

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 934 865

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

08 55502

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 G 69/36** (2006.01), C 08 G 69/14, C 08 L 77/10,
C 08 K 5/51, C 08 J 5/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.08.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.02.10 Bulletin 10/06.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : *BRIFFAUD THIERRY, BLONDEL PHI-
LIPPE et LEFEBVRE THIERRY.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *BUREAU D.A. CASALONGA &
JOSSE.*

⑤4 **COPOLYAMIDE SEMI-AROMATIQUE ET SON PROCEDE DE PREPARATION.**

⑤7 L'invention porte sur un copolyamide comprenant au
moins deux motifs répondant à la formulation générale
suivante:

A/10.T

dans laquelle:

A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un amino-
acide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répon-
dant à la formule (diamine en Ca).(diacide
(cyclo)aliphatique en Cb), avec a représentant le nombre
d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le
nombre d'atomes de carbone du diacide, a et b étant cha-
cun compris entre 4 et 36;

10.T désigne un motif obtenu à partir de la polyconden-
sation de 1,10-décanediamine et de l'acide téréphthalique,
caractérisé en ce qu'il présente un indice de polymolé-
cularité, noté Ip inférieur ou égal à 3,5, mesuré par chroma-
tographie de perméation de gel.

L'invention concerne également le procédé de prépara-
tion dudit copolyamide, une composition comprenant ce po-
lyamide ainsi que l'utilisation de ce polyamide et d'une telle
composition.

FR 2 934 865 - A1



B08/2557 FR GD/CV/SM

AM 2512

Société Anonyme dite : **ARKEMA FRANCE**

Copolyamide semi-aromatique et son procédé de préparation

Invention de :

Copolyamide semi-aromatique et son procédé de préparation

5 La présente invention a pour objet un copolyamide semi-aromatique, son procédé de préparation, ainsi que ses utilisations, notamment dans la fabrication d'objets divers, comme des biens de consommation courante tels que des équipements électriques, électroniques ou automobiles, du matériel chirurgical, de l'emballage ou encore des articles de sport.

10 L'invention se rapporte également à une composition comprenant un tel copolyamide ainsi qu'aux utilisations de cette composition, notamment dans la fabrication de tout ou partie des objets qui viennent d'être énumérés ci-dessus.

[L'art antérieur et le problème technique]

15 Dans l'industrie automobile par exemple, les polyamides 12 et 11 sont très utilisés à cause de leurs remarquables propriétés mécaniques, leur facilité d'emploi et leur résistance au vieillissement. Cependant au-delà de 160°C de température de service, leur résistance thermomécanique n'est pas suffisante. Les copolyamides de formule
20 11/10.T, qui résultent de la polycondensation de l'acide amino-11-undecanoïque, de la 1,10-décanediamine et de l'acide téréphtalique permettent de remplacer les polyamides 12 et 11, tout en conduisant à une tenue thermomécanique améliorée, et tout en conservant leur facilité de transformation et leur souplesse.

25 Le document EP 1 505 099 décrit des polyamides semi-aromatiques, tel que le copolyamide de formule 11/10.T, présentant des propriétés intéressantes. Il a été montré, que ces polyamides sont souples et présentent une faible reprise en eau. Ils ont aussi de bonnes propriétés d'allongement et une résistance thermomécanique élevée.

30 Or, ces polyamides restent encore à améliorer, notamment en terme de cristallinité, de cinétique de cristallisation en vue

d'améliorer la tenue en température du copolyamide, ou encore d'améliorer leurs propriétés de tenue au choc.

Ce problème se pose principalement pour les copolyamides de formule 11/10.T et pourrait également se poser pour des copolyamides de type X.Y/10.T.

Ainsi, il existe un réel besoin de trouver des copolyamides semi-aromatiques présentant des propriétés améliorées, notamment mécaniques, tout en conservant les avantages décrits ci-dessus en terme de tenue à haute température, ainsi que leurs procédés de préparation.

[Brève description de l'invention]

De façon surprenante, la demanderesse a trouvé que ces besoins sont atteints avec un copolyamide comprenant au moins deux motifs distincts répondant à la formulation générale suivante :

A/10.T

dans laquelle

A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide (cyclo)aliphatique en Cb), avec a représentant le nombre d'atome de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atomes de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36 ;

10.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation de la 1,10-décanediamine et l'acide téréphtalique, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polymolécularité, noté Ip inférieur ou égal à 3,5, mesuré par chromatographie de perméation de gel (en langue anglaise : Gel Permeation Chromatography).

En effet, les copolyamides de formule 11/10.T tels que décrits dans le document EP 1 505 099 présentent un indice de polymolécularité, noté Ip mesuré par chromatographie d'exclusion

stérique ou de perméation de gel (en langue anglaise : Gel Permeation Chromatography) élevé. Généralement, il est de l'ordre de 5 à 6.

5 L'indice de polymolécularité donne une première idée de la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère parfait, dans lequel toutes les macromolécules seraient linéaires, auraient une même longueur, et par conséquent une même masse molaire, l'indice de polymolécularité I_p serait égal à 1. Pour un polyamide obtenu par polycondensation à partir, entre autres monomères, de diamines et de diacides carboxyliques, l'indice de polymolécularité attendu est de 2,0.

10 Un indice de polymolécularité supérieur à 2 peut être dû à la présence de ramifications sur la chaîne principale du polymère. Dans le cas des copolyamides, elles peuvent apparaître sur l'atome d'azote de la fonction amide. Ainsi, elles peuvent être quantifiées par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) en comparant le taux d'amide aromatique tertiaire (ramifié) au taux d'amide aromatique secondaire (linéaire).

15 Il s'est avéré que la synthèse de copolyamide à haut indice de polymolécularité de formule 11/10.T tel que décrit dans le document EP 1 505 099 est difficile à contrôler. En effet, la viscosité de ce polyamide a tendance à augmenter rapidement, conduisant à une mauvaise vidange des réacteurs de synthèse.

20 Ainsi, la demanderesse a trouvé qu'en sélectionnant le copolyamide en fonction de son indice de polymolécularité et notamment en le choisissant inférieur ou égal à 3,5, le copolyamide présentait des propriétés améliorées.

