

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

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

**2 620 717**

②1 N° d'enregistrement national :

**88 12320**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 08 L 59/00; B 29 C 67/14; B 60 C 15/00  
 C 08 G 69/44, 73/10; C 08 L 59/00, 77:12, 79:08; B 29 K  
 59:00.

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 21 septembre 1988.

③0 Priorité : JP, 22 septembre 1987, n°s 62-238039 et 62-238040, 4 décembre 1987, n° 62-306885, 25 décembre 1987, n° 62-328711, 3 mars 1988, n° 63-50034 et 4 mars 1988, n° 63-49862.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 24 mars 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA. — JP.

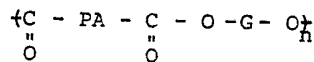
⑦2 Inventeur(s) : Yoshio Suzuki ; Tamikuni Komatsu ; Miki-hiko Nakamura ; Shigeo Shiihashi.

⑦3 Titulaire(s) :

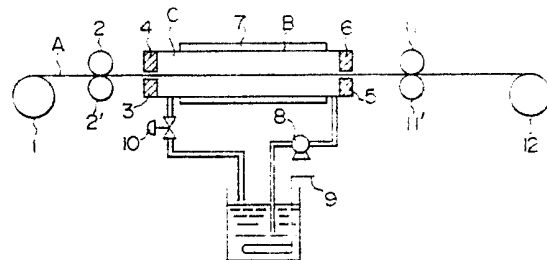
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Flechner.

⑤4 Composition à base de polyacétal, matériau préparé à partir de cette composition et élastomère en polyamide-imide contenu dans cette composition.

⑤7 Composition à base de polyacétal.  
 Elle comprend de 70 à 97 % en poids d'un polyacétal et de 30 à 3 % en poids d'un élastomère transparent en polyamide de formule :



dans laquelle, PA signifie un radical restant après élimination des groupes carboxy d'un acide polyamide-dicarboxylique.  
 Industrie automobile.



FR 2 620 717 - A1

Composition à base de polyacétal, matériau préparé à partir de cette composition et élastomère en polyamide-imide contenu dans cette composition.

La présente invention est relative à des compositions à base de polyacétal qui contiennent un élastomère en polyamide et qui ont une tenue aux chocs améliorée et à de nouveaux matériaux étirés et orientés à base de polyacétal, qui ont un grand module. Plus particulièrement, l'invention est relative à des compositions à base de polyacétal qui peuvent donner des produits moulés ayant une tenue aux chocs, une tenue à la chaleur et une rigidité qui sont remarquables, ainsi qu'une bonne aptitude à être lubrifiés et un bon brillant superficiel et conviennent donc comme matériaux destinés à être utilisés, par exemple, dans les domaines de l'électronique, de l'automobile, de la bureautique et des appareils électroménagers. En outre, l'invention vise des matériaux étirés et orientés à base de polyacétal ayant des propriétés différant nettement de celles de matériaux moulés classiques à base de polyacétal, en ce que ces matériaux étirés mentionnés en premier ont de bonnes résistances mécaniques telles que la résistance à la traction et le module de traction, dans la direction de l'orientation moléculaire, ainsi que de bonnes résistances à l'essai au noeud et à l'essai au crochet et une bonne tenue aux chocs dans la direction (direction laté-

rale) perpendiculaire à la direction d'orientation et ont également de remarquables activités superficielles telles que des propriétés adhésives ; c'est pourquoi ces matériaux étirés et orientés à base de polyacétal conviennent tout particulièrement pour former, en association avec d'autres matériaux, des produits composites destinés à être utilisés dans des domaines où une grande résistance et un grand module sont nécessaires.

Les polyacétals qui sont considérés comme des résines d'ingénierie, ayant un bon équilibre des propriétés mécaniques et des propriétés électriques, ont été utilisés jusqu'ici dans de nombreux domaines, mais ont l'inconvénient d'une tenue aux chocs qui est insuffisante.

C'est pourquoi on a fait beaucoup d'études, jusqu'ici, pour compenser la tenue aux chocs insuffisante des polyacétals et on a proposé divers mélanges de polyacétals et d'élastomères en polyuréthane. Ces mélanges proposés englobent, par exemple, une composition en polyacétal peu brillante (demande de brevet japonais publiée sous le No 59-145243) d'une tenue aux chocs remarquable et qui est préparée en mélangeant de 5 à 60 % en poids d'un élastomère en polyuréthane aliphatique ayant des propriétés particulières et une composition à base de polyacétal (demande de brevet japonais publiée sous le No 59-155453) ayant une tenue aux chocs améliorée et préparée en dispersant de 15 à 40 % en poids d'un élastomère en polyuréthane ayant des dimensions de particules fines de 0,01 à 0,9 micron dans un polyacétal. Mais ces compositions à base de polyacétal, bien qu'ayant une tenue aux chocs améliorée dans une grande mesure, ont un module de flexion faible, ce qui nuit à la rigidité, qui est l'une des propriétés favorables de polyacétal. On a fait en outre un essai (demande de brevet japonais publiée sous le No 61-19652) pour améliorer la tenue aux chocs dans une vaste plage de températures et pour

inhiber la diminution du module de flexion en mélangeant de 5 à 50 % en poids d'un élastomère en polyuréthane qui est un copolymère de 4,4'-méthylène-bis(isocyanate de phényle), de polyoxytétraméthylèneglycol et d'un diol  
5 en chaîne linéaire à bas poids moléculaire. Mais, dans ce cas, la diminution du module de flexion ou de la rigidité est aussi inévitable.

D'autre part, on connaît des compositions à base de polyacétal provenant de mélange de matériaux autres que des élastomères en polyuréthane. Un exemple de  
10 ces compositions est un mélange avec un polyéther aliphatique (demande de brevet publiée au Japon sous le numéro 50-33095), un autre exemple de ces compositions est un mélange avec un copolyester (demande de brevet  
15 publiée au Japon sous le No 60-19331), et d'autres exemples de ces compositions sont des mélanges avec des élastomères en polyamide (demandes de brevets japonais Nos 59-191752 et 61-183345). Mais aucune de ces compositions ne sont beaucoup améliorées d'une façon satisfaisante du point de vue de la tenue aux chocs et du module  
20 de flexion. La demande de brevet mentionnée ci-dessus sous le No 59-191752 propose de mélanger un élastomère du commerce en nylon-12 à un polyacétal pour en améliorer les propriétés antistatiques. Mais les expériences effectuées par les présents inventeurs sur cette composition  
25 révèlent que sa tenue aux chocs n'est guère améliorée. En outre, ce mélange améliore très insuffisamment les propriétés antistatiques.

Comme indiqué ci-dessus, on n'a pas trouvé, jusqu'ici, de composition à base de polyacétal qui soit  
30 remarquable, à la fois du point de vue de la tenue aux chocs et de la rigidité. La mise au point d'une composition de ce type, à base de polyacétal, est très souhaitée.

Récemment, on a également étudié les polyacétals,  
35 afin de les appliquer particulièrement comme matières

premières de produits composites destinés à être utilisés dans des domaines où l'on a besoin de matériaux ayant une grande résistance et un grand module.

On connaît, jusqu'ici, un procédé de chauffage et d'étirage d'un polyacétal dans l'air (demande de brevet japonais publiée sous le No 50-77479) comme exemple de moyen de préparation d'objets en polyacétal ayant un grand module. Suivant ce procédé, on peut obtenir un module de traction allant jusqu'à 49 GPa, mais des vides dans le polyacétal et la fibrillation de celui-ci ont lieu au cours de l'étirage. C'est pourquoi ce procédé a l'inconvénient que, au fur et à mesure que le module augmente, la masse volumique apparente et la résistance diminuent de manière inévitable. C'est ainsi, par exemple, que, en reprenant ce procédé, les présents inventeurs ont confirmé que, quand on augmente le module de traction du polyacétal jusqu'à 42 GPa en l'étirant, sa masse volumique apparente diminue de  $1,42 \text{ g/cm}^2$  avant étirage à  $1,15 \text{ g/cm}^3$  après étirage, et la résistance à la traction diminue jusqu'à 1,1 GPa et l'étirage provoque non seulement une diminution de la résistance mécanique dans la direction d'étirage, mais également une diminution de la résistance mécanique dans la direction transversale, ce qui signifie que l'étirage tend à provoquer un flambage, un délaminage, un écaillage et une rupture.

Pour préparer des matériaux étirés et orientés en polyacétal, ayant une remarquable résistance mécanique, non seulement dans la direction d'étirage, mais également dans la direction transversale, les présents inventeurs ont étiré, au préalable, un polyacétal alors qu'il est chauffé et mis sous pression en utilisant des moyens particuliers, la résistance mécanique transversale du polyacétal étiré étant remarquablement améliorée (demande de brevet japonais No 60-183121 et 60-183122). Mais les polyacétals normaux sont, avant étirage, par nature

inactifs chimiquement et, après étirage, le sont encore plus et c'est pourquoi le matériau étiré tel qu'indiqué ci-dessus a l'inconvénient de former difficilement des produits composites.

5           On a essayé, d'autre part, d'ajouter d'autres composés aux polyacétals afin de les modifier. Comme exemple, on peut citer une composition à base de polyacétal contenant un élastomère en polyuréthane qui améliorerait non seulement la tenue aux chocs, mais également l'activité superficielle, puisque l'élastomère en polyuréthane est polaire. Les inventeurs ont essayé d'étirer cette composition à base de polyacétal et le module de traction et la résistance à la traction du polyacétal étiré s'avèrent être de 10 GPa et de 0,7 GPa environ, respectivement, ce qui la rend insuffisantes pour un usage pratique, bien que l'on observe une augmentation de l'activité superficielle.

10           Une autre composition connue, à base de polyacétal et d'un autre composé, est un mélange de polyacétal et d'un élastomère en polyamide consistant en segments de nylon-12 et en segments de polyoxyde de tétraméthylène (demande de brevet japonais publiée sous le No 59-191752, citée ci-dessus et 61-183345), mais on n'a pas essayé d'étirer cette composition. Or, comme on peut le voir également par l'expérience d'étirage mentionnée ci-dessus, il est facile de comprendre que, bien que des polyacétals contenant un élastomère, qu'ils soient non étirés ou étirés, seront doués de ce que l'on appelle l'élasticité du caoutchouc (viscosité), de tenue aux chocs et de souplesse, qui sont les propriétés des élastomères, ce que l'on appelle la cristallinité (rigidité), en d'autres termes la rigidité et la résistance, de ces compositions à base de polyacétal sera, au contraire, diminuée.

35           Bien que l'on connaisse un grand nombre de

compositions à base de polyacétal ayant une élasticité caoutchouteuse ou un caractère hydrophile amélioré par mélange de divers additifs, autres que les compositions mentionnées ci-dessus, ces additifs sont pour ainsi dire  
5 des impuretés et peuvent provoquer des ruptures de la composition sous étirage, de sorte qu'on ne peut pas s'attendre à avoir un grand module ou une grande résistance.

Comme indiqué ci-dessus, on a essayé récemment  
10 d'utiliser des polyacétals étirés dans des domaines où l'on a besoin de matériaux de grand module ou de grande résistance. Suivant leurs applications, on peut utiliser des polyacétals étirés dans les produits composites. On a donc cherché, mais sans en trouver jusqu'ici,  
15 des matériaux étirés en polyacétal ayant un grand module, une grande résistance et une grande activité superficielle.

L'invention vise :

- une composition à base de polyacétal qui, conformément à ce qui est indiqué ci-dessus, a une grande  
20 tenue aux chocs, sans porter beaucoup atteinte aux propriétés que sont par exemple une excellente aptitude à être moulée, la résistance mécanique, la rigidité, la tenue à la chaleur et la tenue aux solvant, en particulier à la rigidité, qui sont des propriétés inhérente  
25 aux polyacétals ou à l'équilibre de ces propriétés ;

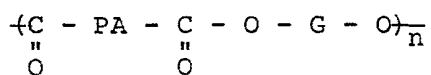
- un matériau étiré et orienté à base de polyacétal ayant une grande résistance, telle qu'une grande résistance à la traction et un grand module de traction dans la direction d'orientation moléculaire, ainsi qu'une  
30 grande résistance à l'essai au noeud, à l'essai au crochet et une grande résistance aux chocs dans la direction (direction latérale), perpendiculaire à la direction d'orientation, tout en ayant également des activités superficielles telles que des propriétés adhésives, qui  
35 sont remarquables.

En effectuant des études approfondies, on a trouvé que l'on peut atteindre ces objectifs en mélangeant un élastomère ayant une structure particulière à un polyacétal, en des proportions définies.

5 L'invention a donc pour objet

- (1) une composition à base de polyacétal qui comprend  
 (A) de 70 à 97 % en poids d'un polyacétal et  
 (B) de 30 à 3 % en poids d'un élastomère transparent en polyamide de formule

10



dans laquelle,

15 PA signifie un radical restant après élimination des groupes carboxy de

(i) un acide polyamide-dicarboxylique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000 qui est formé à partir, à la fois, du caprolactame et d'un  
 20 acide dicarboxylique en C<sub>4</sub> à C<sub>40</sub>, ou

(ii) d'un acide polyamide-imide-dicarboxylique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000 qui est formé à partir, à la fois, du caprolactame et d'un acide aromatique polycarboxylique trivalent ou té-  
 25 trivalent, susceptible de former au moins un cycle imide, et

G signifie un radical restant après élimination des groupes hydroxy d'au moins un glycol choisi parmi

(i) un polyoxyalcoylèneglycol, (ii) un hydrocarbure α,  
 30 ω-dihydroxylé, et (iii) un polyesterglycol ayant un groupe hydroxy à chaque extrémité de la molécule, produit par réaction d'un des deux glycols ci-dessus, sur un acide dicarboxylique en C<sub>4</sub> à C<sub>40</sub>, chaque glycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 8000,

35 l'élastomère en polyamide ayant une viscosité

relative d'au moins 1,5 dans le m-crésol à 30°C et en une concentration du polymère de 0,5 g/dl, et

une feuille de 1 mm d'épaisseur de l'élastomère en polyamide ayant un indice de turbidité ne dépassant pas 75 %, et

(2) un matériau étiré orienté à base de polyacétal ayant un module de traction d'au moins 10 GPa, formé à partir de cette composition à base de polyacétal.

On a trouvé que l'on peut améliorer la tenue aux chocs des polyacétals, tout en conservant leur rigidité, en les mélangeant à des quantités données d'un élastomère en polyamide ayant une structure particulière, dans laquelle des segments durs consistent en radical de polycapramide ou en radical de polycapramide-imide et des segments souples consistent en des radicaux de polyoxyalcoylèneglycol, en des radicaux d'hydrocarbure  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylés, ou en des radicaux de polyesterglycol préparés en faisant réagir l'un des deux glycols mentionnés ci-dessus sur un acide dicarboxylique et que l'on peut obtenir un matériau étiré ayant un module de traction d'au moins 10 GPa en étirant cette composition à base de polyacétal. On a également trouvé qu'un mélange de polyacétal et de l'élastomère en polyamide ayant des segments souples en polyéthylèneglycol présentent de remarquables propriétés antistatiques.

