i + 2 && \text{pour } f = 3 \\ \text{et } \beta &= 5.T_i^2 + 2.T_i + 2 && \text{pour } f = 4, \text{ respectivement.} \end{aligned}$$

20

De manière préférentielle, les valeurs pour β peuvent être :

- $\alpha = 85$,
- $\beta = 0,46.(f-2)^3.T_i^2 + 1,15.(f-2).T_i + 2,1$, et
- $\gamma = 2,14$.

25

De manière préférentielle pour les composés multifonctionnels trifonctionnels ($f = 3$) ou tétrafonctionnels ($f = 4$), on peut avoir :

$$\begin{aligned} \beta &= 0,46.T_i^2 + 1,15.T_i + 2,1 && \text{pour } f = 3 \\ \text{et } \beta &= 3,68.T_i^2 + 2,3.T_i + 2,1 && \text{pour } f = 4, \text{ respectivement.} \end{aligned}$$

30

Il apparaît ainsi que selon l'invention le polyamide modifié obtenu présente une valeur de ΔGT qui doit être supérieure ou égale en valeur absolue à la valeur Q tenant compte de la teneur en composé multifonctionnel (i) et éventuellement

de la teneur en composé monofonctionnel (ii). Pour obtenir un ΔGT supérieur ou égale à ladite valeur Q, un homme du métier est parfaitement à même d'ajouter à la polymérisation des composés, notamment des monomères diacide carboxylique ou diamine, au besoin. Bien sûr, selon les procédés de polymérisation mis en œuvre et la perte de monomères volatils qui en résulte, un homme du métier connaissant son installation sera à même de faire les rectifications nécessaires au niveau des proportions en monomères et composés (i) et (ii) introduits pour obtenir le ΔGT souhaité.

10 La différence entre les groupements terminaux ΔGT peut notamment se calculer en ajoutant le ΔGT induit par l'ajout des composés (i) et (ii), le ΔGT induit par l'ajout d'excès de monomères de type diacide ou diamine, et le ΔGT calculé ou mesuré par la perte des composés volatils dans le procédé de polymérisation.

15 On peut parfaitement ajouter par exemple en polymérisation une quantité équimolaire de diacide carboxylique et de diamine, et une certaine proportion de diacide carboxylique ou de diamine, de nature similaire ou différente.

Par nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide, on entend le
20 nombre de moles total des motifs monomères et des motifs correspondants aux autres constituants dudit polyamide, c'est-à-dire le nombre de moles de motifs diacides carboxyliques ajouté au nombre de moles de motifs diamines, le nombre de moles de composés (i) et éventuellement nombre de moles de composés (ii), auquel s'ajoute éventuellement le nombre de moles
25 d'aminoacides ou lactames. Le pourcentage molaire d'un composé correspond au nombre de moles de ce composé par rapport au nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide.

Les composés multifonctionnels (i) et monofonctionnels (ii) peuvent ainsi porter
30 des fonctions, A ou B, de même nature ; soit de type acide carboxylique ou précurseur de fonction acide carboxylique soit de type amine ou précurseur de fonction amine ; ou alors des fonctions A et B de nature différente.

Préférentiellement, lorsque le composé multifonctionnel (i) porte des fonctions de type A, le composé monofonctionnel (ii) porte alors une fonction de type B ; de même lorsque le composé multifonctionnel (i) porte des fonctions de type B, le composé monofonctionnel (ii) porte alors une fonction de type A.

5

Préférentiellement, le polyamide selon l'invention est obtenu par polymérisation des monomères diacides carboxyliques et diamines, ou leurs sels, un seul type de composé multifonctionnel (i) et un seul type de composé monofonctionnel (ii).

10

Mais il est également possible que l'on procède à la polymérisation d'un mélange de différents composés multifonctionnels (i), portant notamment soit des fonctions A soit des fonctions B ; comme par exemple un mélange de 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone et d'acide trimésique.

15

Dans ce cas, on préfère modifier la quantité β de l'expression Q de la façon suivante :

$$\beta = 2 + \sum_k [0,625 (f_k - 2)^3 T_{ik}^2 + (f_k - 2) T_{ik}]$$

20

où k représente l'indice de chaque composé multifonctionnel mis en œuvre, le composé k ayant la fonctionnalité f_k et étant ajouté avec un pourcentage molaire T_{ik} .