25 Par exemple, il a été constaté que lorsque le copolyamide de formule 11/10.T présentait un indice de polymolécularité élevé, la cinétique de cristallisation était plus faible, la cristallinité moindre, le copolyamide était plus fragile, c'est-à-dire présentait une mauvaise tenue au choc, un allongement à la rupture plus faible, par rapport à un copolyamide présentant un indice de polymolécularité inférieur ou

égal à 3,5. De plus, lorsque l'indice de polymolécularité est très élevé, le copolyamide présente une gélification et une perte des propriétés thermoplastiques.

La présente invention a également pour objet le procédé de
5 préparation dudit copolyamide mettant en œuvre l'acide hypophosphoreux ou l'un de ses sels dans l'étape de polycondensation.

En effet, il a été observé que l'ajout de l'acide hypophosphoreux ou de l'un de ses sels lors de la polycondensation des comonomères permettait de faire diminuer l'indice de
10 polymolécularité du copolyamide final, par rapport aux copolyamides connus à une valeur inférieure ou égale à 3,5, et plus particulièrement à une valeur comprise entre 2,0 et 3,0.

[Description détaillée de l'invention]

D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la
15 présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Selon un premier aspect de l'invention, l'invention porte sur un copolyamide comprenant au moins deux motifs distincts de formule
suivante :

20 A/10.T

dans laquelle :

A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule
(diamine en Ca).(diacide (cyclo)aliphatique en Cb), avec a
25 représentant le nombre de carbones de la diamine et b représentant le nombre de carbones du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36 ;

10.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation de la 1,10-décanediamine et de l'acide téréphtalique,

30 ledit copolyamide présentant un indice de polymolécularité, noté Ip inférieur ou égal à 3,5, mesuré par chromatographie de perméation de gel (en langue anglaise : Gel Permeation Chromatography).

De préférence, l'indice de polymolécularité dudit copolyamide est compris entre 2,0 et 3,0.

Cet indice est mesuré de manière classique et connue de l'homme du métier, par chromatographie d'exclusion stérique ou de perméation de gel (en langue anglaise : Gel Permeation Chromatography) comme
5 indiqué ci-dessus. De préférence, l'indice de polymolécularité des copolyamides selon l'invention est mesuré par chromatographie de perméation de gel. Plus particulièrement, il est mesuré dans un solvant approprié pour le copolyamide, tel qu'un solvant fluoré comme par
10 exemple l'hexafluoroisopropanol, à une température comprise entre 20°C et 50°C, de préférence à 40°C.

Il est précisé que l'expression "compris entre" utilisée dans les paragraphes précédents, mais également dans la suite de la présente description, doit s'entendre comme incluant chacune des bornes
15 mentionnées.

Concernant plus précisément la signification du motif A, lorsque A représente un aminoacide, il peut être choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque (A=9), l'acide 10-aminodécanoïque (A=10), l'acide 10-aminoundécanoïque (A=11), l'acide 12-aminododécanoïque (A=12)
20 et l'acide 11-aminoundécanoïque (A=11) ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.

A la place d'un aminoacide, on pourrait également envisager un mélange de deux, trois,... ou plusieurs aminoacides. Toutefois, les copolyamides formés comprendraient alors trois, quatre,... ou plus,
25 motifs, respectivement.

Lorsque A représente un lactame, il peut être choisi parmi la pyrrolidinone, la 2-pipéridinone, l'énantholactame, le caprylolactame, le pelargolactame, le décanolactame, l'undecanolactame, et le lauryllactame (A=12).

30 De préférence, A désigne un motif obtenu à partir d'un monomère choisi parmi l'acide 10-aminoundécanoïque (noté 11), l'acide amino-

11-undécanoïque (noté 11), l'acide amino-12-dodécanoïque (noté 12) et le lauryllactame (noté L12).

Parmi les combinaisons envisageables, les copolyamides suivants présentent un intérêt particulièrement marqué : il s'agit des
 5 copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi 11/10.T, 12/10.T.

Lorsque le motif A est un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide (cyclo)aliphatique en Cb), le motif (diamine en Ca) est de formule $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$, lorsque la diamine est
 10 aliphatique et linéaire.

Préférentiellement, le monomère (diamine en Ca) est choisie parmi la butanediamine (a=4), la pentanediamine (a=5), l'hexanediamine (a=6), l'heptanediamine (a=7), l'octanediamine (a=8), la nonanediamine (a=9), la décanediamine (a=10), l'undécanediamine
 15 (a=11), la dodécanediamine (a=12), la tridécanediamine (a=13), la tétradécanediamine (a=14), l'hexadécanediamine (a=16), l'octadécanediamine (a=18), l'octadécènediamine (a=18), l'eicosanediamine (a=20), la docosanediamine (a=22) et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

Lorsque le monomère (diamine en Ca) est cycloaliphatique, elle est choisie parmi la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)methane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)ethane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)propane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)butane, la bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM
 25 ou MACM), la p-bis(aminocyclohexyl)-methane (PACM) et l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (PACP). Elle peut également comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-exhaustive de ces
 30 diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

Lorsque le monomère (diamine en Ca) est arylaromatique, elle est choisie parmi la 1,3-xylylène diamine et la 1,4-xylylène diamine.

Par l'expression, le monomère (diacide (cyclo)aliphatique en Cb), on entend un monomère aliphatique ou cycloaliphatique.

5 Lorsque le monomère (diacide en Cb) est aliphatique et linéaire, il est choisi parmi l'acide succinique (b=4), l'acide pentanedioïque (b=5), l'acide adipique (b=6), l'acide heptanedioïque (b=7), l'acide octanedioïque (b=8), l'acide azélaïque (b=9), l'acide sébacique (b=10), l'acide undécanedioïque (b=11), l'acide
10 dodécanedioïque (b=12), l'acide brassylique (b=13), l'acide tétradécanedioïque (b=14), l'acide hexadécanedioïque (b=16), l'acide octadécanedioïque (b=18), l'acide octadécènedioïque (b=18), l'acide eicosanedioïque (b=20), l'acide docosanedioïque (b=22) et les dimères d'acides gras contenant 36 carbones.

15 Les dimères d'acides gras mentionnés ci-dessus sont des acides gras dimérisés obtenus par oligomérisation ou polymérisation d'acides gras monobasiques insaturés à longue chaîne hydrocarbonée (tels que l'acide linoléïque et l'acide oléïque), comme décrit notamment dans le document EP 0 471 566.