La figure unique du dessin annexé est un schéma d'un exemple de l'équipement nécessaire à la préparation du matériau étiré et orienté à base de polyacétal suivant l'invention. Au dessin, A : matière ; B : dispositif d'étirage ; C : fluide sous pression ; 1 : dévidoir ; 2, 2' : rouleau d'alimentation ; 3, 4, 5, 6 : joints ; 7 : isolant thermique ; 8 : pompe ; 9 : dispositif de chauffage ; 10 : vanne de commande ; 11, 11' : rouleaux de tirage ; 12 : bobinoir.

On utilise, comme constituant (A) de la composi-

tion et des matériaux étirés suivant la présente invention un homopolymère ou un copolymère d'acétal. La masse moléculaire moyenne en nombre de l'homopolymère d'acétal à utiliser est comprise, en général, entre 15.000 et 5 200.000 (indice de fluidité 0,1 à 50) et, de préférence, entre 25.000 et 100.000 (indice de fluidité compris entre 0,5 et 30). Le copolymère d'acétal à utiliser est un copolymère de polyoxyméthylène ayant au moins un segment éther ou polyéther dans la chaîne moléculaire. La masse 10 moléculaire moyenne en nombre du copolymère d'acétal, utilisé normalement, est comprise avantageusement entre 10.000 et 200.000 (indice de fluidité compris entre 0,1 et 50), et de préférence entre 20.000 et 100.000 (indice de fluidité compris entre 0,5 et 30). Bien qu'il n'y ait 15 pas restriction particulière pour le copolymère d'acétal, pour autant qu'il satisfasse à la condition ci-dessus, il vaut mieux utiliser un copolymère ayant de 90 à 99,6 % en moles et, en particulier, de 95 à 99,6 % en mole de motifs oxyméthylène, et de 10 à 0,4 % en mole et, en particulier, de 5 à 0,4 % en mole de segments éther qui 20 ont chacun au moins deux atomes de carbone et qui sont répartis dans la chaîne moléculaire du copolymère. Quand la teneur en motifs d'oxyméthylène est inférieure à 90 % en mole, le module et la résistance du copolymère sont 25 trop faibles pour obtenir la composition associant la rigidité et la tenue aux chocs et le matériau étiré et orienté ayant un grand module, suivant la présente invention. Quand la teneur des motifs d'oxyméthylène est proche de 100 % en mole, le module du copolymère est sensiblement égal à celui de l'homopolymère. 30

L'élastomère en polyamide utilisé comme constituant (B) dans la présente invention est un copolymère séquencé transparent, tenace et homogène, qui a des radicaux de polycapramide ou de polycapramide-imide 35 comme segments durs et des radicaux de polyoxyalcoylène-

glycol, d'hydrocarbure  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé, ou de polyester-glycol ayant un groupe hydroxy à chaque extrémité de la molécule comme segments souples, donne une viscosité relative d'au moins 1,5 dans le m-crésol (0,5 g/dl) à 30°C, et, sous la forme d'une feuille de 1 mm d'épaisseur, a un indice de turbidité qui n'est pas supérieur à 75 %.

Quand la viscosité relative de cet élastomère est inférieure à 1,5, l'élastomère est cassant et, quand il est incorporé à des polyacétals, n'a pas suffisamment l'effet d'améliorer la tenue aux chocs, mais est bien plutôt susceptible de donner lieu à une diminution de la résistance. La masse moléculaire molaire en nombre des segments durs de l'élastomère est avantageusement comprise entre 400 et 3000 environ puisque, quand ces masses moléculaires sont trop basses, ces élastomères ont une résistance médiocre et, quand ces masses moléculaires sont excessivement élevées, ces élastomères sont difficiles à malaxer avec des polyacétals. La teneur en segments durs de l'élastomère représente avantageusement de 10 à 65 % en poids. Quand cette teneur dépasse 65 % en poids, la compatibilité de cet élastomère à des polyacétals est médiocre, et quand la teneur est inférieure à 10 % en poids, l'élasticité caoutchouteuse de cet élastomère est faible. Dans les deux cas, l'effet d'amélioration de la tenue aux chocs est insuffisant.

Le matériau conformé étiré, quand la teneur en segments durs de l'élastomère en polyamide est inférieure à 10 % en poids, aura une activité superficielle insuffisante, et, quand cette teneur dépasse 65 % en poids, la compatibilité de l'élastomère au polyacétal sera faible, comme indiqué ci-dessus, et c'est pourquoi il sera difficile d'obtenir des matériaux étirés de grande résistance et de grand module. Afin d'améliorer la tenue aux chocs, la teneur en segments durs est comprise, de préférence, entre 15 et 45 % en poids. Pour obtenir

des matériaux étirés de grande résistance et de grand module , la teneur en segments durs est comprise, de préférence, entre 20 et 50 % en poids.

Ces teneurs et masses moléculaires moyennes en nombre des segments de polyamide sont choisies correctement en fonction des propriétés envisagées pour l'élastomère à préparer et de la masse moléculaire du glycol à utiliser.

Des segments durs d'élastomère en polyamide sont formés à partir du caprolactame et d'un acide dicarboxylique en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub> ou d'un acide aromatique polycarboxylique trivalent ou tétravalent. Ces acides dicarboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub> englobent des acides aliphatiques dicarboxyliques, par exemple l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, et l'acide dodécanedicarboxylique, des acides alicycliques dicarboxyliques, par exemple l'acide cyclohexanedicarboxylique et l'acide décalinedicarboxylique ; et des acides aromatiques dicarboxyliques, par exemple l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, et l'acide naphtalènedicarboxylique.

L'acide aromatique carboxylique trivalent mentionné ci-dessus est un acide aromatique tricarboxylique dans lequel deux groupes carboxy sont fixés à un cycle aromatique en des positions voisines l'une de l'autre. L'acide aromatique carboxylique tétravalent mentionné ci-dessus est un acide aromatique tétracarboxylique ayant deux paires de tels groupes carboxy adjacents. Comme exemples de ces acides aromatiques carboxyliques, on peut citer l'acide 1,2,4-trimellitique, l'acide 1,2,5-naphtalènetricarboxylique, l'acide 2,6,7-naphtalènetricarboxylique, l'acide 3,3',4-diphényltricarboxylique, l'acide benzophénone-3,3',4-dicarboxylique, l'acide diphénylsulfone-3,3',4-tricarboxylique, l'acide diphényléther-3,3',4-tricarboxylique, l'acide pyromellitique, l'acide diphényl-2,2',3,3'-tétracarboxylique, l'acide benzophénone 2,2', 3,3'-tétracarboxylique, l'acide di-

phénylsulfone-2,2',3,3'-tétracarboxylique, et l'acide diphényléther-2,2',3,3'-tétracarboxylique.

Le constituant glycolique (segments souples) de l'élastomère en polyamide utilisé dans l'invention est un élément ou un mélange de deux ou plusieurs éléments choisis parmi les polyoxytétraméthylèneglycols, les polyoxytétraméthylèneglycols modifiés par un oxyalcoylène, les polyoxyéthylèneglycols, les hydrocarbures  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylés, et les polyesterglycols ayant un groupe hydroxy à chaque extrémité de la molécule et formés à partir des glycols ci-dessus et d'acides dicarboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>40</sub>.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyoxytétraméthylèneglycols, des polyoxytétraméthylèneglycols modifiés par un oxyalcoylène, des polyoxyéthylèneglycols et des hydrocarbures  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylés est comprise, avantageusement, entre 500 et 4000. Quand cette masse moléculaire est inférieure à 500, il se pose des problèmes, par exemple le point de fusion de l'élastomère obtenu est trop bas et d'autres propriétés de l'élastomère sont insuffisantes bien que les problèmes dépendent de la quantité de glycol copolymérisé. D'autre part, quand la masse moléculaire ci-dessus dépasse 4000, l'élastomère obtenu est susceptible de perdre son élasticité caoutchoutique à basse température ou peut avoir un effet insuffisant d'amélioration de la tenue aux chocs.

Des hydrocarbures  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylés qui conviennent comme segments souples de l'élastomère, sont par exemple des polyoléfineglycols et du polybutadièneglycol hydrogéné qui peut être préparé en polymérisant une oléfine avec du butadiène respectivement en hydroxylant les extrémités moléculaires des polymères obtenus et en hydrogénant les doubles liaisons des polymères. La masse moléculaire moyenne en nombre de ces hydrocarbures

dihydroxylés est avantageusement comprise entre 500 et 4000. Quand la masse moléculaire moyenne en nombre est inférieure à 500, l'élastomère obtenu a un bas point de fusion et d'autres propriétés médiocres. Quand la masse  
5 moléculaire dépasse 4000, le nombre de sites réactifs est trop petit pour effectuer la copolymérisation en douceur et l'élastomère obtenu, si on l'utilise, n'a pas suffisamment pour effet d'améliorer les polyacétals.

Quand les segments souples glycoliques de  
10 hauts poids moléculaire sont formés à partir d'un polyoxytétraméthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 4000, l'élastomère obtenu tend à être médiocre pour les propriétés à basse température et à avoir une faible élasticité caoutchouteuse,  
15 ce qui le rend inadéquat pour améliorer la tenue aux chocs des polyacétals.

En particulier, quand tous les segments souples sont formés à partir de polyoxytétraméthylèneglycol, il est souhaitable que sa masse moléculaire moyenne en nombre soit comprise entre 500 et 3000 du point de vue des  
20 propriétés à basse température de l'élastomère obtenu. Suivant la composition de l'élastomère visé, on préfère des masses moléculaires moyennes en nombre du polyoxytétraméthylèneglycol comprises entre 800 et 3000 du  
25 point de vue de la résistance et des propriétés à basse température de l'élastomère obtenu. En outre, du point de vue des propriétés à basse température de l'élastomère, on préfère particulièrement, parmi les polyoxytétraméthylèneglycols dont la masse moléculaire en nombre est  
30 comprise entre 1500 et 3000, ceux ayant une répartition étroite de masse moléculaire allant jusqu'à 1,6, exprimée par  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n$ , dans laquelle  $\overline{M}_n$  est la masse moléculaire moyenne en nombre et  $\overline{M}_{vis}$  est la masse moléculaire moyenne viscosimétrique définie par l'équation :

$$\overline{M_{vis}} = \text{anti log}(0,493 \log \eta + 3,0646)$$

( $\eta$  est la viscosité à l'état fondu exprimée en poise à 40°C).

5 Dans la présente invention, on peut utiliser un polyoxytétraméthylèneglycol modifié par un oxyalcoyle au lieu du polyoxytétraméthylèneglycol mentionné ci-dessus. Ce polyoxytétraméthylèneglycol modifié est par exemple le produit de remplacement partiel des motifs  
10  $-(CH_2)_4-O-$  du polyoxytétraméthylèneglycol ordinaire par des motifs  $-R-O-$ . R signifie un groupe alcoylène de 2 à 10 atomes de carbone. Des exemples préférés de R englobent l'éthylène, le 1,2-propylène, le 1,3-propylène, le le 2-méthyl-1,3-propylène, le 2,2-diméthyl-1,3-propylène,  
15 le pentaméthylène, et l'hexaméthylène. Il n'y a pas de limitation particulière au degré de modification, mais on choisit en général entre 3 et 50 %. Ce degré de modification et la nature du groupe alcoylène R sont choisis correctement en tenant compte des propriétés à basse  
20 température de l'élastomère obtenu et de sa compatibilité avec le polyacétal à utiliser.

On peut préparer le polyoxytétraméthylèneglycol modifié par un oxyalcoylène, par exemple en copolymérisant du tétrahydrofuranne et un diol en la présence d'un  
25 hétéropolyacide servant de catalyseur ou en copolymérisant du butanediol et un diol ou un éther cyclique qui est un produit de condensation d'un diol.

Le polyoxyéthylèneglycol à utiliser a une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 4000. Quand cette  
30 masse moléculaire moyenne en nombre est inférieure à 400, l'élastomère obtenu n'a guère d'élasticité caoutchouteuse. Quand cette masse moléculaire dépasse 4000, le nombre de sites réactifs est trop petit pour donner un élastomère en polyamide améliorant suffisamment les  
35 propriétés du produit des polyacétals. En particulier,

quand on utilise du polyoxyéthylèneglycol seul pour des segments souples, sa masse moléculaire moyenne en nombre est comprise, de préférence, entre 400 et 2500, puisque du polyoxyéthylèneglycol, de même que du polyoxytétraméthylèneglycol, deviennent plus sujets à se congeler au fur et à mesure que leur masse moléculaire augmente.

Les polyacétals eux-mêmes ont tendance à se charger électriquement et, quand ils sont utilisés comme pièces électroniques, peuvent subir une charge indésirable. La demande de brevet japonais publiée sous le No 59-191752 décrit déjà, comme indiqué ci-dessus, qu'un élastomère en polyamide donne en mélange à un polyacétal un effet antistatique. Les exemples de cette demande de brevet décrivent un élastomère en polyamide constitué de segments durs de nylon-12 et de segments souples de polyoxytétraméthylèneglycol, mais l'effet d'amélioration procuré par cet élastomère est insuffisant. L'élastomère en polyamide constitué de segments durs de polycapramide ou de polycapramide-imide et de segments souples de polyoxyéthylèneglycol, suivant la présente invention, a un effet antistatique très grand et peut donc être utilisé comme ingrédient pour obtenir des compositions à base de polyacétal ayant une tenue aux chocs améliorée et ainsi que de remarquables propriétés antistatiques.

Le polyesterglycol à utiliser pour les segments souples de l'élastomère doit avoir une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 8000. Ce polyesterglycol est constitué de (i) au moins un glycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 et 4000 choisi parmi le polyoxytétraméthylèneglycol, un polyoxytétraméthylèneglycol modifié par un oxyalcoylène, un polyoxyéthylèneglycol et un hydrocarbure  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé et (ii) un acide dicarboxylique en  $C_4$  à  $C_{40}$ . Quand la masse moléculaire moyenne en nombre du polyesterglycol est inférieure à 500, l'élastomère obtenu a un bas point

de fusion et d'autres propriétés médiocres. Quand cette masse moléculaire dépasse 8000, l'élastomère obtenu aura des propriétés à basse température qui sont médiocres et n'aura guère d'élasticité caoutchouteuse, ce qui le rend  
5 inadéquat pour obtenir l'effet d'amélioration de la tenue aux chocs des polyacétals.

Des acides dicarboxyliques en  $C_4$  à  $C_{40}$  qui conviennent, en vue d'être utilisés pour préparer le polyesterglycol, sont des acides aliphatiques dicarboxyliques  
10 ayant de 4 à 40 atomes de carbone, des acides alicycliques dicarboxyliques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et des acides aromatiques dicarboxyliques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Les acides aliphatiques dicarboxyliques englobent, par exemple, l'acide adipique, l'acide  
15 sébacique, l'acide azélaïque, l'acide dodécanedicarboxylique, et un acide dimère ; les acides alicycliques dicarboxyliques englobent, par exemple, l'acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide décalinedicarboxylique ; et les acides aromatiques dicarboxyliques englobent, par exemple,  
20 l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide naphthalènedicarboxylique.