25

D'une manière préférentielle, la quantité β de l'expression Q est égale à :

$$\beta = 2,1 + \sum_k [0,46.(f_k - 2)^3 T_{ik}^2 + 1,15.(f_k - 2) T_{ik}]$$

Les monomères diacides carboxyliques et diamines sont notamment ceux classiquement utilisés pour la fabrication :

- des polyamides aliphatiques, de type PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6,
- 5 - des polyamides semi-aromatiques, comme le polyadipate de m-xylylènediamine (MXD6), les polytéréphtalamides, tel que les polyamides 6.T et 6.6.6T, les polyisophtalamides, tel que les polyamides 6.I et 6.6.6I,
- les polyaramides,
- ou leurs copolymères.

10

Ces monomères diacides carboxyliques et/ou diamines peuvent être aliphatiques, notamment à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, ou aromatiques.

- 15 Comme monomère diacide carboxylique, on peut notamment citer les diacides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tels que l'acide adipique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide décanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

- 20 Comme monomère diamine, on peut notamment citer les diamines aliphatiques, éventuellement cycloaliphatiques, ou aromatiques ayant de 4 à 12 atomes de carbone, telles que l'hexaméthylènediamine, la butanediamine, la m-xylylène diamine, l'isophoronediamine, la 3,3',5-triméthyl hexaméthylènediamine, et la méthylpentaméthylènediamine.

25

Les monomères peuvent être éventuellement combinés sous forme de sels des monomères diacides carboxyliques et diamines.

- 30 On préfère notamment utiliser selon la présente invention les monomères constitutifs du polyamide 66, qui sont l'acide adipique, l'hexaméthylènediamine, ou leur sel, tel que l'adipate d'hexaméthylènediammonium également appelé sel Nylon ou sel N.

Le polyamide modifié selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs diacides carboxyliques et une ou plusieurs diamines, de types différents.

On peut également ajouter aux monomères diacides carboxyliques et diamines, des aminoacides ou leurs lactames, tel que le caprolactame par exemple. On peut notamment ajouter au milieu réactionnel de 1 à 15% en moles d'aminoacides ou lactames par rapport au nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide, préférentiellement de 2 à 10% en moles.

10 Le composé multifonctionnel (i) selon l'invention comprend au moins 3, préférentiellement entre 3 et 8, plus préférentiellement 3 ou 4, fonctions A ou B.

Le composé multifonctionnel (i) est généralement un composé hydrocarboné comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique et/ou
15 aromatique et pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes. Les hétéroatomes peuvent être O, S, N ou P.

Le composé multifonctionnel (i) peut notamment comprendre un cyclohexyle, un cyclohexanoyl, un benzyle, un naphthyle, un anthracényle, un biphenyle, un
20 triphényle, une pyridine, une bipyridine, un pyrrole, un indole, un furane, un thiophène, une purine, une quinoléine, un phénanthrène, une porphyrine, une phtalocyanine, une naphthalocyanine, une 1,3,5-triazine, une 1,4-diazine, une 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, une pipérazine, et/ou un tétrathiafulvalène.

25 A titre d'exemple de composés multifonctionnels (i) portant des fonctions acides carboxyliques, on peut notamment citer la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide
30 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique,

l'acide trimésique, l'acide 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique, et l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

5 A titre d'exemple de composé multifonctionnels (i) portant des fonctions précurseurs de fonction A de type acide carboxylique, on peut notamment citer les nitriles, amides primaires, anhydrides, ou esters des composés polyacides cités précédemment.

10 A titre d'exemple de composés multifonctionnels (i) portant des fonctions amines, on peut notamment citer les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, la bishexaméthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminométhyle-1,8-octanediamine, la mélamine, et les polyalkylèneamines, tels
15 que par exemple les Jeffamines T® de la société Huntsman, notamment la Jeffamine T403® (polyoxypropylènetriamine).

A titre d'exemple de composé multifonctionnels (i) portant des fonctions précurseurs de fonction B de type amine, on peut notamment citer les
20 isocyanates ou carbamates des composés polyamines cités précédemment.

Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans les brevets US5346984, US5959069, WO9635739 et EP672703.