20 Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl)propane.

25 Parmi toutes les combinaisons possibles pour les copolyamides A/10.T dans lesquelles A est un motif (diamine en Ca).(diacide (cyclo)aliphatique en Cb), on retiendra en particulier les copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 12.12/10.T.

De préférence, les proportions molaires en 1,10-décanediamine (notée 10) et en acide téréphthalique (noté T) sont préférentiellement stœchiométriques.

De préférence, le rapport molaire de motif(s) A sur le(s)
5 motif(s) 10.T est compris entre 0,1 et 1, et de préférence entre 0,2 et 0,7.

Selon un second aspect de l'invention, le copolyamide comprend en outre au moins trois motifs distincts et répond à la formule suivante :

10 A/10.T/Z

dans laquelle

les motifs A et 10.T ont la même signification que définie ci-dessus, et

Z est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un
15 motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Cd).(diacide en Ce), avec d représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et e représentant le nombre d'atomes de carbone du diacide, d et e étant chacun compris entre 4 et 36.

20 Lorsque Z représente un motif obtenu à partir d'un aminoacide, il peut être choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque (Z=9), l'acide 10-aminodécanoïque (Z=10), l'acide 10-aminoundécanoïque (noté 11), l'acide 12-aminododécanoïque (Z=12) et l'acide 11-aminoundécanoïque (Z=11) ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.
25

A la place d'un aminoacide, on pourrait également envisager un mélange de deux, trois,... ou plusieurs aminoacides. Dans cette éventualité, les copolyamides formés comprendraient alors quatre, cinq,... ou plus, motifs, respectivement.

30 Lorsque Z représente un motif obtenu à partir d'un lactame, il peut être choisi parmi la pyrrolidinone, la 2-pipéridinone, le caprolactame (Z=6), l'énantholactame, le caprylolactame, le

pelargolactame, le décanolactame, l'undecanolactame, et le lauryllactame ($Z=12$).

A la place d'un lactame, on pourrait également envisager un mélange de deux, trois,... ou plusieurs lactames ou un mélange d'un ou plusieurs aminoacides et d'un ou plusieurs lactames. Dans cette éventualité, les copolyamides formés comprendraient alors quatre, cinq,... ou plus, motifs, respectivement.

Parmi les combinaisons envisageables, les copolyamides suivants présentent un intérêt particulièrement marqué : il s'agit des copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi 11/10.T/12, 11/10.T/6 et 12/10.T/6.

On exclut bien évidemment le cas particulier où le motif Z, lorsqu'il est un motif obtenu à partir un lactame ou un aminoacide est strictement identique au motif A. En effet, dans cette hypothèse particulière, on est en présence du copolyamide déjà envisagé selon le premier aspect de l'invention.

Lorsque le motif Z est un motif répondant à la formule (diamine en Cd).(diacide en Ce), le motif (diamine en Cd) est de formule $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$, lorsque la diamine est aliphatique et linéaire.

Préférentiellement, le monomère (diamine en Cd) est choisi parmi la butanediamine ($d=4$), la pentanediamine ($d=5$), la hexanediamine ($d=6$), l'heptanediamine ($d=7$), l'octanediamine ($d=8$), la nonanediamine ($d=9$), la décanediamine ($d=10$), l'undécanediamine ($d=11$), la dodécanediamine ($d=12$), la tridécanediamine ($d=13$), la tétradécanediamine ($d=14$), l'hexadécanediamine ($d=16$), l'octadécanediamine ($d=18$), l'octadécènediamine ($d=18$), l'eicosanediamine ($d=20$), la docosanediamine ($d=22$) et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

Lorsque le monomère (diamine en Cd) est cycloaliphatique, il est choisi parmi la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)méthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, la bis(3,5-dialkyl-4-

aminocyclo-hexyl)propane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)butane, la bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), la p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (PACM) et l'isopropylidènedi(cyclohexylamine) (PACP). Elle peut également
 5 comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication
 10 "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

Lorsque le monomère (diamine en Cd) est arylaromatique, il est choisi parmi la 1,3-xylylène diamine et la 1,4-xylylène diamine.

Lorsque le monomère (diacide en Ce) est aliphatique et linéaire, il est choisi parmi l'acide succinique (e=4), l'acide
 15 pentanedioïque (e=5), l'acide adipique (e=6), l'acide heptanedioïque (e=7), l'acide octanedioïque (e=8), l'acide azélaïque (e=9), l'acide sébacique (e=10), l'acide undécanedioïque (e=11), l'acide dodécanedioïque (e=12), l'acide brassylique (e=13), l'acide
 20 tétradécanedioïque (e=14), l'acide hexadécanedioïque (e=16), l'acide octadécanedioïque (e=18), l'acide octadécènedioïque (e=18), l'acide eicosanedioïque (e=20), l'acide docosanedioïque (e=22) et les dimères d'acides gras contenant 36 cabones.

Les dimères d'acides gras mentionnés ci-dessus sont des acides gras dimérisés obtenus par oligomérisation ou polymérisation d'acides
 25 gras monobasiques insaturés à longue chaîne hydrocarbonée (tels que l'acide linoléïque et l'acide oléïque), comme décrit notamment dans le document EP 0 471 566.

Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane,
 30 dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl)propane.

Lorsque le diacide est aromatique, il est choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), isophtalique (noté I) et les diacides naphthaléniques.

5 On exclut bien évidemment le cas particulier où le motif (diamine en Cd).(diacide en Ce) est strictement identique au motif Z, lorsque Z a la signification suivante : (diamine en Ca).(diacide (cyclo)aliphatique en Cb) ou au motif 10.T. En effet, dans ces hypothèses particulières, on est également en présence du copolyamide déjà envisagé selon le premier aspect de l'invention.

10 Parmi toutes les combinaisons possibles pour les copolyamides A/10.T/Z, dans lesquelles Z est un motif (diamine en Cd).(diacide en Ce), on retiendra en particulier les copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi 11/10.T/10.I, 11/10.T/10.6, 12/10.T/10.I, 12/10.T/10.6.

15 Dans une version avantageuse de l'invention, le rapport molaire de la somme des motifs A et Z sur le(s) motif(s) 10.T (i.e. $(A+Z)/10.T$) dans le terpolymère est compris entre 0,1 et 1, et de préférence entre 0,2 et 0,7.