L'élastomère en polyamide ou l'élastomère en polyamide-imide à utiliser dans la présente invention doit être transparent ou exempt de turbidité au point  
25 qu'une feuille de 1 mm d'épaisseur de l'élastomère n'ait pas un indice de turbidité supérieur à 75 %. Cette transparence est un indice de la polymérisation uniforme effectuée pour préparer l'élastomère en polyamide ou en polyamide-imide. L'indice de turbidité, lorsqu'il dépasse  
30 75 %, signifie que de la turbidité est présente et ceci indique que le teneur en le polyamide ou en le polyamide-imide n'est pas la même dans l'élastomère, mais diffère d'un endroit à un autre. Un tel élastomère n'est pas souhaitable, puisqu'il a une faible compatibilité  
35 avec des polyacétals et son mélange à des polyacétals

ne les améliore que peu. Quand on utilise le glycol ci-dessus, c'est-à-dire le polyoxytétraméthylèneglycol seul, l'uniformité de composition de l'élastomère peut être considérée d'une manière plus précise en termes de rapport de partage du polyamide défini ci-dessus. L'utilisation de l'élastomère en polyamide ayant un rapport de partage de polyamide de 0,7 à 1,3 donne une composition de polyacétal ayant une meilleure tenue aux chocs et un matériau étiré et orienté ayant des résistance et module qui sont remarquables.

L'expression "rapport de partage de polyamide" utilisée dans le présent mémoire a la signification suivante. On mélange un échantillon de l'élastomère à au moins un solvant choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'hexafluoroisopropanol, le chloroforme et l'acide formique de manière à dissoudre de 40 à 60 % environ de l'échantillon, et on sépare l'une de l'autre la portion dissoute et la portion non dissoute. On analyse les deux portions par RMN de H<sup>1</sup> dans un solvant mixte de phénol et de deutérochloroforme et on détermine la teneur en polyamide (% en poids) dans la portion dissoute et dans la portion non dissoute, à partir du rapport de l'absorbance entre 3,3 et 3,4 ppm, due aux groupes méthylène adjacents aux atomes d'oxygène du polyoxytétraméthylèneglycol, à l'absorbance entre 2,0 et 2,1 due aux groupes méthylène adjacents au groupe carbonyle du polycapramide. On exprime le rapport de partage du polyamide par l'équation :

$$\text{Rapport de partage du polyamide} = \frac{\text{teneur en polyamide de la portion dissoute}}{\text{teneur en polyamide de la portion non dissoute}}$$

Ce rapport de partage peut également être déterminé par des spectres d'absorption dans l'infrarouge. On dissout les parties séparées d'élastomère, chacune dans de l'hexafluoroisopropanol, jusqu'à une concentra-

tion de 3 à 10 % en poids, et on verse chaque solution sur une plaquette de KBr pour former une pellicule. Dans un spectre d'absorption infrarouge de chaque pellicule, on détermine le rapport d'intensité de la seconde absorption des groupes amide entre 1540 et 1550  $\text{cm}^{-1}$  à l'absorption des liaisons éther entre 1110 et 1115  $\text{cm}^{-1}$ . On détermine, à partir de cela, la teneur en polyamide de chaque portion à l'aide d'une courbe d'étalonnage préparée antérieurement. Le rapport de partage de polyamide, déterminé par les spectres d'absorption dans l'infrarouge, est en accord étroit avec la valeur déterminée par les spectres de RMN. La méthode d'absorption dans l'infrarouge est donc commode quand on peut préparer la courbe d'étalonnage.

Quand ce rapport de partage est inférieur à 0,7 ou dépasse 1,3, l'élastomère a une faible résistance à la traction ou une composition qui n'est pas uniforme, ce qui est indiqué par une faible transparence. Ces élastomères, si on les utilise, n'amélioreront pas suffisamment la tenue aux chocs du polyacétal.

Comme mentionné ci-dessus, le rapport de partage du polyamide est un indice de l'uniformité de la composition. Bien que, à la fois le segment de polycapramide et le segment de polyoxytétraméthylène glycol aient une certaine distribution de masse moléculaire, le rapport de partage du polyamide doit être de 1, pour toute proportion de la portion dissoute, si l'élastomère a été préparé par une polymérisation complètement uniforme. Mais certaines fluctuations de la composition peuvent se produire dans la polymérisation réelle, même si elle est effectuée d'une manière uniforme. L'élastomère en polyamide ayant un rapport de partage de polyamide compris entre 0,7 et 1,3 a des propriétés physiques telles que la flexibilité, la ténacité et la transparence.

Le système de solvants pour mesurer le rapport

de partage de polyamide est choisi correctement en fonction de la teneur et de la masse moléculaire moyenne des segments durs de polycapramide, puisque la solubilité varie en fonction de la teneur en polycapramide et

5 augmente avec une diminution de la masse moléculaire et inversement. Il est souhaitable, en général, d'utiliser un solvant constitué d'un mélange d'éthanol et de chloroforme quand la masse moléculaire moyenne en nombre du polycapramide est comprise entre 400 et 700, un solvant

10 constitué d'un mélange de méthanol et de chloroforme quand la masse moléculaire est comprise entre 700 et 1400, et un solvant constitué d'un mélange de méthanol et d'hexafluoroisopropanol quand la masse moléculaire est comprise entre 1400 et 3000, ou un solvant constitué

15 d'un mélange d'acide formique et de méthanol quand la masse moléculaire est comprise entre 900 et 3000. Quand la masse moléculaire moyenne en nombre du polycapramide est voisine d'une limite où l'on doit changer de système solvant, on peut utiliser l'un ou l'autre des systèmes

20 solvants. On peut choisir à volonté la proportion de chaque constituant du solvant mixte.

Pour préparer l'élastomère de polyamide, on a proposé, jusqu'ici, divers procédés incluant, par exemple, un procédé qui consiste à effectuer une condensation par déshydratation d'un polyamide ayant un groupe

25 carboxyle à chaque extrémité de la molécule et d'un polyoxyalcoylèneglycol en la présence d'un catalyseur (demandes de brevets japonais publiés sous les numéros 56-45419 et 58-11459) et un procédé qui consiste à polymériser un mélange d'acide aminocarboxylique ou d'un lactame ayant au moins 10 atomes de carbone avec un polyoxyalcoylèneglycol et avec un acide dicarboxylique en la

30 présence d'eau (demande de brevet japonais No 57-24808). Dans ce dernier procédé, la polymérisation de lactame a lieu, de préférence, alors que l'estérification n'a guère

35

lieu , et c'est pourquoi le système de polymérisation  
consiste principalement en un mélange de polyamide à  
terminaison carboxy et de polyoxyalcoylèneglycol [voir  
Die Angewante Makromolekulare Chemie, Vol. 74, page 49  
5 (1978)], et ensuite les deux réactifs sont déshydratés  
et condensés. Un autre exemple des procédés proposés  
comprend le chauffage et la fusion d'un mélange d'acide  
 $\epsilon$ -aminocaproïque, de polyoxytétraméthylèneglycol et d'un  
acide dicarboxylique et la polymérisation du mélange  
10 (demande de brevet japonais publiée sous le numéro  
58-21095). Dans ce procédé, la polymérisation de l'acide  
 $\epsilon$ -aminocaproïque se déroule rapidement et produit une  
grande quantité d'eau, un polyamide est préparé de préfé-  
rence pendant la fusion et au stade initial de la polymé-  
15 risation, et c'est pourquoi la condensation d'un poly-  
capramide à terminaison carboxy avec le polyoxytétraméthyl-  
èneglycol a lieu de manière à donner un polyétherester-  
amide.

Dans l'un quelconque de ces procédés, on condense  
20 un polycapramide à terminaison carboxy préparé, au préa-  
lable, ou sur le lieu de la polymérisation, avec un  
polyoxyalcoylèneglycol ; mais la miscibilité mutuelle  
très médiocre des deux réactifs provoque la séparation  
de particules grossières pendant la polymérisation en  
25 donnant un état fondu blanc laiteux qui se conserve jus-  
qu'à la fin de la polymérisation, sans formation d'un  
polymère très uniforme. En particulier, quand le polyoxy-  
alcoylèneglycol ou l'hydrocarbure  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé ont  
une grande masse moléculaire moyenne en nombre, cette  
30 tendance est très prononcée. C'est pourquoi, quand on  
utilise dans ces procédés un polyoxyalcoylèneglycol  
ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 800 à  
3000, l'état fondu a une couleur blanc laiteux et les  
l'élastomère obtenu a un rapport de partition de polyami-  
35 de qui n'est pas supérieur à 0,5 et est donc opaque et

a une résistance médiocre. L'utilisation d'un tel élastomère en polyamide n'améliore guère la tenue aux chocs des polyacétals et la composition à base de polyacétal qui est obtenue ne donne pas de matériau étiré et orienté ayant un module suffisamment grand. C'est pourquoi on ne peut utiliser aucun des procédés ci-dessus pour préparer l'élastomère en polyamide suivant l'invention.

Des procédés qui conviennent pour préparer l'élastomère en polyamide suivant l'invention ne doivent pas donner lieu à la séparation d'une phase grossière et doivent maintenir un état fondu transparent pendant la polymérisation. Un exemple de ces procédés consiste en la polymérisation du caprolactame, d'un acide dicarboxylique et d'un polyoxytétraméthylèneglycol à une température de 150 à 300°C et, de préférence de 180 à 280°C, tout en maintenant la teneur en eau du système de polymérisation entre 0,1 et 1 % en poids. A la différence des procédés mentionnés ci-dessus, ce procédé provoque la formation d'un amide et l'estérification en même temps et permet à la polymérisation de se dérouler, tout en maintenant le système de polymérisation à l'état fondu transparent. La polymérisation achevée, on élimine le caprolactame inaltéré et, si nécessaire, on effectue une post-polymérisation en plus à une température de 200 à 300°C et, de préférence, à une température de 230 à 280°C en obtenant un élastomère transparent ayant un rapport de partage de polyamide de 0,7 à 1,3. On peut se rendre maître de la teneur en eau du système de polymérisation en opérant sous un courant de gaz inerte ou sous pression réduite.

Un autre procédé avantageux consiste à polymériser trois réactifs : un polycapramide ayant un groupe carboxy à chaque extrémité de la molécule, du caprolactame en une quantité représentant au moins 0,7 fois la quantité du polycapramide et un polyoxytétraméthylène-

glycol à une température de 150 à 300°C et, de préférence, de 180 à 280°C, tout en éliminant l'eau formée. Dans ce procédé aussi, la formation d'amide et l'estérification se déroulent simultanément et au fur et à mesure que la polymérisation se déroule, la séparation d'une phase grossière n'a pas lieu et le système de polymérisation passe à l'état fondu uniforme et transparent. La polymérisation achevée, on peut obtenir un élastomère transparent ayant un rapport de partage de polyamide de 0,7 à 1,3 de la même façon que dans le procédé mentionné en premier en éliminant le caprolactame inaltéré et, si nécessaire, en effectuant en plus une post-polymérisation entre 200 et 300°C et, de préférence, entre 230 et 380°C.

Quand, dans ces procédés, on remplace le polyoxytétraméthylèneglycol par un polyoxyéthylèneglycol, un hydrocarbure  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylé, un mélange de ces deux glycols ou un mélange de l'un ou de ces deux glycols et du polyoxytétraméthylèneglycol, il est également possible d'obtenir un élastomère homogène en polyamide ayant une transparence telle que l'indice de turbidité d'une feuille de 1 mm d'épaisseur n'est pas supérieur à 75 %. En outre, quand dans ces procédés on remplace l'acide dicarboxylique par un acide aromatique tricarboxylique ou par un acide aromatique tétracarboxylique qui peut former au moins un cycle imide, on peut également obtenir un élastomère homogène et transparent en polyamide-imide.

On peut préparer un élastomère en polyamide suivant l'invention ayant des segments souples de polyester-glycol en faisant réagir du caprolactame sur un acide dicarboxylique et sur un polyoxyalcoylèneglycol ou sur un hydrocarbure  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylé de manière que le rapport des radicaux d'acide dicarboxylique aux radicaux glycoliques du polymère obtenu soit sensiblement de 1:2, en préparant ainsi un polyamide ayant un radical glycolique

fixé par une liaison ester à chaque extrémité de la molécule (ce polyamide est dénommé, ci-après, tribloc), et en condensant ce tribloc avec un acide dicarboxylique en  $C_4$  à  $C_{20}$ .

5            Quand le glycol est utilisé en excès pour faire réagir l'acide dicarboxylique dans la préparation du tribloc, un excès du glycol reste inaltéré et formera un polyester contenant au moins trois radicaux glycoliques reliés par des radicaux dicarboxyliques. Ceci n'est pas  
10 souhaitable si l'on veut se rendre maître des propriétés de l'élastomère.

D'autre part, quand on utilise de l'acide dicarboxylique en excès, il se forme, outre le tribloc, des multiblocs contenant cinq ou plusieurs motifs en bloc  
15 dans la molécule. Ceci est également indésirable pour se rendre maître des propriétés de l'élastomère.

Par le procédé de préparation d'un tribloc, qui consiste à faire réagir un glycol sur un acide polyamide-dicarboxylique préparé à l'avance par réaction d'un acide  
20 dicarboxylique sur du caprolactame, on ne peut pas obtenir de tribloc uniforme, puisque les deux réactifs qui ont une miscibilité mutuelle médiocre réagissent ensemble en phases séparées. Un tel tribloc, si on le fait réagir sur un acide dicarboxylique, ne donnera pas  
25 d'élastomère transparent et robuste.

C'est pourquoi il est nécessaire, suivant la présente invention, que l'estérification et la polymérisation avec du caprolactame se déroulent simultanément en préparant un tribloc homogène de manière à obtenir un  
30 élastomère transparent et robuste qui est plus efficace pour améliorer la tenue aux chocs des polyacétals. Si le caprolactame polymérise préférentiellement, ou si l'estérification a lieu préférentiellement, il se produit une séparation d'une phase grossière pendant la polymérisation, ce qui donne seulement un tribloc non uniforme et  
35

peu transparent.

Afin de préparer un tribloc uniforme, il est souhaitable de soumettre les ingrédients mentionnés ci-dessus : caprolactame, acide dicarboxylique, et glycol à une condensation par déshydratation avec fusion dans une plage de températures comprise entre 150 et 300°C et, de préférence, entre 180 et 280°C. Il faut effectuer la réaction tout en éliminant l'eau qui se forme du système réactionnel, pour maintenir la teneur en eau du système entre 0,1 et 1,0 % en poids, afin de provoquer l'estérification simultanément avec la polymérisation du caprolactame et se rendre maître de la vitesse de chacune d'entre elles de manière à obtenir un tribloc transparent et homogène. Quand la teneur en eau dépasse 1,0 % en poids, la polymérisation du caprolactame a lieu préférentiellement et il se produit la séparation d'une phase grossière. En revanche, quand la teneur en eau est inférieure à 0,1 % en poids, l'estérification a lieu préférentiellement, le caprolactame réagit à peine et on ne peut pas obtenir le tribloc ayant la composition souhaitée. En outre, les teneurs en eau préférées dans la plage définie ci-dessus sont choisies en fonction des propriétés souhaitées pour le tribloc.