25

Le composé monofonctionnel (ii) est préférentiellement un composé hydrocarboné comprenant entre 2 et 30 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique et pouvant comprendre des hétéroatomes tels que O, S, N ou P.

30

Le composé monofonctionnel (ii) est préférentiellement choisi dans le groupe comprenant : la n-hexadécylamine, la n-octadécylamine et la n-dodécylamine,

l'acide acétique, l'acide laurique, la benzylamine, l'acide benzoïque, l'acide propionique et la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

5 A titre d'exemple de composé monofonctionnels (ii) portant des fonctions précurseurs de fonctions de type acide carboxylique, on peut notamment citer l'anhydride acétique, le benzoate d'éthyle ou de méthyle et l'hexanenitrile.

10 A titre d'exemple de composé monofonctionnels (ii) portant des fonctions précurseurs de fonctions de type amine, on peut notamment citer l'octylisocyanate et son carbamate de méthyle.

La polymérisation du procédé de l'invention est notamment réalisée selon les conditions opératoires classiques de polymérisation des diacides carboxyliques et diamines, quand celle-ci est réalisée en absence des composés
15 multifonctionnels et monofonctionnels.

Un tel procédé de polymérisation peut comprendre brièvement :

- un chauffage sous agitation et sous pression du mélange des monomères et composés multifonctionnels (i) et monofonctionnels (ii),
- 20 - un maintien du mélange sous pression et température pendant une durée déterminée, avec élimination de vapeur d'eau par un dispositif approprié, puis décompression et maintien pendant une durée déterminée à une température supérieure au point de fusion du mélange, notamment sous pression autogène de vapeur d'eau, sous azote ou sous vide, pour ainsi continuer la polymérisation
25 par élimination de l'eau formée.

Les composés multifonctionnels (i) et éventuellement monofonctionnels (ii) sont préférentiellement ajoutés au début de la polymérisation. Dans ce cas on procède à la polymérisation d'un mélange des monomères diacides
30 carboxyliques et diamines et des composés multifonctionnels (i) et monofonctionnels (ii).

On peut parfaitement ajouter en début, en cours ou en fin de polymérisation des additifs usuels, tels que par exemple des catalyseurs, comme notamment des catalyseurs phosphorés, des agents anti-mousse, des agents stabilisants à la lumière ou la chaleur.

5

En sortie de polymérisation, le polymère peut être refroidi avantageusement par de l'eau, et extrudé, puis coupé pour produire des granulés.

10

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut parfaitement être réalisé en continu ou en discontinu.

15

Le pourcentage molaire T_i de composés multifonctionnels (i) peut être choisi de manière à ce que la valeur de β définie précédemment soit inférieure ou égale à 3,6, préférentiellement inférieure ou égale à 3, notamment inférieure ou égale à 2,8.

20

Selon l'invention, le polyamide modifié présente préférentiellement un indice de viscosité en solution compris entre 80 et 120, selon la norme ISO 307 (avec 0,5 % de polymère en solution dans de l'acide formique à 90 %, à une température de 25°C), notamment entre 85 et 115, plus préférentiellement entre 85 et 105.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant au moins le polyamide tel que défini précédemment.

25

Préférentiellement, le polyamide de l'invention est utilisé en tant que matrice dans cette composition, notamment pour l'obtention d'articles moulés.

30

Pour améliorer les propriétés mécaniques de cette composition, il peut être avantageux de lui adjoindre au moins une charge de renfort et/ou de remplissage préférentiellement choisie dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que les fibres de verre, les charges minérales telles que les argiles, le kaolin, ou des nanoparticules renforçantes ou en matière thermodurcissable, et les charges en poudre telles que le talc. Le taux d'incorporation

en charge de renfort et/ou de remplissage est conforme aux standards dans le domaine des matériaux composites. Il peut s'agir par exemple d'un taux de charge de 1 à 80 %, de préférence de 10 à 70 %, notamment entre 30 et 60 %.

- 5 La composition peut comprendre, outre le polyamide modifié de l'invention, un ou plusieurs autres polymères, de préférence polyamides ou copolyamides.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs usuellement utilisés pour la fabrication de compositions polyamides destinées à
10 être moulées. Ainsi, on peut citer les lubrifiants, les agents ignifugeants, les plastifiants, les agents nucléants, les catalyseurs, les agents d'amélioration de la résilience comme des élastomères éventuellement greffés, les stabilisants lumière et/ou thermique, les antioxydants, les antistatiques, les colorants, les matifiants, les additifs d'aide au moulage ou autres additifs conventionnels.