20 A la place d'un motif (diamine en Cd).(diacide en Ce), on pourrait également envisager un mélange de deux, trois,... ou plusieurs motif (diamine en Cd).(diacide en Ce) ou un mélange d'un ou plusieurs aminoacides et/ou d'un ou plusieurs lactames avec un ou plusieurs motif (diamine en Cd).(diacide en Ce). Dans cette éventualité, les copolyamides formés comprendraient alors quatre, cinq,... ou plus,
25 motifs, respectivement.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de préparation du copolyamide tel que défini ci-dessus. Ce procédé comprend une étape de polycondensation des comonomères tels que
30 définis ci-dessus, à savoir au moins un monomère conduisant au motif A, la 1,10-décanediamine et l'acide téréphtalique, et éventuellement un monomère conduisant au motif Z, en présence d'acide

hypophosphoreux ou d'au moins un de ses sels présent(s) en une teneur comprise entre 0,05 et 3 % en poids par rapport au poids de la somme des comonomères présents dans le milieu réactionnel.

5 L'acide hypophosphoreux utilisé dans le procédé selon l'invention est de formule H_3PO_2 . Il est également possible d'utiliser l'un de ses sels tel que l'hypophosphite de sodium, qui est commercialisé sous sa forme monohydrate ou un autre de ses sels tels que les sels de calcium, lithium, magnésium, potassium, vanadium, zinc, manganèse, étain, titane, zirconium, antimoine, germanium,
10 aluminium et ammonium.

La demanderesse a trouvé que l'acide hypophosphoreux ou l'un de ses sels utilisé dans le procédé de préparation du copolyamide cité ci-dessus n'a pas une fonction de catalyseur, comme décrit dans l'art antérieur. En effet, dans la réaction de polycondensation selon
15 l'invention, il n'agit pas sur la vitesse de la polymérisation, contrairement à l'acide phosphorique (la polymérisation est plus rapide en l'absence d'acide hypophosphoreux ou du sel de l'acide).

L'acide hypophosphoreux ou l'un de ses sels n'a pas non plus d'action antioxydante vis à vis du produit obtenu. Dans le cadre de la polycondensation selon l'invention, il a été observé que l'acide
20 hypophosphoreux ou l'un de ses sels, notamment celui de sodium, réduisait la teneur en ramifications de la chaîne principale, agissant ainsi directement sur l'indice de polymolécularité.

De préférence, l'acide hypophosphoreux ou l'un de ses sels
25 peut être utilisé à une teneur comprise entre 0,05 à 1 % en poids par rapport au poids de la somme des comonomères présents dans le milieu réactionnel.

La teneur en poids de l'acide hypophosphoreux ou ses sels peut également être exprimée en ppm par rapport à la somme du poids des comonomères présents dans le milieu réactionnel. Cette teneur peut
30 être de 500 à 30000 ppm, de préférence de 500 à 10000 ppm.

Le copolyamide selon l'invention peut comporter des monomères provenant de ressources issues de matières premières renouvelables, c'est-à-dire comportant du carbone organique d'origine renouvelable déterminé selon la norme ASTM D6866. Ces monomères
5 issus de matières premières renouvelables peuvent être la 1,10-décanediamine ou, lorsqu'ils sont présents, notamment l'acide 11-aminoundécanoïque, les diamines et des diacides aliphatiques tels que définis ci-dessus.

Il existe à ce jour plusieurs procédés de préparation de tels
10 polyamides semi-aromatiques.

Selon un premier mode de mise en œuvre du procédé selon la présente invention, ledit procédé comprend l'étape unique de réaction entre l'acide aminé A et de la combinaison stoechiométrique de la 1,10-décanediamine et l'acide téréphtalique, en présence
15 d'hypophosphite de sodium, d'eau et éventuellement d'autres additifs.

Selon ce premier mode de réalisation, l'étape unique est effectuée dans une gamme de température comprise entre 200 et 380°C.

Cette étape est effectuée sous une atmosphère inerte et dans
20 une gamme de pression comprise entre 0,01 et 50 bars.

Cette étape est constituée de plusieurs sous-étapes. Au cours de la première sous-étape, le réacteur est maintenu sous une pression autogène de vapeur d'eau comprise entre 10 et 50 bars à un premier palier de température. Au cours de la seconde sous-étape, la pression
25 est progressivement ramenée à la pression atmosphérique et la température est augmentée à un second palier de température. Le temps de réaction est généralement de 30 minutes à 10 heures, et dépend de la température. Plus la température de réaction est élevée, plus le temps de réaction est faible. Le temps de réaction doit être,
30 dans tous les cas, suffisant pour assurer que la réaction s'est produite de façon quantitative.

Les paliers de température se situent dans la gamme de 200 à 380°C définie ci-dessus.

5 Selon un second mode de mise en œuvre du procédé selon la présente invention, ledit procédé comprend deux étapes. La première étape conduit à l'obtention d'un oligomère diacide, qui va se polycondenser au cours de la seconde étape avec la diamine, selon l'enchaînement ci-dessous :

- 10 -(i) une première étape de réaction entre l'acide téréphtalique, avec l'acide aminé, en présence d'un sel hypophosphite ; et
- 10 -(ii) une seconde étape de réaction de l'oligomère diacide ainsi formé à l'étape précédente avec la diamine.

15 Dans la première étape de réaction, on prépare l'oligomère diacide par condensation de l'acide téréphtalique, avec l'acide aminé, en présence d'un sel hypophosphite. La réaction s'effectue en réacteur sous atmosphère inerte, à pression atmosphérique et/ou sous pression en maintenant les réactifs, de préférence sous agitation, à une température comprise entre 140 et 350°C, et de préférence comprise entre 200 et 300°C. La réaction s'effectue généralement en 1 à 5 heures sous pression atmosphérique ou sous une pression maximale de 20 50 bars.

25 Dans la seconde étape, on ajoute sous pression atmosphérique, à l'oligomère diacide formé à l'étape précédente, la diamine que l'on fait réagir à une température comprise entre 200 et 350°C, de préférence 240 et 300°C. La réaction s'effectue généralement en atmosphère inerte en 1 à 10 heures sous vide et/ou à la pression atmosphérique et/ou à une pression maximale de 50 bars.