Pour préparer ce tribloc, il est important de se rendre maître de la teneur en eau du système réactionnel. Si on le souhaite, on peut diminuer la teneur en eau du système réactionnel au fur et à mesure que la réaction se déroule. On peut se rendre maître de la teneur en eau en choisissant correctement les conditions réactionnelles, par exemple la température de réaction, le débit du gaz inerte introduit, le degré de diminution de pression et la structure du récipient de réaction. Après avoir effectué la condensation avec déshydratation telle qu'indiquée ci-dessus, on élimine le caprolactame inaltéré pour obtenir un tribloc. Un procédé préféré d'élimination

du caprolactame inaltéré consiste à chauffer le mélange du produit de réaction sous pression réduite pour évaporer le caprolactame. Si on le souhaite, on chauffe encore le résidu après élimination du caprolactame par évaporation, à une température de 200 à 300°C et, de préférence, de 230 à 280°C, pour estérifier une petite quantité des groupes carboxy restants, ce qui permet d'obtenir un tribloc plus homogène. Davantage de groupes carboxy restants sont indésirables, car ces groupes carboxy réagissent sur le tribloc, en en modifiant les propriétés. La quantité de groupes carboxy restants représente, avantagement, jusqu'à 10 équivalents en pourcentage, et de préférence jusqu'à 5 équivalents en pourcentage, des groupes carboxy chargés.

Quand on utilise l'acide aromatique tricarboxylique ou l'acide aromatique tétracarboxylique mentionné ci-dessus, au lieu de l'acide dicarboxylique, pour la préparation du tribloc, on peut obtenir un élastomère homogène et transparent en polyamide-imide, qui a des segments souples de polyesterglycol.

Dans ces procédés, on peut utiliser des catalyseurs d'estérification comme accélérateurs de polymérisation. Des exemples préférés de ces catalyseurs englobent l'acide phosphorique, des orthotitanates de tétraalcoyle, tels que l'orthotitanate de tétrabutyle, des orthozirconates de tétraalcoyle, tels que l'orthozirconate de tétrabutyle, des catalyseurs à l'étain, tels que l'oxyde d'étaindibutyle et le laurate d'étaindibutyle, des catalyseurs au manganèse, tels que l'acétate de manganèse et des catalyseurs au plomb, tel que l'acétate de plomb. On peut ajouter le catalyseur au stade initial de la polymérisation ou au stade intermédiaire de polymérisation.

Afin d'augmenter la stabilité à la chaleur de l'élastomère en polyamide utilisé dans la présente invention, on peut utiliser divers agents stabilisants,

tels que des agents donnant de la résistance à la température et des agents anti-oxydants. On peut ajouter ces agents stabilisants à n'importe quel stade, à savoir au stade initial, au stade intermédiaire ou au dernier  
5 stade de polymérisation, ou quand on mélange l'élastomère à des polyacétals. Des agents de stabilisation à la chaleur qui conviennent englobent : divers phénols à empêchement stérique, par exemple le N,N'-hexaméthylène-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxycinnamamide, le 4,4'-bis-  
10 (2,6-di-tert-butylphénol), et le 2,2'-méthylène-bis(4-éthyl-6-tert-butylphénol) ; des amines aromatiques, par exemple la N,N'-bis(β-naphtyl)-p-phénylènediamine, la N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, et la poly(2,2,4-triméthyl(1,2-dihydroquinoléine ; des sels de cuivre, par  
15 exemple du chlorure de cuivre et de l'iodure de cuivre ; des composés soufrés, par exemple du thiodipropionate de dilauryle ; et des composés phosphorés.

Les proportions de mélange du polyacétal et de l'élastomère en polyamide de la composition suivant  
20 l'invention doivent être de 70 à 97 % en poids et de 30 à 3 % en poids, respectivement, par rapport au poids total de ces deux constituants. Quand la proportion d'élastomère est inférieure à 3 % en poids, l'effet d'amélioration de la tenue aux chocs envisagé suivant  
25 l'invention ne sera pas suffisant et le matériau étiré et orienté n'aura pas une activité superficielle adéquate. Quand cette proportion dépasse 30 % en poids, la rigidité de la composition s'abaissera d'une manière prononcée.

30 Quand les proportions de mélange des constituants (A) et (B) sont dans la plage définie ci-dessus, la composition peut avoir l'activité superficielle souhaitée, le grand module d'au moins 10 GPa, et la grande résistance, bien que la proportion du constituant (B) soit  
35 de préférence comprise entre 30 et 5 % en poids.

On prépare avantageusement la composition à base de polyacétal, suivant l'invention, par mélange à l'état fondu. On peut effectuer le mélange à l'état fondu par des moyens connus, par exemple par des mélangeurs

5 Banbury, des cylindres mélangeurs, et des extrudeuses à une vis ou à deux vis jumelles, en général en opérant à des températures de 150 à 230°C.

Il est possible d'incorporer à la composition à base de polyacétal suivant l'invention d'autres ingrédients, par exemple des pigments, des colorants, des ren-  
10 forts, des charges, des stabilisants à la chaleur, des anti-oxydants, des agents de nucléation, des lubrifiants, des plastifiants, des agents antistatiques, des agents de démoulage, et d'autres polymères, à un stade quelconque  
15 à tel que le stade de mélange ou le stade de moulage.

On peut mouler la composition à base de polyacétal ainsi obtenu par des procédés connus utilisés communément pour des résines thermoplastiques à mouler, par exemple le moulage par injection et le moulage par  
20 extrusion.

Le matériau étiré et orienté suivant l'invention doit avoir un module de traction d'au moins 10 GPa. Quand on utilise un homopolymère à base d'acétal comme constituant (A), le matériau étiré et orienté ayant un  
25 module de traction inférieur à 10 GPa aura une résistance à la traction inférieure à 1,0 GPa, ce qui ne convient pas pour une utilisation pratique dans de nombreuses applications. Le matériau étiré et orienté ayant un module de traction de 20 à 60 GPa aura une résistance à la  
30 traction comprise entre 1,1 et 2,0 GPa, ce qui est très souhaitable. En particulier, le matériau ayant un module de traction compris entre 30 et 60 GPa aura une résistance à la traction comprise entre 1,2 et 2,0 GPa, ce que l'on préfère de beaucoup. En revanche, quand on  
35 utilise un copolymère à base de polyacétal comme consti-

tuant (A), il est souhaitable que le matériau étiré et orienté ait un module de traction d'au moins 10 GPa et une résistance à la traction d'au moins 0,7 GPa.

Le rapport de masse volumique, qui est défini  
5 comme le rapport (%), entre la masse volumique apparente d'un matériau en polyacétal après étirage à celle avant étirage indique la compacité du matériau étiré. Il est souhaitable que le rapport de masse volumique soit le plus élevé possible, puisque le matériau étiré est alors  
10 le plus compact et ses résistances transversales, c'est-à-dire la résistance à l'essai au noeud, la résistance au crochet et la résistance au flambage, sont les plus grandes. En revanche, un faible rapport de masse volumique est très peu souhaitable, puisque le matériau étiré  
15 aura plus de vide et plus tendance à la fibrillation. Quand le rapport de masse volumique est extrêmement bas, la résistance de ce matériau étiré est très basse, il peut se délaminer et subir un flambage et sa tenue aux produits chimiques, sa tenue à la chaleur et sa tenue  
20 aux intempéries sont également médiocres.

Le rapport de masse volumique du matériau étiré suivant l'invention est, en général, d'au moins 85 % et, de préférence, d'au moins 90 % et, tout particulièrement, d'au moins 100 %. Le matériau étiré ayant un rapport de  
25 masse volumique d'au moins 100 % est très transparent et n'a pratiquement pas de défauts de structure. En outre, le matériau étiré ayant un module de traction de 30 à 55 GPa et un rapport de masse volumique d'au moins 100 % est tout particulièrement préféré, parce qu'il a une  
30 structure à chaîne très ordonnée presque complètement étirée.

En outre, le matériau étiré suivant l'invention a une grande résistance à l'essai au noeud et une grande résistance au crochet, et a une adhérence remarquable.  
35 Sa résistance au crochet est en général de l'ordre de

0,4 à 0,7 GPa et son adhérence au caoutchouc est en général de l'ordre de 0,3 à 0,7 kg/mm<sup>2</sup>, ce qui est plus que deux fois supérieur à l'adhérence des matériaux classiques à base de polyacétal.

5           Comme mentionné ci-dessus, le matériau étiré suivant l'invention a un grand module de traction, et une grande résistance de traction et, en outre, de grandes résistances transversales et, en particulier, une activité superficielle bien supérieure à celle du matériau classique à base de polyacétal. Dans un mélange étiré de 10           résine et d'élastomère, l'élastomère ne contribue pas normalement au module de traction ou à la résistance de traction ; la valeur de chaque propriété est plutôt abaissée au moins en proportion de la teneur en élastomère. Mais, contrairement à cette attente, on n'observe 15           pas de diminution importante de ces propriétés, même quand la teneur en élastomère en polyamide atteint jusqu'à 10 % en poids. La raison n'en est pas clairement élucidée pour l'instant. Comme l'élastomère servant de 20           constituant (B) est présent sous la forme d'une fine dispersion dans le polyacétal, et comme le matériau étiré présente de la transparence, l'élastomère est orienté linéairement dans la direction d'étirage, sans perturber l'orientation d'ordre très élevé du polyoxyméthylène. En outre, la liaison amide de l'élastomère 25           est très polaire et hydrophile. Ces propriétés sont présentes effectivement seulement après que l'élastomère a été orienté sous forme linéaire, comme mentionné ci-dessus. C'est pourquoi la grande aptitude à adhérer à 30           d'autres matériaux peut être donnée, semble-t-il, au matériau étiré et orienté.

          Il est pratique de préparer le matériau étiré suivant l'invention en étirant un matériau non étiré consistant principalement en la composition à base de 35           polyacétal suivant l'invention. Ce matériau non étiré

est préparé, par exemple, en mélangeant des pastilles de l'élastomère en polyamide à des pastilles du polyacétal, en extrudant avec fusion ces pastilles mélangées en utilisant une extrudeuse à vis, et en enroulant l'extrudat après refroidissement. On peut ainsi obtenir un

5 matériau uniformément mélangé ayant une bonne étirabilité.

Mais le matériau étiré, suivant l'invention, peut être préparé par d'autres procédés, suivant l'usage final qui est envisagé pour ce matériau. C'est ainsi,

10 par exemple que l'on peut utiliser le procédé proposé antérieurement à la demande de brevet japonais publiée sous le No 60-183122, qui consiste à étirer un matériau non étiré, tel que mentionné ci-dessus, avec un grand rapport d'étirage, tout en faisant passer le matériau

15 dans un fluide sous pression pour appliquer de la pression au matériau, et tout en le chauffant à une température n'excédant pas son point de ramollissement. Suivant ce procédé, on peut effectuer l'étirage sous une pression uniforme et à une température uniforme et la pression

20 appliquée permet d'obtenir un matériau étiré ayant une texture compacte et dense, une grande résistance transversale ainsi qu'un grand module et une grande résistance.

En se reportant au dessin annexé qui représente un appareil d'étirage destiné à la préparation du matériau étiré, on donne ci-dessous un mode de réalisation de la préparation. Une charge (A) de la composition à base de polyacétal est étirée par passage continu à travers un fluide (C) chauffé et mis sous pression introduit dans un dispositif d'étirage (B), en faisant

25 tourner des rouleaux de tirage 11 et 11' à une vitesse périphérique supérieure à celle de rouleaux de chargement 2, 2', la charge recevant une pression isotrope d'un fluide environnant et le produit étiré étant enroulé. Les deux extrémités du dispositif d'étirage (B)

30 sont munies de joints 3,4 et 5 et 6 qui permettent à

la charge et au matériau étiré de passer doucement, mais qui n'impliquent pas de perte de pression interne dans le dispositif d'étirage (B). La pression est réglée par une vanne de commande de pression 10.

5           On peut donner les propriétés souhaitées au matériau étiré suivant l'invention en y incorporant des additifs ou des charges convenables, suivant ce qui est exigé. Ces additifs englobent, par exemple, des absor-  
10           beurs d'ultraviolet, des anti-oxydants et des stabilisants à la chaleur, des agents retardant la propagation du feu, des huiles, des lubrifiants, des plastifiants, des agents antistatiques, des colorants et des agents adoucissants et ces charges englobent, par exemple, du noir de carbone, des barbes, des fibres de carbone, des  
15           fibres de verre, des fibres aramides, des céramiques et du polyfluorure de vinylidène.

          La composition à base de polyacétal suivant l'invention a une remarquable tenue aux chocs et un grand module de flexion et, en plus, un grand brillant, ce qui  
20           permet d'obtenir des objets moulés ayant un bel aspect. Comme elle a ses caractéristiques, la composition à base de polyacétal suivant l'invention est utilisée avec avantage dans diverses applications, par exemple dans les domaines de l'électronique, des machines électriques  
25           et des automobiles, des machines et de la bureautique.

          Le matériau étiré à base de polyacétal suivant la présente invention a un grand module de traction, une grande résistance à la traction, une grande masse volumique et est remarquable du point de vue de la résistance à l'essai au noeud, de la résistance au crochet, de  
30           la résistance au flambage, de la résistance à la flexion, de la résistance aux chocs, des propriétés adhésives et de l'activité superficielle, et est bon pour diverses autres propriétés telles que la tenue à la fatigue en  
35           flexion, la durabilité, la tenue au fluage, un faible

allongement, les propriétés contraintes de déformation, la stabilité de dimension, la tenue au retrait thermique, un faible coefficient de dilatation linéaire, la tenue à la chaleur, la tenue aux produits chimiques et la tenue à l'eau de mer, la tenue aux solvants, la tenue à l'eau chaude, la tenue aux intempéries, la tenue à la corrosion, la tenue aux températures cryogéniques, un faible coefficient de friction, l'aptitude à être mis en forme, la sécurité et l'aptitude à être nettoyé. En outre, ce matériau étiré peut être transformé en objet de n'importe quelle forme telle qu'en tige ronde, en tige carrée, en produit de forme particulière, en tube, en feuille, en bande et en fil. C'est pourquoi le matériau étiré suivant l'invention peut être utilisé dans un grand nombre de domaines où l'on a besoin de produits ayant un grand module et une grande résistance. Des applications possibles du matériau étiré, suivant l'invention, englobent par exemple des cordes, des câbles, des éléments tendeurs de fibres optiques, des câbles résistants tels que des câbles aériens, des substituts de câbles en acier ; des tissus tissés ou tricotés, tels que des filets de pêcheur, d'autres filets, des tentes, des voiles, des tissus filtrants, des toiles et des vêtements ; des articles de sport ou de loisirs, tels que des cordes à boyaux, des câbles pour la pêche, des matériaux pour le travail artisanal et des fleurs artificielles ; des matériaux servant à des fins d'information et de communication tels que des supports de bandes enregistreuses ; des matériaux pour produits composites avec des caoutchoucs, tels que des câblés de pneumatiques, des tringles de talons de pneumatiques, des renforts de courroies, des tuyaux souples et des conduits ; des matériaux pour le génie civil ou pour la construction, tels que des renforts de béton pour des ouvrages de protection en béton et des grilles ; des matériaux composites en

caoutchouc, en béton ou en matière plastique, sous la forme de nids d'abeilles, de skis, de cannes à pêche, de plaquettes de circuits imprimés, et diverses feuilles et plaques renforcées par des fibres ; et des matériaux pour d'autres produits composites avec du papier, du bois, des céramiques, du cuir, du verre ou des métaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Les propriétés des compositions et des élastomères sont déterminées par les procédés suivants.