15

Ces charges et additifs peuvent être ajoutés au polyamide modifié par des moyens usuels adaptés à chaque charge ou additif, tel que par exemple lors de la polymérisation ou en mélange à froid ou en fondu.

- 20 Le polyamide selon l'invention peut également aussi être utilisé comme matrice dans une composition comprenant une forte proportion d'additifs de type mélange maître (masterbatch) destinée à être mélangée à une autre composition thermoplastique.

- 25 Le polyamide selon l'invention peut également être utilisé, en tant qu'additif, ou en mélange, notamment pour conférer certaines propriétés, notamment rhéologiques, dans des compositions comprenant en tant que matrice un polymère thermoplastique, notamment un (co)polyamide. On mélange alors généralement le polyamide selon l'invention en fondu avec des polymères
30 thermoplastiques. On peut notamment utiliser une proportion comprise entre 10 et 90 % en poids de (co)polyamide, tel qu'un (co)polyamide linéaire, préférentiellement de 30 à 80 % en poids, par rapport à la proportion totale de (co)polyamide et du polyamide selon l'invention.

Les polyamides ou compositions selon l'invention peuvent être utilisés comme matière première dans le domaine des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles obtenus par moulage par injection, par injection/soufflage, par extrusion ou par extrusion soufflage.

Selon un mode de réalisation usuel, on extrude le polyamide modifié sous forme de joncs, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, qui sont ensuite découpés en granulés. Les pièces moulées sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans des dispositifs de moulage par injection.

Des termes spécifiques sont utilisés dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ces termes spécifiques. Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples ci-dessous, donnés uniquement à titre indicatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1 : Fabrication des polyamides

La polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation, et d'évacuation de sous-produits volatils.

92560 g de sel N (quantité équimolaire d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine), 607,9 g de bishexaméthylènetriamine (0,4% molaire), 344,3 g d'acide benzoïque (0,4% molaire), 1504,6 g d'acide adipique (1,46% molaire) et 6,4 g d'antimousse sont chargés dans l'autoclave avec 84230 g d'eau déminéralisée, à une température de 100°C.

Le mélange, mis sous agitation, est porté à ébullition sous pression atmosphérique jusqu'à atteindre une concentration en sel N de 70% en poids. On arrête alors l'évacuation de l'eau, puis la température et la pression sont ensuite augmentées jusqu'à respectivement 215°C et 17,5 bar absolu. Le
5 mélange est maintenu à cette pression pendant 1 heure. Pendant cette étape, de l'eau est évaporée et la température augmentée jusqu'à atteindre 250°C. La pression est ensuite diminuée progressivement jusqu'à 1 bar absolu, puis le mélange est agité pendant 30 min en maintenant la température à 275°C, sous 1 bar absolu.

10

Le polymère fondu est ensuite extrudé sous forme de joncs puis refroidi rapidement à l'eau et découpé en granulés.

Différents polymères sont synthétisés de cette manière en variant la proportion
15 des composés multifonctionnels, monofonctionnels et difonctionnels (tableau 1).

L'exemple C1 correspond à un polyamide 66 linéaire fabriqué à l'échelle industrielle en absence de composé multifonctionnel, monofonctionnel et difonctionnel.

20

Exemple 2 : Fabrication des polyamides

La polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation, et d'évacuation de sous-produits volatils.

25 150 g de sel N (quantité équimolaire d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine), 1,231 g de bishexaméthylènetriamine (0,5% molaire), 1,116 g d'acide benzoïque (0,8% molaire), 1,337 g d'acide adipique (0,8% molaire) et 0,01 g d'antimousse sont chargés dans l'autoclave avec 138,5 g d'eau déminéralisée, à une température de 70°C.