30 Selon un troisième mode de mise en œuvre du procédé selon la présente invention, ledit procédé comprend deux étapes :

- 30 -(i) une première étape de réaction de l'acide aminé avec l'acide téréphtalique, et avec de 10 à 90% en poids de la diamine, en présence d'un sel hypophosphite ; et

-(ii) une seconde étape de réaction de l'oligomère produit de l'étape (i) avec le solde de la diamine en une ou plusieurs fois.

Dans les deux étapes, la température est comprise entre 220 et 380°C, de préférence 280 et 330°C. Le procédé est mis en oeuvre sous atmosphère inerte, sous pression jusqu'à 50 bars ou à pression atmosphérique, ou sous vide. La réaction s'effectue généralement en 1 à 10 heures.

Selon un quatrième mode de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, ledit procédé comprend deux étapes :

-(i) une première étape de réaction de l'acide aminé avec l'acide téréphthalique, toute la diamine, en présence d'un sel hypophosphite ; un oligomère est obtenu par vidange du réacteur sous pression de vapeur d'eau et cristallisation dudit oligomère,

-(ii) une seconde étape de post-polymérisation à pression atmosphérique ou sous vide de l'oligomère produit de l'étape (i).

Dans la première étape, la température est comprise entre 200 et 300°C, de préférence 220 et 260°C. Le procédé est mis en oeuvre sous atmosphère inerte, sous pression jusqu'à 50 bars. La réaction s'effectue généralement en 1 à 10 heures. Un "prépolymère" est sorti du réacteur, dont le degré d'avancement de la réaction est compris entre 0,4 et 0,99.

Dans la seconde étape, la température est comprise entre 220 et 380°C, de préférence 280 et 330°C. Le procédé est mis en oeuvre sous atmosphère inerte, sous pression atmosphérique ou sous vide. La réaction s'effectue généralement en quelques secondes et jusqu'à plusieurs dizaines d'heures selon la température de polymérisation.

Ce prépolymère peut être repris directement ou avec un stockage intermédiaire sous forme solide (granulé ou poudre par exemple), afin d'effectuer la fin de la polycondensation. Cette opération est dite : remontée en viscosité. Cette remontée en viscosité

peut être effectuée sur un réacteur de type extrudeuse sous pression atmosphérique ou sous vide. Cette remontée en viscosité peut aussi, dans le cas des copolyamides cristallins ou semi-cristallins, être effectuée en phase solide, à une température située entre la

5 température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion. Classiquement, il s'agit d'une température d'environ 100°C au-dessus de la T_g . Le chauffage peut être assuré par un gaz ou fluide caloporteur, tel que l'azote, la vapeur d'eau ou des liquides inertes comme certains hydrocarbures.

10

Les procédés selon la présente invention peuvent être mis en oeuvre dans tout réacteur classiquement utilisé en polymérisation, tel que des réacteurs à agitateurs à ancre ou à rubans. Cependant, lorsque le procédé comporte une étape (ii), telle que définie ci-dessus, il peut

15 aussi être mise en oeuvre dans un réacteur horizontal ou finisseur, plus communément appelé par l'homme de l'art "finisher". Ces finishers peuvent être équipés de dispositif de mise sous vide, d'introduction de réactif (ajout de diamine), qui peut être étagé ou non, et peuvent fonctionner dans un large intervalle de température.

20

Il est possible d'ajouter, à ces copolyamides, à l'issue du procédé ou au cours de la seconde étape, lorsque le procédé comporte deux étapes, outre le solde de diamine, des additifs habituels des polyamides, tels que : des polyoléfinnes fonctionnelles ou non,

25 réticulées ou non, des polyesters aromatiques, des arylamides, des stabilisants à la lumière et/ou à la chaleur, colorants, azurants optiques, plastifiants, agents de démoulage, agents d'ignifugation, charges habituelles telles que talc, fibres de verre, pigments, oxydes métalliques, graphite expansé, métaux, fibres de carbone, nanotubes de

30 carbones, nanocharges.

De préférence, les additifs au copolyamide préparé selon la présente invention se présentent en une quantité jusqu'à 90%, de

préférence de 1 à 60%, en poids par rapport au poids de la composition.

Les charges envisagées dans le cadre de la présente invention incluent les charges minérales classiques, telles que les charges choisies dans le groupe, donné à titre non-limitatif, comprenant: 5 kaolin, magnésie, scories, etc., fibres de verre. La charge utilisée plus généralement est formée de fibres de verre, dont la dimension est avantageusement comprise entre 0,20 et 25 mm. On peut y inclure un agent de couplage pour améliorer l'adhésion des fibres au polyamide, 10 tels que les silanes ou les titanates, qui sont connus de l'homme de l'art. Des charges anioniques peuvent également être utilisées, telles que le graphite ou les fibres aramides (polyamides entièrement aromatiques).

Il est également possible d'ajouter à titre d'additifs des 15 polyoléfines réticulées ou non.

S'agissant des polyoléfines réticulées, cette phase peut provenir (i) de la réaction de deux polyoléfines ayant des groupes réactifs entre eux, (ii) de polyoléfines maléisées avec une molécule diamino monomérique, oligomérique ou polymérique, (iii) d'une (ou plusieurs) 20 polyoléfine insaturée porteur d'insaturation et réticulable par exemple par voie peroxyde. S'agissant de la réaction de deux polyoléfines, cette phase réticulée provient par exemple de la réaction :

-d'un produit (A) comprenant un époxyde insaturé,
-d'un produit (B) comprenant un anhydride d'acide 25 carboxylique insaturé,
-éventuellement d'un produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé ou d'un acide alpha-oméga-aminocarboxylique.

S'agissant des polyoléfines réticulées à titre d'exemple de produit (A), on peut citer ceux contenant de l'éthylène et un époxyde 30 insaturé. Selon une première forme de l'invention, (A) est soit un copolymère de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, soit une polyoléfine greffée par un époxyde insaturé.