- 10 (1) Résistance à la traction et allongement à la traction.

Suivant la norme ASTM D638, on fait des mesures sur des éprouvettes en forme d'haltères (d'une épaisseur de 3,18 mm pour les compositions, de 1 mm pour les élastomères) à l'état très sec.

- 15 (2) Module de flexion.

Suivant la norme ASTM D790, on fait des mesures sur des éprouvettes de 3,18 mm d'épaisseur, à l'état très sec.

- 20 (3) Résistance aux chocs Izod.

Suivant la norme ASTM D256, on fait des mesures sur des éprouvettes entaillées de 3,18 mm d'épaisseur à l'état très sec à 23°C.

- (4) Brillant relatif.

- 25 (5) Suivant la norme ASTM D523, on mesure le brillant de chaque échantillon et on représente le brillant trouvé par la valeur (%) par rapport au brillant d'une résine-témoin à base de polyacétal.

- (5) Viscosité relative de l'élastomère.

- 30 Mesurée dans le m-crésol à une concentration de 0,5 % poids/volume à 30°C.

- (6) Indice de turbidité d'un élastomère.

- 35 Suivant la norme ASTM D 1003, on effectue les mesures sur des feuilles d'une épaisseur de 1 mm en utilisant un appareil à mesurer la turbidité.

(7) Température de décomposition thermique de l'élastomère.

On détermine la température de début de perte de poids en utilisant une thermobalance différentielle à une vitesse de chauffage de 10°C/minute.

(8) Rapport de partition du polyamide de l'élastomère.

On divise une feuille d'élastomère de 1 mm d'épaisseur en pièces de forme linéaire. On ajoute environ 1 g des pièces, prises comme échantillon d'essai, à 100 ml d'un solvant (choisi parmi ceux mentionnés précédemment). On agite le mélange à 25°C pendant 3 heures et on sépare la portion dissoute et la portion non dissoute l'une de l'autre par centrifugation ou par filtration. Puis on effectue une mesure de RMN de H<sup>1</sup> sur chaque portion dans un mélange de phénol et de deutérochloroforme (phénol 10 % en poids). On détermine la teneur en polyamide de chaque portion à partir du rapport de l'absorbance entre 3,3 et 3,4 ppm due aux groupes méthylène réunissant des atomes d'oxygène des segments de polyoxytétraméthylène-glycol à l'absorbance entre 2,0 et 2,1 ppm due aux groupes méthylène joignant des groupes carbonyle des segments de polycapramide. On détermine le rapport de partage de polyamide avec l'équation suivante :

$$\text{Rapport de partage de polyamide} = \frac{\text{Teneur en polyamide de la partie dissoute}}{\text{Teneur en polyamide de la partie non dissoute}}$$

On utilise un mélange d'hexafluoroisopropanol et de méthanol comme solvant pour le partage en une quantité de 50 ml.

On détermine les propriétés des matériaux étirés par les procédés suivants.

(1) Module de traction, résistance à la traction, et résistance au crochet.

Suivant JIS K7113 (1981), on fait des mesures en

utilisant une machine à mesurer la traction (Instron Co.).  
 On mesure le module de traction par un système à jauge  
 de contrainte différentielle transversale. On mesure la  
 résistance à la traction en enroulant un échantillon de  
 5 plusieurs tours sur deux mandrins nervurés en acier  
 inoxydable séparés de 20 cm l'un de l'autre et en tirant  
 l'un des mandrins à une vitesse de 10 cm à la minute.

(2) Rapport de masse volumique.

10 On mesure la masse volumique apparente avant et  
 après l'étirage par le procédé de coule et flotte de  
 JIS K7112-1980, en utilisant une solution aqueuse de car-  
 bonate de potassium anhydre comme milieu, en opérant à  
 20 ± 5°C, et on détermine le rapport de masse volumique  
 par l'équation suivante :

15

$$\text{Rapport de masse volumique (\%)} = \frac{\text{Masse volumique apparente du matériau après étirage}}{\text{Masse volumique apparente du matériau avant étirage}} \times 100$$

20 On mesure la masse volumique apparente avant  
 étirage sur un échantillon préparé en mettant 1 g d'un  
 matériau étiré donné dans un bécher de 50 ml, en faisant  
 fondre le matériau en le chauffant sous un courant  
 d'azote entre 190 et 200°C environ pendant 10 minutes et  
 en laissant le matériau se refroidir à 20°C.

25 (3) Adhérence.

30 On frotte la surface d'un échantillon avec du  
 papier émeri No 40. On trempe l'échantillon dans de  
 l'hexafluoroisopropanol à température ambiante pendant  
 30 secondes environ et on le sèche. On durcit un adhésif  
 dans lequel on a inséré une partie d'extrémité de l'échan-  
 tillon obtenu. On enlève ensuite l'échantillon en mesu-  
 rant la contrainte. L'adhérence est déterminée par la  
 contrainte trouvée sur toute la surface de la partie  
 insérée.

35 Dans le cas d'un adhésif époxydique, on introduit

une partie d'extrémité de l'échantillon dans l'adhésif sous la forme d'un cylindre de 20 mm de diamètre extérieur et de 20 mm de longueur, et on durcit la résine époxydique à l'air.

5 Dans le cas d'un adhésif au caoutchouc, on trempe l'échantillon frotté de la même façon avec du papier émeri dans de l'hexafluoroisopropanol en opérant à la température ambiante pendant 30 secondes, puis on le trempe ensuite dans une dispersion aqueuse contenant un  
10 latex résorcine-formol, préparé par le procédé habituel et on lui fait subir un traitement thermique à 160°C. On insère une des parties d'extrémité de l'échantillon traité dans du caoutchouc CF (caoutchouc synthétique fourni par Asahi Chemical Industry Co.), on forme un carré de  
15 10 mm, on vulcanise le caoutchouc en le chauffant à 150°C pendant 30 minutes, puis on enlève l'échantillon. L'adhérence est calculée à partir de la contrainte mesurée quand on enlève l'échantillon.

Dans les exemples, un dispositif d'étirage tel que représenté au dessin et un dispositif d'étirage analogue sont montés ensemble en série pour effectuer un étirage continu en deux stades. On utilise une huile de silicone comme fluide à mettre sous pression.

Exemple de préparation 1. Préparation d'un élastomère  
25 en polyamide (B-1).

Dans un réacteur en acier inoxydable de 5 litres de capacité, muni d'un agitateur, d'une tubulure d'entrée d'azote et d'une tubulure de sortie du produit distillé, on charge 1050 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse  
30 moléculaire moyenne en nombre 1980,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 77 g d'acide adipique, 540 g de caprolactame, 1,5 g d'acide phosphorique et 1,5 g de N,N'-hexaméthylène-bis(3,5-di-tert-4-hydroxycinnamamide) (anti-oxydant fourni par Ciba-Geigy Corp. sous la marque Irganox 1098). On effec-  
35 tue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures tout en

faisant passer de l'azote à un débit de 450 ml/minute. Puis on ajoute 3,0 g d'orthotitanate de tétraisopropyle et 3,0 g de poly(2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine) (marque de fabrique Nocrac 224 : anti-oxydant), et on met le réacteur sous vide peu à peu, en opérant à 260°C jusqu'à obtention d'une pression de 1 torr. Dans ces conditions, on évapore le caprolactame inaltéré du réacteur en 15 minutes. On laisse la polymérisation ensuite se dérouler sous pression réduite à 260°C, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Les propriétés de l'élastomère sont les suivantes : teneur en polyoxytétraméthylèneglycol : 73 % en poids, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide : 713, viscosité relative : 2,04, indice de turbidité : 35 %, point de fusion : 178°C, résistance à la traction : 380 bar, allongement à la traction : 930 %. Pendant la polymérisation, les conversions en caprolactame 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 36, 38 et 60 %, respectivement ; les pourcentages de diminution de l'indice d'acide 1, 2, et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 38, 55 et 98 et les teneurs en eau du système de polymérisation 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 0,5, 0,4 et 0,6 % en poids respectivement.

Le rapport de partage du polyamide de l'élastomère est déterminé en mettant 1 g de l'élastomère dans 100 ml de méthanol, en agitant le mélange pendant 3 heures et en centrifugeant le mélange pour séparer la partie de la portion dissoute et de la portion non dissoute l'une de l'autre. La proportion de la partie dissoute est de 52 % en poids et les teneurs en polyamide de la portion dissoute et de la portion non dissoute sont de 26 % en poids et de 29 % en poids, respectivement. Le rapport de partage de polyamide est donc de 0,90.

Exemple 2. Préparation 2. Préparation d'un élastomère de polyamide (B-2)

On charge le même réacteur que celui utilisé dans l'exemple de préparation 1, de 1365 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 2040,  $\overline{M_{vis}}/\overline{M_n} = 1,45$ ), de 111 g d'acide téréphtalique, de 490 g de caprolactame, de 1,8 g d'acide phosphorique et de 1,8 g d'Irganox 1098. On effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, tout en faisant passer de l'azote à un débit de 500 ml/minute. Puis on ajoute 3,6 g d'orthotitanate de tétraisopropyle et 3,6 g de Nocrac 224, et on met le réacteur sous vide peu à peu en opérant à 260°C jusqu'à obtention d'une pression de 1 torr. Dans ces conditions, le caprolactame inaltéré s'évapore du réacteur en 20 minutes. Puis on laisse la polymérisation se dérouler sous pression réduite à 260°C pendant 4 heures, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Les propriétés de cet élastomère sont les suivantes : teneur en polyoxytétraméthylèneglycol : 75 % en poids, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide : 680, viscosité relative : 1,92, indice de turbidité : 32 %, point de fusion : 183°C, résistance à la traction : 350 bar et allongement à la traction : 930 %. Pendant la polymérisation, les conversions du caprolactame 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 39, 54 et 70 %, respectivement ; les pourcentages de diminution de l'indice d'acide 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 43, 58 et 98, respectivement ; et les teneurs en eau du système de polymérisation 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 0,4, 0,4 et 0,2 % en poids, respectivement.

De la même manière que dans l'exemple de préparation 1, on détermine par traitement au méthanol le rapport de partage du polyamide de cet élastomère. Les résultats sont les suivants : proportion de portion dissoute : 52 % en poids, teneur en polyamide de la portion

dissoute : 23 % en poids, teneur en polyamide de la portion non dissoute : 26 % en poids, rapport de partage du polyamide : 0,88.

Exemple de préparation 3. Préparation d'un élastomère de polyamide (B-3)

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

On charge le même réacteur que celui utilisé à l'exemple de préparation 1, de 885 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 1770,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,4$ ), de 115 g d'acide décanedicarboxylique, de 1002 g de caprolactame, de 1,8 g d'acide phosphorique et de 1,8 g d'Irganox 1098. On effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, tout en faisant passer de l'azote à un débit de 450 ml/minute. Puis on ajoute 3,6 g d'orthotitanate de tétraisopropyle et 3,6 g de Nocrac 224, et on fait peu à peu le vide dans le réacteur en opérant à 260°C jusqu'à obtention d'une pression de 1 torr. Dans ces conditions, le caprolactame inaltéré s'évapore du réacteur en 15 minutes. Puis on laisse la polymérisation se dérouler sous pression réduite à 260°C pendant 3 heures, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Les propriétés de cet élastomère sont les suivantes : teneur en polyoxytétraméthylèneglycol : 55 % en poids, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide : 1450, viscosité relative ; 1,79, indice de turbidité : 47 %, point de fusion : 205°C, résistance à la traction : 530 bar , et allongement à la traction : 720 %. Pendant la polymérisation, les conversions du caprolactame 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 36, 54 et 63 %, respectivement ; les pourcentages de diminution de l'indice d'acide 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 39, 55 et 98, respectivement ; et les teneurs en eau du système de polymérisation 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 0,3, 0,5 et 0,4 % en poids, respectivement.

Le rapport de partage du polyamide de cet élastomère est de 0,92 (portion dissoute 47 % en poids), tel que déterminé de la même façon qu'à l'exemple de préparation 1, mais en utilisant un mélange d'acide formique et de méthanol dans le rapport 30:70 (en volume).

Exemple de préparation 4. Préparation d'un élastomère de polyamide (B-4).

On charge le même réacteur que celui utilisé à l'exemple de préparation 1, de 524 g de polyoxytétraméthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 990), de 78 g d'acide adipique, de 1246 g de caprolactame, de 1,2 g d'acide phosphorique et de 1,2 g d'Irganox 1098, et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures tout en faisant passer de l'azote à un débit de 500 ml/minute. Puis on ajoute 2,4 g d'orthotitanate de tétraisopropyle et 2,4 g de Nocrac et on met le réacteur sous vide peu à peu à 260°C, jusqu'à obtention d'une pression de 1 torr. Dans ces conditions, le caprolactame inaltéré s'évapore du réacteur en 15 minutes. Puis on laisse la polymérisation se dérouler sous pression réduite à 260°C pendant 3,5 heures, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Les propriétés de cet élastomère sont les suivantes : teneur en polyoxytétraméthylèneglycol : 37 % en poids, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide : 1630, viscosité relative : 2,03, indice de turbidité 58 %, point de fusion : 209°C, résistance à la traction : 650 bar , et allongement à la traction : 53 %. Pendant la polymérisation, les conversions du caprolactame 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 36, 51 et 63 %, respectivement ; les pourcentages de diminution de l'indice d'acide 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 42, 60 et 98 ; et les teneurs en eau 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 0,6, 0,5 et 0,4 % en poids, respectivement.

Exemple de préparation 5. Préparation d'un élastomère de polyamide (B-5).

On charge le même réacteur que celui utilisé à l'exemple de préparation 1, de 874 g d'un polyoxyéthylène-glycol (masse moléculaire moyenne en nombre 1530), de 95 g d'acide téréphtalique, de 531 g de caprolactame, de 1,5 g d'acide phosphorique et de 1,5 g d'Irganox, et on effectue la polymérisation à 260°C et sous 400 Pa pendant 4 heures. Puis on ajoute 1,5 g de zirconate de tétrabutyle et on met peu à peu le réacteur sous vide à 250°C, pour éliminer le caprolactame inaltéré. On laisse ensuite la polymérisation se dérouler sous 1 torr pendant 3 heures, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Cet élastomère contient 70 % en poids de polyoxyéthylène-glycol et a une viscosité relative de 1,85, un indice de turbidité de 43 %, une résistance à la traction de 285 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement à la traction de 870 %.