30

Le mélange, mis sous agitation, est porté à ébullition sous pression atmosphérique jusqu'à atteindre une concentration en sel N de 70% en poids. On arrête alors l'évacuation de l'eau, puis la température et la pression sont

ensuite augmentées jusqu'à respectivement 225°C et 17,5 bar absolu. Le mélange est maintenu à cette pression pendant 40 minutes. Pendant cette étape, de l'eau est évaporée et la température augmentée jusqu'à atteindre 250°C. La pression est ensuite diminuée progressivement jusqu'à 1 bar absolu, puis le mélange est agité pendant 30 min en maintenant la température à 275°C, sous 1 bar absolu.

Le polymère fondu est ensuite extrudé sous forme de joncs puis refroidi rapidement à l'eau et découpé en granulés.

10

Différents polymères sont synthétisés de cette manière en variant la proportion des composés multifonctionnels, monofonctionnels et difonctionnels (tableau 2, polymères 3 à 6).

15 L'exemple C2 correspond à un polymère fabriqué à partir de proportions de composé multifonctionnel et de composé monofonctionnel ne satisfaisant pas la condition $\Delta GT > Q$. Il en résulte un polymère présentant une fluidité équivalente à celle des polyamides classiques linéaires.

20 **Exemple 3** : Fabrication des polyamides

La polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation, et d'évacuation de sous-produits volatils.

150 g de sel N (quantité équimolaire d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine), 0,986 g de bishexaméthylènetriamine (0,4% molaire), 0,559 g d'acide benzoïque (0,4% molaire), 1,059 g d'hexaméthylène diamine (0,8% molaire) et 0,01 g d'antimousse sont ajoutés dans l'autoclave avec 138,5 g d'eau déminéralisée, à une température de 70°C.

30 Le mélange, mis sous agitation, est porté à ébullition sous pression atmosphérique jusqu'à atteindre une concentration en sel N de 70% en poids. On arrête alors l'évacuation de l'eau, puis la température et la pression sont ensuite augmentées jusqu'à respectivement 225°C et 17,5 bar absolu. Le

mélange est maintenu à cette pression pendant 40 minutes. Pendant cette étape, de l'eau est évaporée et la température augmentée jusqu'à atteindre 250°C. La pression est ensuite diminuée progressivement jusqu'à 1 bar absolu, puis le mélange est agité pendant 30 min en maintenant la température à 5 275°C, sous 1 bar absolu.

Le polymère fondu est ensuite extrudé sous forme de joncs puis refroidi rapidement à l'eau et découpé en granulés (tableau 2, polymère 7).

Exemple 4 : Propriétés des polyamides

Les caractéristiques, propriétés rhéologiques et mécaniques de ces polymères sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous. Pour la mesure de certaines des propriétés, des éprouvettes réalisées par moulage par injection sont fabriquées.

Tableau 1

Polymères	C1	1	2
Teneur en composé trifonctionnel bisexaméthylènetriamine (% molaire)	0	0,4	0,1
Teneur en composé monofonctionnel acide benzoïque (% molaire)	0	0,4	0,5
Teneur en composé difonctionnel acide adipique (% molaire)	0	1,46	0,4
NH ₂ (meq/kg)	46	17	27
COOH (meq/kg)	73	202	122
ΔGT (meq/kg)	27	185	95
Q (meq/kg)	85	97	0
IV (1) (mL/g)	143	87	97
Indice de fluidité en milieu fondu (2) (g/10min)	5	39	31
Choc Charpy entaillé (kJ/m ²)	4,9	2,1	3,0
Résistance à la traction (N/mm ²)	61	66	73
Allongement (%)	30	1,7	2
Module de tension (N/mm ²)	3020	4245	3985

(1) Indice de viscosité mesuré à partir d'une solution à 0,5% de polymère dissous dans de l'acide formique à 90%, selon la norme ISO307

(2) Indice de fluidité (MFI) déterminé selon la norme ASTM D1238, mesuré en g/10 min. à 275°C sous une charge de 325 g.