S'agissant de la polyoléfine greffée par un époxyde insaturé, on entend par polyoléfine les polymères comprenant des motifs oléfines, tels que par exemple des motifs éthylène, propylène, butène-1, ou tout autre alpha-oléfine. A titre d'exemple, on peut citer :

- 5 -les polyéthylènes tels que les LDPE, HDPE, LLDPE ou VLDPE, le polypropylène, les copolymères éthylène/propylène, les EPR (éthylène/propylène Rubber) ou encore les PE métallocènes (copolymères obtenus par catalyse monosite),
- 10 -les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), les copolymères blocs styrène/butadiène/styrène (SBS), les copolymères blocs styrène/isoprène/styrène (SIS), les copolymères blocs styrène/éthylène-propylène/styrène, les éthylène/propylène/diène (EPDM) ;
- 15 -les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels
- ou les esters d'acides carboxyliques insaturés, ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés.
- 20 Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi le LLDPE, le VLDPE, le polypropylène, les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle. La densité peut être avantageusement comprise entre 0,86 et 0,965, l'indice de fluidité (MFI) peut être compris entre 0,3 et 40 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg).
- 25 S'agissant des copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut citer par exemple les copolymères de l'éthylène d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé ou les copolymères de l'éthylène, d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé et d'un époxyde insaturé. La quantité époxyde peut être jusqu'à 15 % en poids du copolymère et la quantité d'éthylène d'au moins 50 % en poids.
- 30 Avantageusement, (A) est un copolymère de l'éthylène d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé.

De préférence, le (meth)acrylate d'alkyle est tel que l'alkyle possède 2 à 10 atomes de carbone.

Le MFI (indice de fluidité à l'état fondu) de (A) peut être par exemple entre 0,1 et 50 (g/10 min à 190°C sous 2,16 kg).

5 Des exemples d'acrylate ou methacrylate d'alkyle utilisables sont notamment le methacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. Des exemples d'époxydes insaturés utilisables sont notamment :

10 -les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le methacrylate de glycidyle, et

-les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl
15 carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

Selon une autre forme de l'invention, le produit (A) est un produit ayant deux fonctions époxyde, tel que par exemple le
20 diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA).

A titre d'exemple de produit (B), on peut citer ceux contenant de l'éthylène et un anhydride d'acide carboxylique insaturé.

(B) est soit un copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, soit une polyoléfine greffée par un
25 anhydride d'acide carboxylique insaturé.

La polyoléfine peut être choisie parmi les polyoléfines citées plus haut et devant être greffées par un époxyde insaturé.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé utilisables comme constituants de (B) sont notamment l'anhydre
30 maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophtalique.

A titre d'exemples, on peut citer les copolymères de l'éthylène, d'un (meth)acrylate d'alkyle, d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et les copolymères de l'éthylène, d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé.

5 La quantité d'anhydride carboxylique insaturé peut être jusqu'à 15 % en poids du copolymère et la quantité d'éthylène d'au moins 50 % en poids.

 Avantageusement, (B) est un copolymère de l'éthylène d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un anhydride carboxylique insaturé. De
10 préférence, le (meth)acrylate d'alkyle est tel que l'alkyle possède 2 à 10 atomes de carbone.

 Le (méth)acrylate d'alkyle peut être choisi parmi ceux cités plus haut.

 Le MFI de (B) peut être par exemple entre 0,1 et 50 (g/10 min à
15 190 °C sous 2,16 kg).

 Selon une autre forme de l'invention, (B) peut être choisi parmi les acides polycarboxyliques aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, leurs anhydrides partiels ou totaux.

 A titre d'exemples d'acides aliphatiques, on peut citer l'acide
20 succinique, l'acide glutarique, l'acide pimélique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide adipique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide octadécanedicarboxylique, l'acide dodécènesuccinique et l'acide butanetétracarboxylique.

 A titre d'exemples d'acides alicycliques, on peut citer l'acide
25 cyclopentanedicarboxylique, l'acide cyclopentanetricarboxylique, l'acide cyclopentanetétracarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide hexane tricarboxylique, l'acide méthylcyclopentane dicarboxylique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide endométhylènetétrahydrophthalique et l'acide
30 méthylèndométhylène-tétrahydrophthalique.

A titre d'exemples d'acides aromatiques, on peut citer l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide triméllitique, l'acide trimésique, l'acide pyromellitique.

5 A titre d'exemples d'anhydrides, on peut citer les anhydrides partiels ou totaux des acides précédents.

On utilise avantageusement l'acide adipique.

10 On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si une partie du copolymère (B) est remplacée par un copolymère éthylène-acide acrylique ou un copolymère éthylène - anhydride maléique, l'anhydride maléique ayant été en tout ou partie hydrolysé. Ces copolymères peuvent aussi comprendre un (meth)acrylate d'alkyle. Cette partie peut représenter jusqu'à 30% de (B).

15 Quant au produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé, on peut citer à titre d'exemple les produits (B) hydrolysés en tout ou partie. (C) est par exemple un copolymère de l'éthylène et d'un acide carboxylique insaturé et avantageusement un copolymère de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique.

20 On peut encore citer les copolymères de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et de l'acide acrylique.

Ces copolymères ont un MFI entre 0,1 et 50 (g/10 min à 190°C sous 2,16 kg).

La quantité d'acide peut être jusqu'à 10 % en poids et de préférence 0,5 à 5 %. La quantité de (méth)acrylate est de 5 à 40 % en poids.

25 (C) peut aussi être choisi parmi les acides alpha-oméga-aminocarboxyliques, tels que par exemple $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{COOH}$ et $\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$ et de préférence l'acide aminoundécanoïque.

30 La proportion de (A) et (B) nécessaire pour former la phase réticulée est déterminée selon les règles habituelles de l'art par le nombre de fonctions réactives présentes dans (A) et dans (B).

Par exemple, dans les phases réticulées contenant (C) choisies parmi les acides alpha-oméga-aminocarboxyliques, si (A) est un copolymère de l'éthylène d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé et (B) un copolymère de l'éthylène, d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les proportions sont telles que le rapport entre les fonctions anhydride et les fonctions époxy soit voisin de 1.

La quantité d'acide alpha-oméga-aminocarboxylique est alors de 0,1 à 3 %, et de préférence 0,5 à 1,5 % de (A) et (B).
S'agissant de (C) comprenant un acide carboxylique insaturé, c'est-à-dire (C) étant choisi, par exemple parmi les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/acide acrylique, la quantité de (C) et (B) peut être choisie de telle sorte que le nombre de fonctions acide et de fonctions anhydride soit au moins égal au nombre de fonctions époxyde, et avantageusement on utilise des produits (B) et (C) tels que (C) représente 20 à 80 % en poids de (B) et de préférence 20 à 50 %.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si on ajoutait un catalyseur.