Exemple de préparation 6. Préparation d'un élastomère en polyamide (B-6).

Dans un flacon amovible de 500 ml de capacité, muni d'un agitateur, d'une tubulure d'entrée de l'azote et d'une tubulure de sortie du produit distillé, on charge 41,4 g de caprolactame, 40 g d'un polyoxytétraméthylène-glycol (masse moléculaire moyenne en nombre 1980), 40 g d'un Polytail HA (polyoléfine-glycol, masse moléculaire en nombre 2200, Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 5,6 g d'acide adipique, 0,13 g de N,N'-bis(β-naphtyl)-p-phénylènediamide (inhibiteur de vieillissement thermique : marque de fabrique : Nacrac white"), et 0,13 g d'acide phosphorique et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, tout en faisant passer de l'azote à un débit de 30 ml/minute. Puis on ajoute 0,26 g de titanate de tétraisopropyle et 17,4 g de caprolactame inaltéré sont éliminés par évaporation.

sous 1 torr pendant 15 minutes. On laisse ensuite la polymérisation s'effectuer à 260°C pendant 4 heures, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Cet élastomère contient 72 % en poids de polyoxytétraméthylène-glycol et de polyoléfineglycol et a une viscosité relative de 1,78, un indice de turbidité de 47 %, une résistance à la traction de 274 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement à la traction de 930 %. Pendant la polymérisation, les rendements d'estérification 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 61, 75 et 84 %, respectivement. Les conversions du caprolactame 1, 2 et 4 heures après le début de la polymérisation sont de 42, 40 et 58 %, respectivement ; et la teneur en eau du système de polymérisation est comprise entre 0,4 et 0,8 % en poids.

15 Exemple de préparation 7. Préparation d'un élastomère en polyamide (B-7).

On prépare un élastomère en polyamide contenant 66 % en poids d'un polyoxytétraméthylène-glycol (masse moléculaire moyenne en nombre 2010,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ) par le protocole opératoire de l'exemple de préparation 1. Cet élastomère a une viscosité relative de 1,95, un indice de turbidité de 35 %, une résistance à la traction de 340 bar , et un allongement à la traction de 890 %.

25 Exemple de préparation 8. Préparation d'un élastomère en polyamide-imide (B-8).

On charge le même réacteur que celui utilisé dans l'exemple de préparation 1, de 669 g de caprolactame, de 126 g d'acide trimellitique, de 1206 g d'un polyoxytétraméthylène-glycol (masse moléculaire moyenne en nombre 2010,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), de 5,4 g de Nocrac 224, et de 1,8 g d'acide phosphorique, et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, tout en faisant passer le N<sub>2</sub> à un débit de 800 ml/minute. Les teneurs en eau du système de polymérisation 1, 2 et 4

heures après le début de la polymérisation sont de 0,7, 0,4 et 0,3 % en poids, respectivement. Puis on ajoute 5 g d'orthotitanate de tétrabutyle et on met peu à peu le réacteur sous vide à 260°C, ce qui fait s'évaporer 202 g du caprolactame inaltéré en 1 heure. On laisse ensuite la polymérisation se dérouler pendant 4 heures, sous un vide allant jusqu'à 1 torr. On sort le produit de réaction sous la forme d'un fil par une filière prévue au fond du réacteur et on le fait passer dans l'eau et on le bobine. On obtient ainsi un élastomère transparent jaune pâle.

Cet élastomère contient 67 % en poids de segments de polyoxytétraméthylèneglycol. Il s'avère que les segments de polyamide-imide ont une masse moléculaire moyenne en nombre (exprimée en masse moléculaire moyenne en nombre de l'acide polyamide-imide dicarboxylique) de 990. Les propriétés de cet élastomère sont les suivantes : viscosité relative : 1,94, point de fusion : 200°C, dureté Shore : 81 A, résistance à la traction 380 bar, allongement à la traction : 880 %, indice de turbidité : 35 %, température de début de la décomposition thermique : 315°C, température de perte de poids à 10 % : 420°C et température de perte de poids à 30 % : 445°C.

Exemple de préparation 9. Préparation d'un élastomère en polyamide-imide (B-9).

On charge le même réacteur que celui utilisé à l'exemple de préparation 1, de 938 g d'un polyoxyéthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 1970), de 262 g de caprolactame, de 100 g d'acide trimellitique, de 1,3 g d'acide phosphorique, et de 5,4 g d'Irganox 1098. Puis on effectue la réaction suivant le mode opératoire de l'exemple de préparation 1, si ce n'est que l'on met le réacteur sous vide jusqu'à une pression réduite de 280 Pa au lieu d'introduire de l'azote, ce qui donne un élastomère transparent en polyamide-imide

dans lequel les segments de polyamide-imide ont une masse moléculaire moyenne en nombre de 660, la teneur en segments de polyoxytétraméthylèneglycol étant de 75 % en poids. Les propriétés de cet élastomère sont les suivantes : viscosité relative : 1,90, point de fusion : 170°C, résistance à la traction : 230 bar, allongement à la traction : 1050 %, indice de turbidité : 37 %, température de début de la décomposition thermique : 330°C, température de perte de poids à 10 % : 385°C et température de perte de poids à 30 % : 406°C.

Exemple de préparation 10. Préparation d'un élastomère en polyamide-imide (B-10).

Dans un ballon amovible de 500 ml de capacité, muni d'un agitateur, d'une tubulure d'entrée de l'azote et d'une tubulure de sortie du produit distillé, on charge 120 g d'un polyoxyéthylèneglycol, d'une masse moléculaire moyenne en nombre de 1010, 22,8 g d'anhydride trimellitique, 71,2 g de caprolactame, 0,21 g d'acide phosphorique et 0,21 g d'un anti-oxydant (Nocrac 224), et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 6 heures, tout en faisant passer de l'azote à un débit de 50 ml/minute. Puis on ajoute 0,4 g de zirconate de tétrabutyle et on évapore le caprolactame inaltéré à 260°C sous pression réduite. On laisse ensuite la polymérisation se dérouler dans les mêmes conditions pendant 3 heures, ce qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Les caractéristiques de cet élastomère sont les suivantes : teneur en segments de polyoxyéthylèneglycol : 61 % en poids, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide-imide : 640, indice de turbidité : 30 %, résistance à la traction : 190 bar, allongement à la traction : 950 %, viscosité relative : 1,90, point de fusion : 150°C, température de début de la décomposition thermique : 330°C, température de perte de poids à 10 % : 401°C et température de perte de poids à 30 % : 420°C.

Exemple de préparation 11. Préparation d'un élastomère  
en polyamide-imide (B-11).

Dans le même ballon amovible que celui utilisé  
à l'exemple de préparation 10, on charge 59,2 g de capro-  
5 lactame, 100 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse  
moléculaire moyenne en nombre 2040,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ),  
10,7 g d'anhydride pyromellitique, 0,15 g d'acide phos-  
phorique, et 0,2 g d'un anti-oxydant (Nocrac 224), et on  
effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, tout  
10 en faisant passer de l'azote à un débit de 50 ml/minute.  
La teneur en eau du système réactionnel en polymérisa-  
tion est de 0,2 à 0,5 % en poids. Puis on ajoute 0,3 g  
d'orthotitanate de tétraisopropyle et on met le ballon  
peu à peu sous vide à 260°C, ce qui élimine le caprolac-  
15 tème inaltéré par évaporation. Puis on laisse la polymé-  
risation se dérouler pendant 5 heures, sous 1 torr, ce  
qui donne un élastomère transparent jaune pâle. Les ca-  
ractéristiques de cet élastomère sont les suivantes :  
teneur en polyoxytétraméthylèneglycol : 71 % en poids,  
20 masse moléculaire moyenne en nombre des segments de  
polyamide-imide : 830, indice de turbidité : 43 %, dureté  
Shore 85A, résistance à la traction : 310 bar,  
allongement à la traction : 1030 %, viscosité relative :  
2,28, point de fusion : 214°C, température de début de  
25 la décomposition thermique : 337°C, température de perte  
de poids à 10 % : 438°C, et température de perte de  
poids à 30 % : 451°C.

Exemple de préparation 12. Préparation d'un élastomère  
en polyamide-imide (B-12).

30 Dans un récipient muni d'un agitateur et d'un  
condenseur à reflux, on charge 600 g de tétrahydrofuran-  
ne (THF) et 25,5 g d'éthylèneglycol. Puis on ajoute, tout  
en agitant, 300 g d'acide tungstophosphorique  
( $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) qui a été mis sous forme anhydre par chauff-  
35 fage à 250°C pendant 3 heures (le rapport molaire de

l'éthylèneglycol à l'acide tungstophosphorique est de 4:1 environ). Après avoir continué à agiter pendant 4 heures à 60°C, on laisse le mélange au repos à la température ambiante et il se sépare en deux couches. On élimine le THF inaltéré de la couche supérieure par distillation, ce qui donne 126 g d'un polymère visqueux transparent. Des mesures de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) et de RMN de  $^{13}\text{C}$  (400 MHz) montrent que ce polymère est un polyétherglycol, c'est-à-dire un copolymère d'éthylèneglycol et de THF en un rapport molaire de 1/9, les motifs d'éthylèneglycol étant alignés non sous forme séquencée, mais au hasard. Les résultats de mesure de l'indice d'hydroxyle montrent que ce polymère a une masse moléculaire moyenne en nombre de 1500. Le point de fusion de ce polymère est de 14°C.

On charge le même ballon amovible que celui de l'exemple de préparation 10 de 75 g du polyoxytétraméthylèneglycol modifié ci-dessus, de 10,5 g d'acide trimellitique, de 85 g de caprolactame et de 0,3 g d'un anti-oxydant (Nocrac 224), et on effectue la polymérisation par le protocole opératoire de l'exemple de préparation 3, ce qui donne un élastomère transparent en polyamide-imide. Les caractéristiques de cet élastomère sont les suivantes : viscosité relative : 1,85, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide-imide : 1230, teneur en segments de glycol : 55 % en poids, indice de turbidité : 43 %, résistance à la traction : 320 bar, allongement à la traction : 870 %, température de début de la décomposition thermique : 311°C.

Exemple de préparation 13. Préparation d'un élastomère en polyamide-imide (B-13).

On charge le même ballon amovible que celui utilisé à l'exemple de préparation 10, de 160 g de Polytail HA (masse moléculaire moyenne en nombre 2200), de 15,1 g d'acide trimellitique, de 50 g de caprolactame, et de

0,2 g d'un anti-oxydant (Nocrac 224), et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 3 heures tout en faisant passer de l'azote à un débit de 100 ml/minute. Puis on ajoute 0,4 g d'orthotitanate de tétraisopropyle, et on met le ballon sous vide peu à peu pour évaporer le caprolactame inaltéré. Ensuite, on laisse la polymérisation se dérouler pendant 1 heure sous 1 torr, ce qui donne un élastomère transparent en polyamide-imide. Les caractéristiques de cet élastomère sont les suivantes : teneur en segments de polyéfineglycol : 75 % en poids, masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide-imide : 730, indice de turbidité : 37 %, viscosité relative : 1,73, résistance à la traction : 120 bar, et allongement à la traction : 1030 %.

Exemple de préparation 14. Préparation d'un élastomère en polyamide (B-14).

Dans un ballon amovible de 1 litre de capacité, muni d'un agitateur, d'une tubulure d'entrée d'azote et d'une tubulure de sortie du produit distillé, on charge 408 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 2040,  $\overline{M_{vis}}/\overline{M_n} = 1,45$ ), de 14,6 g d'acide adipique, 150 g de caprolactame, 0,5 g d'acide phosphorique, et 0,5 g d'Irganox 1098, et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, tout en faisant passer de l'azote à un débit de 130 ml/minute. La teneur en eau du polymère (tribloc) 2 et 4 heures après le début de la réaction est de 0,7 et 0,5 % en poids, respectivement. Puis on ajoute 0,5 g d'orthotitanate de tétraisopropyle et on laisse la polymérisation se dérouler pendant 1 heure, tout en éliminant le caprolactame inaltéré sous pression réduite, ce qui donne un tribloc qui contient les segments de polyamide ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 970. La viscosité relative du tribloc dans le m-crésol (0,5 % en poids/volume) à 30°C est de 1,28.

Dans le même ballon amovible que celui utilisé à l'exemple de préparation 10, on charge 150 g du tribloc ci-dessus, 6,6 g d'acide décanedicarboxylique et 0,2 g de Nocrac 224, et on effectue la polymérisation à 260°C pendant 4 heures, ce qui donne un élastomère souple et transparent. Cet élastomère contient 18 % en poids de segments de polyamide et a une résistance à la traction de 320 kg/cm<sup>2</sup>, un allongement à la traction de 980 %, une viscosité relative de 1,92, et un indice de turbidité de 39 %.

Exemple de préparation 15. Préparation d'un élastomère en polyamide (B-15).

Dans le même ballon amovible que celui utilisé à l'exemple de préparation 10, on charge 75 g du polyoxytétraméthylèneglycol modifié préparé à l'exemple de préparation 12, 4,3 g d'acide cyclohexanedicarboxylique, 58 g de caprolactame, 0,1 g d'acide phosphorique et 0,1 g d'Irganox 1098, et on effectue la réaction par le protocole opératoire de l'exemple de préparation 14 pour relier des triblocs par des motifs d'acide décanedicarboxylique, ce qui donne un élastomère transparent. Les caractéristiques de cet élastomère sont les suivantes : masse moléculaire moyenne en nombre des segments de polyamide : 700, résistance à la traction 240 bar, allongement à la traction : 870 %, viscosité relative : 1,62 et indice de turbidité : 42 %.

Exemple de préparation 16. Préparation d'un élastomère en polyamide (B-16).

Dans le même ballon amovible que celui utilisé à l'exemple de préparation 10, on charge 102 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 2040), 110 g du Polytail HA, 10,1 g d'acide sébacique, 74 g de caprolactame, 0,5 g d'acide phosphorique et 0,3 g d'Irganox 1098. On effectue la polymérisation suivant le protocole opératoire de l'exemple de prépara-

tion 1, ce qui donne un tribloc qui contient les segments de polyamide ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1085. La teneur en eau dans la polymérisation à réaction est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids.

5 On fait réagir 150 g de ce tribloc sur 15,8 d'acide dimère (marque de fabrique versadyme, fournie par Henkel-Hakusui Co., Ltd.) sous 1 torr et à 260°C pendant 4 heures, ce qui donne un élastomère transparent. Cet élastomère contient des segments souples ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 4600 et présente une résistance à la traction de 250 bar, un allongement à la traction de 920 %, une viscosité relative de 1,85, et un indice de turbidité de 45 %.