Tableau 2

Polymères	C2	3	4	5	6	7
Teneur en composé trifonctionnel bishexaméthylènetriamine (% molaire)	0,4	0,5	0,4	0,4	0,1	0,4
Teneur en composé monofonctionnel acide benzoïque (% molaire)	0,4	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4
Teneur en composé difonctionnel (% molaire)	0,6	0,8	1,2	0,9	0,15	0,8
NH ₂ (meq/kg)	29	24	16	22	27	140
COOH (meq/kg)	122	152	199	156	119	40
ΔGT (meq/kg)	93	128	183	134	92	100
Q (meq/kg)	97	66	97	97	40	97
IV (1) (mL/g)	134	102	86	109	103	105
Indice de fluidité en milieu fondu (2) (g/10min)	5	21	44	15	20	17

(1) Indice de viscosité mesuré à partir d'une solution à 0,5% de polymère dissous dans de l'acide formique à 90%, selon la norme ISO307

(2) Indice de fluidité (MFI) déterminé selon la norme ASTM D1238, mesuré en g/10 min. à 275°C sous une charge de 325 g

Les teneurs en groupements terminaux acides et amines sont dosées par potentiométrie, le choc Charpy entaillé est mesuré selon la norme ISO 179-1/1eA à une température de 23°C, la résistance à la traction, l'allongement et le module de tension sont mesurés selon la norme ISO 527 à une température de 23°C.

Exemple 5 : Compositions chargées

Des compositions comprenant comme matrice polyamide, les polyamides fabriqués précédemment, sont chargées avec 50% en poids de fibres de verre et moins de 1,5% en poids d'autres additifs (cire EBS et nigrosine vendue sous

la dénomination 54/1033 par la société Ferroplast) par mélange à l'état fondu en extrudeuse bi-vis type Werner et Pfleiderer ZSK 40 avec dégazage (L/D=36). Les fibres de verre sont des Vetrotex 995. Les paramètres d'extrusion sont les suivants : température d'extrusion avec un profil croissant 250-280°C ; vitesse de rotation de la vis : 250 tours par minute ; débit de la composition 40 kg/h ; le couple moteur et la puissance moteur absorbée varient selon les polyamides.

Les propriétés des compositions chargées sont rassemblées dans le tableau 3 ci-dessous. Pour la mesure de certaines des propriétés, des éprouvettes réalisées par moulage par injection sont fabriquées.

Tableau 3

Polymère	C1	1	2
Choc Charpy non-entaillé (kJ/m ²)	103	88,5	100,5
Force de tension (N/mm ²)	230	248	246
Allongement (%)	2,9	2,3	2,6
Module de tension (N/mm ²)	16100	16490	16250
Test Spiral (cm)	18	37	27
Aspect de surface	Mauvais	Bon	Bon
Couple moteur (N/mm)	50-55	40-45	40-45
Puissance moteur absorbée (A)	27	21	21

Le choc Charpy non-entaillé est mesuré selon la norme ISO 179-1/1eU à une température de 23°C, la force de tension, l'allongement et le module de tension sont mesurés selon la norme ISO 527 à une température de 23°C.

- 5 L'aspect de surface est apprécié visuellement sur des plaquettes de taille 100*60*3 mm dont au moins une des faces est lisse. Il est considéré comme mauvais lorsqu'on observe un affleurement des fibres accompagné par un blanchiment non uniforme de la surface. Il est considéré comme bon quand la surface est lisse et uniformément noire.

10

Le test spiral permet de quantifier la fluidité des compositions en mettant en fusion les granulés et en les injectant dans un moule en forme de spirale à section semi-circulaire d'épaisseur 2 mm et de diamètre 4 cm, dans une presse BM-Biraghi 85T à une température de fourreau de 280°C, une température de moule de 80°C et avec une pression d'injection de 80 bar (le résultat est exprimé en longueur de moule remplie correctement par la composition).

15

REVENDICATIONS

1. Polyamide obtenu par polymérisation en présence d'au moins :

- des monomères diacides carboxyliques de type AA et des monomères
5 diamines de type BB, ou leurs sels ;
- un composé multifonctionnel (i) comprenant soit au moins 3 fonctions A, soit au moins 3 fonctions B ;
- éventuellement un composé monofonctionnel (ii) comprenant soit une fonction A soit une fonction B ;

10

les fonctions A et B étant des fonctions susceptibles de réagir entre elles pour former une liaison amide ;

ledit polyamide comprenant :

- 15 - de 0,02 à 0,6 % en moles, par rapport au nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide, d'un motif correspondant au composé multifonctionnel (i) ;
- éventuellement de 0 à 2 % en moles, par rapport au nombre de moles de monomères constitutifs du polyamide, d'un motif correspondant au composé
20 monofonctionnel (ii) ;

le polyamide obtenu présentant une différence en valeur absolue ΔGT entre ses groupements terminaux supérieure ou égale à la valeur Q (ΔGT limite) ; cette valeur Q étant définie par :