Ces catalyseurs sont généralement utilisés pour les réactions entre les époxy et les anhydrides.

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction époxy présente dans (A) et la fonction anhydride ou acide présente dans (B), on peut citer notamment :

-des amines tertiaires, telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine ;

-le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) ;

-des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine ;

-des alkyldithiocarbamates de zinc.

La quantité de ces catalyseurs est avantageusement de 0,1 à 3 %, et de préférence 0,5 à 1 % de (A) + (B) + (C).

5 S'agissant des polyoléfines non réticulées, on peut citer les polyoléfines décrites dans le paragraphe précédent et destinées à être greffées par des groupes réactifs. On peut encore citer les produits (A) ou (B) ou (C) du paragraphe précédent, mais utilisés seuls pour ne pas réticuler. A titre d'exemple, on peut citer les élastomères EPR, EPDM
10 ces élastomères pouvant être greffés pour faciliter leur compatibilisation avec le copolyamide. On peut encore citer les élastomères acryliques, par exemple ceux du type NBR, HNBR, X-NBR.

L'invention se rapporte également au copolyamide susceptible d'être obtenu par le procédé défini ci-dessus.

15 L'invention se rapporte également à une composition comprenant au moins un copolyamide selon l'invention.

Une composition conforme à l'invention peut en outre comprendre au moins un deuxième polymère.

20 Avantageusement, ce deuxième polymère peut être choisi parmi un polyamide semi-cristallin, un polyamide amorphe, un copolyamide semi-cristallin, un copolyamide amorphe, un polyétheramide, un polyesteramide et leurs mélanges.

25 Ce deuxième polymère peut également être choisi parmi l'amidon, qui peut être modifié et/ou formulé, la cellulose ou ses dérivés comme l'acétate de cellulose ou les éthers de cellulose, le polyacide lactique, le polyacide glycolique et les polyhydroxyalcanoate.

30 La composition selon l'invention peut également comprendre en outre au moins un additif, comme précédemment mentionné dans le cadre du procédé de préparation du copolyamide.

Cet additif peut notamment être choisi parmi des polyoléfines fonctionnelles ou non, réticulées ou non, des polyesters aromatiques,

des arylamides, les fibres, les colorants, les stabilisants à la lumière, notamment UV et/ou à la chaleur, les plastifiants, les agents de démoulage, les agents d'ignifugation, les charges habituelles telles que talc, fibres de verre, pigments, oxydes métalliques, métaux, les
5 modifiants chocs, les agents tensioactifs, les azurants optiques, les anti-oxydants, les cires naturelles et leurs mélanges.

Parmi les charges, on peut notamment citer la silice, le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite expansé, l'oxyde de titane ou encore les billes de verre.

10 De préférence, les fibres de verre sont présentes dans la composition généralement en une teneur de 10 à 50%, de préférence l'ordre de 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

De préférence, les polyoléfinés réticulés sont présentes dans la composition généralement en une teneur de 5 à 50%, de préférence
15 l'ordre de 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

Si, à l'exception de l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque, les dimères d'acides gras et les diamines cycloaliphatiques, les comonomères ou produits de départ envisagés dans la présente description (aminoacides, diamines, diacides) sont effectivement
20 linéaires, rien n'interdit d'envisager qu'ils puissent en tout ou partie être ramifiés, tel que le 2-méthyl-1,5-diaminopentane, partiellement insaturés.

On notera en particulier que le diacide carboxylique en C18 peut être l'acide octadécanedioïque, qui est saturé, ou bien l'acide octadécènedioïque, qui présente quant-à-lui une insaturation.
25

Le copolyamide selon l'invention ou encore la composition selon l'invention peut être transformé(e) sous forme de poudre, de granulés,... pour une utilisation ou une transformation ultérieure.

Le copolyamide selon l'invention ou encore la composition selon l'invention peut être utilisé(e) pour constituer une structure.
30

Cette structure peut être monocouche lorsqu'elle n'est formée que du copolyamide ou que de la composition selon l'invention.

Cette structure peut également être une structure multicouche, lorsqu'elle comprend au moins deux couches et que l'une au moins des différentes couches formant la structure est formée du copolyamide ou de la composition selon l'invention.

5 La structure, qu'elle soit monocouche ou multicouche, peut notamment se présenter sous la forme de fibres (par exemple pour former un tissé ou un non tissé), d'un film, de feuille, d'un tube, d'un corps creux ou d'une pièce injectée. Par exemple, les films et feuilles
10 peuvent être utilisés dans des domaines aussi variés que celui de l'électronique ou de la décoration.

 Le copolyamide selon l'invention ou la composition selon l'invention peut avantageusement être envisagé(e) pour la réalisation de tout ou partie d'éléments de biens d'équipements électriques et électroniques, tels que solénoïdes encapsulés, pompes, téléphone,
15 ordinateur, systèmes multimédias, des équipements automobiles tels que tubes, connecteurs de tubes, pompes, des pièces injectées sous capot moteur, du matériel chirurgical, de l'emballage ou encore des articles de sport ou de loisirs, tels dans les équipements de vélo (selle, pédales).

20 Plus particulièrement, ces éléments d'équipements automobiles, lorsqu'ils présentent la forme de tubes et/ou de connecteurs, peuvent en particulier être utilisés dans des dispositifs d'admission d'air, de refroidissement (par exemple par air, liquide de refroidissement,...), de transport ou transfert de carburants ou de fluides (tels que huile,
25 eau,...). De tels éléments peuvent bien évidemment être rendus antistatiques ou conducteurs, par addition préalable de quantités adaptées de charges conductrices (telles que noir de carbone, fibres de carbone, nanotubes de carbone,...) dans le copolyamide ou la composition selon l'invention.

30 Le copolyamide selon l'invention ou la composition selon l'invention peut également être envisagé(e) pour la réalisation de tout ou partie d'éléments d'équipement (notamment tubes, tuyaux,

connecteurs, pompes,...) de transport ou transfert de gaz, de pétrole et de ses composés, en particulier destinés à une utilisation dans le domaine de l'Off Shore.

5 L'invention porte également sur l'utilisation d'acide hypophosphoreux ou au moins l'un de ses sels dans l'étape de polycondensation d'un copolyamide tel que défini ci-dessus pour le contrôle de l'indice de polymolécularité, c'est-à-dire pour le faire diminuer.