10 Exemple de préparation 17. Préparation d'un élastomère en polyamide (B-17).

15 Dans un récipient de réaction en verre de 500 ml de capacité, muni d'un agitateur, d'une tubulure d'entrée pour de l'azote et d'une tubulure de sortie du produit distillé, on charge 150 g d'un polyoxytétraméthylèneglycol (masse moléculaire moyenne en nombre 2040), 70,8 g d'un acide polycapramide dicarboxylique (masse moléculaire moyenne en nombre 962) préparé à la fois à partir d'acide adipique et de caprolactame, 1,1 g d'orthotitanate de tétraisopropyle et 0,44 g de Nocrac 224, et on effectue la polymérisation sous 1 torr et à 260°C pendant 8 heures, ce qui donne un polymère opaque blanc laiteux ayant un indice de turbidité de 95 %. Ce polymère a une résistance à la traction de 100 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement à la traction allant jusqu'à 100 % et est fragile. Le rapport de partage du polyamide de ce polymère est de 0,36 (portion dissoute 46 % en poids) tel que mesuré dans le méthanol.

25 30 Exemples 1 à 3.

35 On mélange une résine de polyacétal A-1 et un élastomère en polyamide B-2 en différents rapports tel

qu'indiqué au tableau 1. On extrude chaque mélange dans une extrudeuse à vis jumelées à une température d'extrusion de 195°C, on le fait passer dans un bain de refroidissement et on le met sous forme de pastilles. Après  
5 avoir séché sous vide à 80°C pendant 4 heures, on moule par injection des pastilles de chaque groupe dans les conditions suivantes pour former des pièces d'essai en vue de mesurer les propriétés.

	Température du cylindre	200°C
10	Pression d'injection	800 bar
	Durée d'injection	10 secondes
	Durée de refroidissement	10 secondes
	Température du moule	90°C.

Le tableau 1 indique les résultats des propriétés  
15 tés qui sont mesurées sur les pièces d'essai formées. Comme le montre le tableau 1, toutes ces compositions à l'état moulé ont une résistance aux chocs Izod améliorée, tout en conservant des modules de flexion ayant des niveaux élevés, et ont un brillant remarquable.

20 A des fins de comparaison, on indique également au tableau 1 les propriétés d'une résine de polyacétal A-1 seule. La résine de polyacétal A-1 est la résine commerciale suivante :

25 A-1 : "Tenac 3010" (marque de fabrication d'un homopolymère en polyacétal de Asahi Chemical Industry Co.).

Tableau 1

Echantillon	Résine de polyacétal		Elastomère en polyamide		Résistance à la traction (bar)
	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	
Exemple 1	A-1	95	B-2	5	600
" 2	"	90	"	10	564
" 3	"	85	"	15	474
Exemple comparatif	"	100	--	--	690

Echantillon	Allongement à la traction (%)		Module de flexion (bar)	Résistance aux chocs Izod (kg.cm/cm)	Module de traction (bar)	Brillant relatif (%)
Exemple 1	35		23600	14,6	25100	100
" 2	61		21800	20,1	24700	95
" 3	57		19100	18,8	21000	90
Exemple comparatif	15		27600	10,2	26100	100

## Exemples 4 à 13

Suivant le protocole opératoire de l'exemple 1, on prépare des pièces d'essai en mélanges de résine de polyacétal A-1 et d'élastomères en polyamide B-1 et B-3  
5 à B-7, et en mélange d'une résine de polyacétal B-2 et d'élastomère en polyamide B-1, par extrusion et par moulage par injection. Les propriétés de ces pièces d'essai sont indiquées au tableau 2. La résine de polyacétal A-2 est la résine commerciale suivante :

10 A-2 : "Tenac-C 3510" (marque de fabrique d'un copolymère de polyacétal de Asahi Chemical Industry Co.).

## Exemples comparatifs 1 et 2

15 On indique, au tableau 2, les propriétés des résines de polyacétal A-1 et A-2.

## Exemple comparatif 3

Par le protocole opératoire de l'exemple 1, on prépare des pièces d'essai en mélangeant une résine de polyacétal A-1 à un élastomère en polyamide B-17 obtenu  
20 à l'exemple de préparation 17. Les résultats de l'évaluation des propriétés des pièces d'essai sont indiqués au tableau 2.

## Exemple comparatif 4

Suivant le protocole opératoire de l'exemple 1,  
25 on prépare les pièces d'essai en mélangeant une résine de polyacétal A-1 à un élastomère en polyéther-esteramide (Diamide PAE E-40L, fournie par Daicel-Hüls Corp.), constituée de 50 % en poids environ de nylon-12 et de 50 % en poids de polyoxytétraméthylèneglycol, puis on  
30 fait suivre d'une extrusion et d'un moulage par injection. Les résultats de l'évaluation des propriétés des pièces d'essai sont indiqués au tableau 2.

## Exemple comparatif 5

35 On indique au tableau 2 les propriétés d'un mélange d'une résine de polyacétal et d'un élastomère en uréthane (Delrin 100 ST, fourni par Du Pont de Nemours, E.I., & Co.).

Tableau 2

Echantillon	Résine de polyacétal		Elastomère en polyamide		Résistance à la traction (bar)
	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	
Exemple 4	A-1	95	B-1	5	632
"	"	90	"	10	590
"	"	80	"	20	460
"	"	75	"	25	410
"	"	90	B-3	10	570
"	"	"	B-4	10	625
"	"	"	B-5	10	580
"	"	"	B-6	10	540
"	"	"	B-7	10	580
"	A-2	90	B-1	10	455
Exemple comparatif					
1	A-1	100	"	"	690
2	A-2	100	"	"	615
3	A-1	90	B-17	10	515
4	A-1	90	E-40L	10	590
5		Delrin ST 100			425

Tableau 2 (suite 1)

Echantillon	Allongement à la traction (%)	Module de flexion (bar)	Résistance aux chocs Izod (kg.cm/cm)	Brillant relatif (%)
Exemple 4	20	25400	14,5	100
" 5	20	23400	17,3	95
" 6	45	19400	20,2	85
" 7	50	17500	20,3	90
" 8	35	23000	17,5	95
" 9	26	22500	14,8	90
" 10	52	21700	20,9	85
" 11	46	21500	18,5	80
" 12	25	23500	17,0	95
" 13	250	18500	12,0	-

Tableau 2 (suite 2)

Echantillon	Résine de polyacétal		Elastomère en polyamide		Résistance à la traction (bar)
	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	
Exemple comparatif 1	A-1	100	-	-	690
2	A-2	100	-	-	615
3	A-1	90	B-17	10	515
4	A-1	90	E-40L	10	590
5		Delrin ST 100			425

Echantillon	Allongement à la traction (%)		Module de flexion (bar)	Résistance aux chocs Izod (kg/cm/cm)	Brillant relatif (kg/cm <sup>2</sup> )
	1	2			
Exemple comparatif 1	15		27600	10,2	100
2	40		24000	7,5	-
3	31		21300	10,8	40
4	85		22800	12,0	90
5	275		13000	84	70

## Exemples 14 à 24

Dans le protocole opératoire de l'exemple 1, on prépare des pièces d'essai en mélanges de résine de polyacétal A-1 (Tenac 3010) et d'élastomères en polyamide B-8 à B-15 et en mélanges de résine de polyacétal (Tenac C 3510) et des élastomères en polyamide B-16, B-9, et B-11, puis on fait suivre d'une extrusion et d'un moulage par injection. Les propriétés de ces pièces d'essai sont indiquées au tableau 3.

Tableau 3

Echantillon	Résine de polyacétal		Elastomère en polyamide		Résistance à la traction (bar)
	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	Code	Proportion de mélange (parties en poids)	
Exemple 14	A-1	90	B-8	10	575
"	"	"	B-9	"	545
"	"	"	B-10	"	550
"	"	"	B-11	"	570
"	"	"	B-12	"	580
"	"	"	B-13	"	553
"	"	"	B-14	"	550
"	"	"	B-15	"	570
"	A-2	"	B-16	"	475
"	A-2	"	B-9	"	475
"	A-2	"	B-11	"	485

Tableau 3 (suite 1)

Echantillon	Allongement à la traction (%)	Module de flexion (bar)	Résistance aux chocs Izod (kg.cm/cm)	Brillant relatif (%)
Exemple 14	35	23000	18,9	100
" 15	38	22600	20,5	90
" 16	35	23100	19,5	90
" 17	41	22700	18,5	85
" 18	37	23300	15,8	80
" 19	33	21900	14,5	75
" 20	33	21600	17,5	90
" 21	42	20900	20,1	85
" 22	180	19500	13,5	-
" 23	170	19000	14,5	-
" 24	180	18700	13,5	-

## Exemple 25

Pour examiner l'effet anti-statique, on mélange des élastomères indiqués au tableau 4, séparément avec de la résine de polyacétal A-1, on met sous forme de pastilles et on moule par injection pour préparer des éprouvettes. On applique une tension de 8 KV en courant continu à chaque éprouvette en utilisant un dispositif de mesure de l'électricité statique (fourni par Shishido & Co.), on cesse d'appliquer la la tension et on mesure la durée de diminution de moitié du potentiel de charge. Avant l'essai, on laisse à l'air à une humidité relative de 60 à 70 % un groupe d'éprouvettes et on sèche sous vide à 80°C pendant 5 heures un autre groupe d'éprouvettes. L'élastomère en polyamide suivant l'invention ayant des segments souples de polyoxyéthylène glycol a un effet antistatique remarquable.

Tableau 4

Elastomère	Segment souple	Teneur en élastomère (% en poids)	Durée de diminution du potentiel de moitié (s)
B-5	PEG	10	2
B-9	PEG	5	2,5
B-9	PEG	10	1,2
B-1	PTMG	10	10
Diamide E40L	PTMG	10	35
-	-	-	218
B-5	PEG	10	2,5*
B-9	PEG	10	2 *
-	-	-	925 *

\*On utilise des éprouvettes séchées.

Exemples 26 à 33 et exemples comparatifs 6 à 13

On extrude un mélange de 5 parties en poids de l'élastomère en polyamide B-7 obtenu à l'exemple de préparation 7 et de 95 parties en poids d'une résine de polyacétal A-1 dans une extrudeuse à 200°C, on trempe  
5 immédiatement par de l'eau froide à 10°C en formant des tubes non étirés d'un diamètre extérieur de 3,2 mm et d'un diamètre intérieur de 1,0 mm.

On étire ces tubes dans un premier stade, à un  
10 rapport d'étirage de 6:1 à une température de 130°C sous une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup>, et à une vitesse de contrainte de 1,25 mn<sup>-1</sup> et, au second stade, à des rapports d'étirage variant de 1,33:1 à 5,83:1, en opérant à 170°C  
15 sous une pression de 200 bar, avec une vitesse de contrainte de 0,02 à 0,32 mn<sup>-1</sup>, ce qui donne des matériaux étirés analogues à une fibre ayant des rapports d'étirage total allant de 8:1 à 35:1.

A des fins de comparaison, on extrude et on étire,  
20 dans les mêmes conditions qu'indiqué ci-dessus, une résine de polyacétal A-1 seule (ne contenant pas d'élastomère comprenant un copolymère séquencé), ce qui donne des matériaux étirés semblables à une fibre.

On mesure les propriétés des matériaux étirés  
semblables à une fibre. Les résultats des mesures sont  
25 indiqués au tableau 5. L'adhérence des exemples 26 à 33 est indiquée au tableau 5 et est comparable à la résistance à la traction à la rupture de caoutchoucs.

Tableau 5

	Rapport d'étréage	Module de traction (GPa)	Résistance à la traction (GPa)	Résistance au crochet (GPa)	Adhérence (kg/mm <sup>2</sup> )	Rapport de masse volumique (%)	Aspect
Exemple 26	8	10	1,0	0,45	0,64	100,7	Transparent
"	12	20	1,3	0,60	0,64	101,4	"
"	15	30	1,5	0,63	0,64	102,1	"
"	19	40	1,7	0,70	0,64	102,1	"
"	21	42	1,7	0,65	0,64	102,1	"
"	24	50	1,4	0,60	0,64	102,1	Translucide
"	28	55	1,2	0,53	0,64	97	Blanc
"	35	60	1,0	0,40	0,64	85	"
Exemple comparatif 6	8	10	1,0	0,33	0,32	100,7	Transparent
"	12	20	1,3	0,32	0,32	101,4	"
"	15	30	1,5	0,32	0,32	102,1	"
"	19	40	1,7	0,32	0,32	102,1	"
"	21	42	1,7	0,30	0,32	102,1	"
"	24	50	1,4	0,30	0,32	102,1	Translucide
"	28	55	1,2	0,25	0,32	97	Blanc
"	35	60	1,0	0,20	0,32	85	"

Exemples 34 à 41 et exemple comparatif 14

Suivant le protocole opératoire des exemples 26 à 33, on forme des matériaux étirés semblables à une fibre à partir de compositions à base de polyacétal contenant plusieurs élastomères en polyamide indiqués au tableau 6. Les résultats des mesures des propriétés des matériaux étirés semblables à une fibre sont indiqués au tableau 6. Le matériau semblable à une fibre de l'exemple comparatif 14 n'a pas pu être étiré jusqu'à un rapport d'étirage de 20:1. C'est pourquoises propriétés indiquées au tableau 6 sont celles du matériau semblable à une fibre juste avant la rupture, c'est-à-dire celles du matériau semblable à une fibre ayant un rapport d'étirage de 15:1.

Exemple 42

On étire sous pression ,et à des rapports d'étirage de 8:1 à 35:1, un tube non étiré (diamètre extérieur 2,3 mm, diamètre intérieur 0,8 mm), formé à partir d'une composition à base de polyacétal contenant 5 % en poids d'élastomère en polyamide B-2 de la même façon qu'aux exemples 26 à 33, ce qui donne des matériaux étirés à base de polyacétal. Ces matériaux étirés ont des modules de traction de 10 à 60 GPa, des résistances à la traction de 1,0 à 1,8 GPa, des résistances au crochet de 0,40 à 0,70 GPa, des adhérences de 0,6 à 0,7 kg/mm<sup>2</sup>, et des rapports de masse volumique de 85 à 102 %, qui sont similaires à celles des matériaux étirés obtenus aux exemples 26 à 33.