25

$Q = \alpha \cdot [(\beta - T_{ii})^2 - \gamma]^{0,5}$, si la quantité entre crochets $(\beta - T_{ii})^2 - \gamma$ est positive ; ou

$Q = 0$, si la quantité entre crochets $(\beta - T_{ii})^2 - \gamma$ est négative ou nulle ;

avec :

- $\alpha = 72$
- 30 - $\beta = 0,625 \cdot (f-2)^3 \cdot T_i^2 + (f-2) \cdot T_i + 2$
- $\gamma = 2,6$
- T_i correspond au pourcentage molaire de composé multifonctionnel (i)
- T_{ii} correspond au pourcentage molaire de composé monofonctionnel (ii)

- f correspond à la fonctionnalité du composé multifonctionnel (i) et donc correspond au nombre de fonctions A ou B portées par le composé multifonctionnel (i) ; et
- les quantités ΔGT et Q étant exprimées en meq/kg.

5

2. Polyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que lorsque le composé multifonctionnel (i) porte des fonctions de type A, alors le composé monofonctionnel (ii) porte une fonction de type B ; de même lorsque le composé multifonctionnel (i) porte des fonctions de type B, alors le composé monofonctionnel (ii) porte une fonction de type A.

10

3. Polyamide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le monomère diacide carboxylique est un composé aliphatique ou aromatique ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tels que l'acide adipique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide décanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

15

4. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère diamine est un composé aliphatique, éventuellement cycloaliphatique, ou aromatique ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tel que l'hexaméthylènediamine, la butanediamine, la m-xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3',5-triméthyl hexaméthylènediamine, et la méthylpentaméthylènediamine.

20

5. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les monomères de polyamide utilisés sont l'acide adipique, l'hexaméthylènediamine, ou l'adipate d'hexaméthylènediammonium.

25

6. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyamide est obtenu en ajoutant en outre un aminoacide ou un lactame.

30

7. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel (i) est un composé hydrocarboné comprenant de

1 à 100 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique et/ou aromatique et pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

8. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel (i) est choisi dans le groupe comprenant : la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphtalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, l'acide trimésique, l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique, et l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

9. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel (i) est choisi dans le groupe comprenant : nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, la bishexaméthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminométhyle-1,8,octanediamine, la mélamine, et les polyalkylèneamines.

10. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé monofonctionnel (ii) est un composé hydrocarboné comprenant entre 2 et 30 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

11. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le composé monofonctionnel (ii) est choisi dans le groupe comprenant : la n-hexadécylamine, la n-octadécylamine et la n-dodécylamine, l'acide acétique, l'acide laurique, la benzylamine, l'acide benzoïque, l'acide propionique et la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

12. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le pourcentage molaire T_i de composés multifonctionnels (i) introduit permet que la valeur de β soit inférieure ou égale à 3,6, notamment inférieure ou égale à 2,8.

5

13. Polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il présente un indice de viscosité en solution compris entre 80 et 120, selon la norme ISO 307 avec 0,5 % de polymère en solution dans de l'acide formique à 90 %, à une température de 25°C.

10

14. Procédé de polymérisation pour la fabrication d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel on procède à la polymérisation d'un mélange comprenant au moins les monomères diacides carboxyliques et diamines, ou leurs sels, et les composés multifonctionnels (i) et monofonctionnels (ii).

15

15. Composition polyamide comprenant au moins le polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et éventuellement des charges de renfort et/ou de remplissage, un ou plusieurs autres polymères et/ou des additifs usuels.

20

16. Procédé de fabrication d'une composition selon la revendication 15 dans lequel on mélange à froid ou en fondu, un polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 avec des charges de renfort et/ou de remplissage, un ou plusieurs autres polymères et/ou des additifs usuels.

25

17. Utilisation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou d'une composition selon la revendication 15 pour la réalisation d'articles, notamment par moulage par injection, par injection/soufflage, par extrusion ou par extrusion soufflage.

30

18. Article moulé ou extrudé comprenant au moins un polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou d'une composition selon la revendication 15.