	Elastomère No	Teneur en élastomère (% en poids)	Rapport d'étirage	Module de traction (GPa)	Résistance à la traction (GPa)	Résistance au crochet (GPa)	Adhérence (kg/mm <sup>2</sup> )	Rapport de masse volumique (%)	Aspect
Exemple 34	B-7	3	21	42	1,7	0,40	0,64	102	Trans- parent
"	"	10	21	42	1,7	0,65	0,64	102	"
"	"	30	21	28	1,2	0,55	0,64	102	"
"	B-2	5	21	39	1,6	0,60	0,64	102	"
"	B-3	5	21	42	1,7	0,63	0,60	102	"
"	B-8	5	21	42	1,7	0,65	0,64	102	"
"	B-10	5	21	42	1,7	0,65	0,68	102	"
"	B-14	5	21	36	1,5	0,58	0,60	102	"
Exemple comparatif 14	B-7	60	15	6	0,7	0,30	0,30	100	

## Exemple 43 et exemple comparatif 15

On mélange 5 parties en poids de pastilles d'élastomère en polyamide B-7 et 95 parties en poids de pastilles d'un copolymère à base d'acétal (Duracon M 25-04, fourni par Polyplastic Co., Ltd.), on extrude dans une extrudeuse à 190°C et on refroidit immédiatement par de l'eau froide à 10°C, pour former un tube non étiré de 3,2 mm de diamètre extérieur et de 1,0 mm de diamètre intérieur. On étire ce tube dans un premier stade, à un rapport d'étirage de 6:1 à 130°C, sous une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup> et avec une vitesse de contrainte de 1,25 mn<sup>-1</sup> et on l'étire au second stade à des rapports d'étirage de 1,33:1 à 5,00:1 à une température de 160°C sous une pression de 200 bar, et avec des vitesses de contrainte de 0,02 à 0,32 min<sup>-1</sup>, ce qui donne des matériaux étirés semblables à une fibre, ayant au total des rapports d'étirage de 8:1 à 30:1. A des fins de comparaison, on forme des matériaux étirés semblables à une fibre (exemple comparatif 15) à partir du copolymère à base de polyacétal seul sans mélanger d'élastomère, en étirant un tube non étiré du copolymère à base de polyacétal dans les mêmes conditions que mentionné ci-dessus. Les résultats des mesures des propriétés de ces matériaux étirés semblables à des fibres montrent que les matériaux étirés semblables à des fibres, suivant la présente invention, ont un module de traction de 10 à 30 GPa, des résistances à la traction de 0,7 à 1,2 GPa, des résistances au crochet de 0,40 à 0,65 GPa, des adhérences de 0,6 à 0,7 kg/mm<sup>2</sup>, et des rapports de masse volumique de 85 à 102 %, tandis que les matériaux étirés semblables à une fibre, de l'exemple comparatif 15, ont des modules de traction de 10 à 30 GPa, des résistances à la traction de 0,7 à 1,2 GPa, des résistances au crochet de 0,4 à 0,5 GPa, des adhérences de 0,3 kg/mm<sup>2</sup>, et des rapports de masses volumiques de 85 à 102 %. La variation des

propriétés en fonction du rapport d'étirage est analogue à ce que l'on observe dans le cas de compositions à base d'homopolymère d'acétal des exemples 26 à 30.

Exemple 44 et exemple comparatif 16

5           En utilisant des échantillons des matériaux étirés semblables à une fibre, de l'exemple 30 et de l'exemple comparatif 10, on mesure leur adhérence à une résine époxydique (fournie par Showa Kobunshi Co., Ltd. sous la marque Araldite Rapid) par le procédé indiqué ci-dessus.

10 Le matériau étiré semblable à une fibre, suivant la présente invention, a une adhérence de  $1,45 \text{ kg/mm}^2$  et le matériau étiré semblable à une fibre de l'exemple comparatif a une adhérence de  $1,35 \text{ kg/mm}^2$ . Les deux adhérences sont comparables à la résistance à la traction à la

15 rupture de caoutchoucs.

Exemple 45

On mélange dix parties en poids de pastilles d'élastomère en polyamide B-7 et 90 parties en poids de pastilles en résine à base de polyacétal A-1 et on les

20 extrude dans une extrudeuse à  $200^\circ\text{C}$  pour obtenir un tube non étiré d'un diamètre extérieur de 4,6 mm et d'un diamètre intérieur de 1,5 mm. Puis on étire le tube sous pression à un rapport d'étirage de 20:1 pour obtenir un monofilament étiré ayant un diamètre de 1,0 mm, un

25 module de traction de 40 GPa, une résistance à la traction de 1,7 GPa et un allongement de 6 à 8 %. On décape au sable, en continu, le monofilament étiré ainsi obtenu à l'aide d'alumine (d'une dimension moyenne de particule de 74 microns), on le trempe dans une solution de résorcine et de formaldéhyde contenant 40 % en poids de résorcine à  $23^\circ\text{C}$  pendant 10 secondes, on lui fait subir un traitement de chauffage à sec à  $160^\circ\text{C}$  pendant 20 secondes, on le trempe dans une solution de latex de résorcine et de formaldéhyde à  $23^\circ\text{C}$  pendant 10 secondes et on le

35 soumet à un traitement thermique à sec à  $165^\circ\text{C}$  pendant

5 minutes.

Puis on enrobe l'une des extrémités du monofilament ainsi obtenu dans le caoutchouc brut mixte destiné à la carcasse de pneumatique d'automobile et on soumet à un traitement thermique à 150°C sous une pression à la presse de 35 kg/cm<sup>2</sup> pendant 30 minutes par une presse à chaud, pour obtenir une pièce d'essai. Suivant la méthode A (essai T) de JIS L-1017 (1983), on mesure la force d'étirage pour tirer le monofilament enrobé hors du caoutchouc, puis on calcule l'adhérence par l'équation suivante :

$$\text{Adhérence} = \frac{\text{Force d'étirage (g)}}{\pi \times 1,0 \text{ (diamètre du monofilament: mm)} \times 10 \text{ longueur enrobée : mm}}$$

15

On trouve que l'adhérence du monofilament est de 1340 g/mm<sup>2</sup>.

La solution de résorcine et de phénol et la solution de latex de résorcine et de phénol telles qu'utilisées sont préparées de la manière suivante. On prépare la solution de résorcine et de phénol en mélangeant 16,2 parties en poids de résorcine, 20,0 parties en poids d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 %, 0,41 en poids d'hydroxyde de sodium et 373,8 parties en poids d'eau et on agite le mélange obtenu à 23°C pendant 6 heures.

On prépare la solution de latex de résorcine et de phénol en ajoutant 282,2 parties en poids d'un latex de terpolymère de vinylpyridine (produit de Sumitomo Naugatuck Co., Ltd., marque "PYRATEX"), 43,3 parties en poids d'un latex de caoutchouc styrène-butadiène (produit de Nippon Zeon Co., Ltd., "J-9049"), 11,8 parties en poids de latex de caoutchouc naturel (produit de HMPB, "H & C") et 233,3 parties en poids d'eau à la solution complète de résorcine et de formaldéhyde telle qu'obtenue

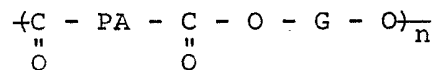
ci-dessus, on agite le mélange à 23°C pendant 24 heures et on ajoute 18,0 parties en poids d'une solution d'ammoniaque à 28 % en poids.

Exemple 46

- 5 On soumet le même monofilament étiré traité par la solution de résorcine-formaldéhyde et par la solution de latex de résorcine et de formaldéhyde, telle qu'à l'exemple 45, à une relaxation à 165°C pendant 3 minutes, on le revêt d'un caoutchouc cru mixte destiné à la car-
- 10 casse d'un pneumatique d'automobile, on l'enroule cinq fois sur un tambour ayant un diamètre de 588 mm de manière à fabriquer un talon d'un pneumatique de bicyclette. On fabrique un pneumatique de bicyclette dans une machine à mouler les pneumatiques en utilisant ce talon.
- 15 Après vulcanisation, on obtient le pneumatique de bicyclette fini. La résistance à la traction du talon du pneumatique est de 574 kg, ce qui représente 85 % de la résistance à la traction des 5 monofilaments étirés. Le talon adhère complètement au caoutchouc.

REVENDICATIONS

1. Composition à base de polyacétal comprenant :
- (A) de 70 à 97 % en poids d'un polyacétal et
- (B) de 30 à 3 % en poids d'un élastomère transpa-
- 5 rent en polyamide de formule



10 dans laquelle,

PA signifie un radical restant après élimination des groupes carboxy de

(i) un acide polyamide-dicarboxylique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000 qui est

15 formé à partir, à la fois, du caprolactame et d'un acide dicarboxylique en C<sub>4</sub> à C<sub>40</sub>, ou

(ii) d'un acide polyamide-imide-dicarboxylique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000 qui est formé à partir, à la fois, du caprolactame et

20 d'un acide aromatique polycarboxylique trivalent ou tétravalent, susceptible de former au moins un cycle imide, et

G signifie un radical restant après élimination des groupes hydroxy d'au moins un glycol choisi parmi

25 (i) un polyoxyalcoylèneglycol, (ii) un hydrocarbure α, ω-dihydroxylé, et (iii) un polyesterglycol ayant un

groupe hydroxy à chaque extrémité de la molécule, produit par réaction d'un des deux glycols ci-dessus, sur un acide dicarboxylique en C<sub>4</sub> à C<sub>40</sub>, chaque glycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 8000,

l'élastomère en polyamide ayant une viscosité relative d'au moins 1,5 dans le m-crésol à 30°C et en une concentration du polymère de 0,5 g/dl, et

une feuille de 1 mm d'épaisseur de l'élastomère en polyamide ayant un indice de turbidité ne dépassant pas 75 %.

2. Composition à base de polyacétal suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est préparé en utilisant comme glycol, un polyoxyéthylèneglycol, un polyoxytétraméthylèneglycol, un polyoxytétraméthylèneglycol modifié par un oxyalcoylène, un hydrocarbure  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylé, ou un mélange de ces glycols.

3. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est un polyétheresteramide constitué de (i) des segments d'acide polyamidedicarboxylique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000, formées à la fois à partir du caprolactame et d'un acide dicarboxylique en C<sub>4</sub> à C<sub>20</sub>, et (ii) de segments de polyoxytétraméthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 800 à 4000 et le polyétheresteramide a un rapport de partage de polyamide de 0,7 à 1,3.

4. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est un élastomère en polyamide-imide constitué de (i) segments d'acide polyamide-imide-dicarboxylique, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000, formés à partir d'à la fois du caprolactame et d'un acide aromatique polycarboxylique trivalent ou

tétravalent susceptible de former au moins un cycle imide, et (ii) de segments de polyoxytétraméthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 4000.

5           5. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est un polyétherestéramide constitué de (i) des segments d'acide polyamidedicarboxylique, ayant une masse  
10           moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000, formés à partir d'à la fois du caprolactame et d'un acide dicarboxylique en  $C_4$  à  $C_{20}$ , et (ii) de segments de polyoxyéthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 4000.

15           6. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est un élastomère en polyamide-imide constitué de (i) segments d'acide polyamide-imide-dicarboxylique, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000, formés à partir d'à la fois du caprolactame et d'un  
20           acide aromatique polycarboxylique trivalent ou tétravalent, susceptible de former au moins un cycle imide, et (iii) de segments de polyoxyéthylèneglycol ou de segments mixtes de polyoxyéthylèneglycol et de polyoxytétraméthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne en nombre  
25           de 500 à 4000.

30           7. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est formé à partir d'à la fois un acide dicarboxylique en  $C_4$  à  $C_{40}$  et d'un polyamide ou d'un polyamide-imide qui a une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 8000 et un groupe hydroxy à chaque extrémité de la molécule, et qui est préparé par condensation, avec déshydratation, d'un acide polyamide-dicarboxylique ou d'un acide polyamide-imide-dicarboxylique ayant une masse moléculaire  
35           moyenne en nombre de 400 à 3000 sur un polyoxy-

alcoylène glycol ou sur un hydrocarbure  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé en un rapport molaire de sensiblement 1:2.

5 8. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, 3, 5 ou 7, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est préparé en utilisant de l'acide adipique, de l'acide sébacique, de l'acide décanedicarboxylique de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique ou un mélange de ces acides comme acide dicarboxylique de l'acide polyamide-dicarboxylique.

10 9. Composition de polyacétal suivant la revendication 1, 4, 6 ou 7, caractérisée en ce que l'élastomère en polyamide est préparé en utilisant de l'acide trimellitique ou de l'acide pyromellitique, comme acide aromatique polycarboxylique trivalent ou tétravalent de  
15 l'acide polyamide-imide-dicarboxylique.

10. Matériau étiré et orienté en polyacétal, caractérisé en ce qu'il consiste principalement en une composition de polyacétal telle qu'indiquée à la revendication 1, et à un module de traction d'au moins 10 GPa.

20 11. Matériau étiré et orienté en polyacétal, caractérisé en ce qu'il consiste principalement en une composition en polyacétal telle qu'indiquée à la revendication 3 et a un module de traction d'au moins 10 GPa.

25 12. Matériau étiré et orienté en polyacétal, caractérisé en ce qu'il consiste principalement en une composition de polyacétal telle qu'indiquée à la revendication 4 et a un module de traction d'au moins 10 GPa.

30 13. Matériau étiré et orienté en polyacétal, caractérisé en ce qu'il consiste principalement en une composition en polyacétal telle qu'indiquée à la revendication 5 et a un module de traction d'au moins 10 GPa.

35 14. Matériau étiré et orienté en polyacétal, caractérisé en ce qu'il consiste principalement en une composition de polyacétal telle qu'indiquée à la revendication 6 et a un module de traction d'au moins 10 GPa.

15. Matériau étiré et orienté en polyacétal, caractérisé en ce qu'il consiste principalement en une composition en polyacétal telle qu'indiquée à la revendication 7 et a un module de traction d'au moins 10 GPa.

5 16. Matériau étiré et orienté en polyacétal suivant les revendications 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caractérisé en ce qu'il a un module de traction de 20 à 60 GPa.

10 17. Matériau étiré et orienté en polyacétal suivant les revendications 10, 11, 12, 13, 14, ou 15, caractérisé en ce qu'il a un module de traction de 30 à 60 GPa.

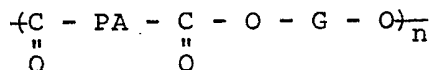
18. Matériau étiré et orienté en polyacétal suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour fabriquer des cordes et des câbles.

15 19. Matériau étiré et orienté en polyacétal suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme talon de pneumatique.

20 20. Matériau étiré et orienté en polyacétal suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme renforcement fibreux de produits composites en caoutchouc.

21. Matériau étiré et orienté en polyacétal suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme renfort fibreux de produits composites en matière plastique.

25 22. Elastomère transparent en polyamide-imide de formule



30

dans laquelle,

35 PA représente un radical restant après élimination des groupes carboxy d'un acide polyamide-imide-dicarboxylique, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000, formé à partir d'à la fois du

caprolactame et d'un acide aromatique polycarboxylique trivalent ou tétravalent, et

5 G signifie un radical restant, après élimination du groupe hydroxy d'au moins un glycol choisi parmi les polyoxyalcoylèneglycols et les hydrocarbures  $\alpha, \omega$ -di-hydroxylés qui ont une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 4000,

10 cet élastomère ayant une viscosité relative d'au moins 1,5 dans le m-crésol à 30°C, à une concentration du polymère de 0,5 g/dl, le rapport pondéral de l'acide polyamide-imide-dicarboxylique au glycol étant compris entre 10/90 et 65/35, et l'indice de turbidité d'une feuille de l'élastomère de 1 mm d'épaisseur étant au plus égal à 75 %.

FIG. 1