10 De préférence, l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2) est utilisé.

D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre nullement limitatif.

15

EXEMPLES :

1/ Exemples de synthèse d'un copolyamide selon l'invention

20 La décanediamine - 111.82 g (0,65 mol), l'acide téréphthalique - 104.57 g (0,63 mol), l'acide amino-11-undécanoïque - 87.00 g (0,43 mol), l'acide stéarique - 6,00g (0,021mol), l'hypophosphite de sodium à 60% dans l'eau - 0.40 g (0,0022 mol) et de l'eau - 30 g sont introduits dans un réacteur autoclave de 1 litre. Après élimination de l'oxygène gazeux par inertage à l'azote, le réacteur est porté à une température de 220°C matière, sous une pression de 20 bars. La température est progressivement augmentée en 1 heure jusqu' à 260°C en maintenant cette pression constante. La pression est en suite progressivement amenée par détente à la pression atmosphérique en 1 heure, tandis que

25

30 la température matière est augmentée à 280°C. La polymérisation se poursuit à cette température pendant 30 minutes. Le polymère est extrait du réacteur, refroidi dans l'eau et granulé.

Un polymère de viscosité inhérente égale à 1.14 est obtenu.

La RMN indique un rapport molaire amide tertiaire/amide secondaire aromatique de 0.92 % et l'indice de polymolécularité obtenu par GPC est de 2.75.

5

2/ Essais comparatifs

A- Comparaison de polyamides en fonction du taux d'hypophosphite de sodium présent dans le milieu réactionnel :

10

Les polymères A à G sont préparés selon le procédé décrit ci-dessus. Ce procédé est adapté en fonction de la nature des réactifs et des proportions en mole de ceux-ci, telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessous.

15

-Le rapport molaire amide aromatique tertiaire/amide aromatique secondaire, noté RMN Amide T/S dans le tableau, est obtenu par RMN.

20

-L'indice de polymolécularité est obtenu par GPC (Gel Permeation Chromatography) selon les conditions expérimentales suivantes :

Appareillage : Waters Alliance 2695 instrument

Solvant : HexaFluoroIsoPropanol stabilisé avec 0,05 M trifluoroacétate de potassium (KTFA).

Débit : 1ml/minute

25

Température des colonnes : 40°C

Jeu de deux colonnes chez PSS :PFG 1000Å et PFG 100Å

Concentration des échantillons : 1 g/L (dissolution à température ambiante pendant 24h)

Volume d'injection: 100 µl.

30

Détection réfractométrique à 40°C

Détection UV à 228 nm

Etalonnage PMMA de 1900000 à 402 g.mol⁻¹.

L'indice de polymolécularité est déterminé comme étant égal au rapport entre masse moléculaire en poids et en nombre Mw/Mn.

- 5 -La viscosité inhérente (notée η) est mesurée dans le m-crésol, à 20°C, au moyen d'un tube micro-Ubbelohde SCHOTT type 538-23 IIC.

- 10 -Les température de fusion, notée Tf et température de cristallisation, notée Tc sont déterminées par Differential Scan Calorimetry (DSC), au moyen d'un DSC Netzsch 204F1 (refroidissement Intracooler) selon le programme suivant :

-1ère chauffe : de -50 à 250°C à 20°C/min.

-Refroidissement : de 250 à -50°C à 20°C/min.

15

	10.T (en mol)	11 (en mol)	Acide Stéarique (en %)	NaH ₂ PO ₂ (en %)	Ip	Amide T/S	η	Tc (°C)	Tf (°C)
A (in- vention)	1	0,7	-	0,08	2,519	0,65	1,1	209,8	262,8
B (com- paratif)	1	0,7	-	-	7	1,72	1,59	176,1	257,5
C (in- vention)	1	0,7	0.50	0.24	2.878	0.99	1.16	208,3	261,1
D (in- vention)	1	0,7	0.50	0.08	2.605	0.95	1.08	208	261,2
E (Com- paratif)	1	0.7	0.50	-	6.005	2.13	1.2	203	260
F (in- vention)	1	0.7	2.50	0.08	3.048	0.77	1.17	208,1	261,5
G (Com- paratif)	1	0,7	2.50	0.02	4.165	1.27	1.29	205,1	253,9

B- Comparaison de matériaux à base de copolyamides en fonction de la présence d'hypophosphite de sodium présent dans le milieu réactionnel :

5 Les polymères D et E définis dans le tableau ci-dessus ont été
mélangés dans un malaxeur BUSS avec environ 30% de fibre de verre
et 1,4% d'un additif antioxydant Iodine 201 de Ciba. Des barreaux de
ces formulations ont été injectés suivant la norme Iso 179. Une partie
de ces barreaux a été conservée pour l'expérience 1, et l'autre partie a
10 été conservée pour l'expérience 2.

expérience 1 : Choc initial

Les barreaux ont été conditionnés à -40°C pendant au moins 2
heures. Ils ont ensuite été testés en choc pendulaire Charpy ISO 179-
15 1eU avec un pendule de 7.5 Joules. L'énergie absorbée par les
barreaux a été mesurée, elle est exprimée en kJ/m².

expérience 2 : Choc après vieillissement

Les barreaux ont été placés dans des autoclaves de 1,5 litre (à
20 raison de 16 barreaux par autoclave) contenant 1,4 litre d'essence E85
(constituée de 85% d'éthanol Rectapur et 15% de fluide L, une essence
de type sans plomb 95). Ces autoclaves ont été placées dans des étuves
ventilées à 140°C pendant 168 heures. Après refroidissement, ces
barreaux, ont immédiatement été conditionnés à -40°C pendant au
25 moins 2 heures.

Ils ont ensuite été testés en choc pendulaire Charpy ISO 179-1eU
avec un pendule de 7.5 Joules, de manière identique à l'expérience 1.
L'énergie absorbée par les barreaux a été mesurée, elle est exprimée
en kJ/m².

30

Le barreau produit à partir de la composition E (polyamide
synthétisé sans hypophosphite de sodium), ayant subi le vieillissement

présente des fissurations après le séjour dans l'E85 à 140°C. Par conséquent, l'expérience n'a pas été réalisée sur cet échantillon.

Les résultats sont décrits dans le tableau suivant :

5

	D (invention)	E (Comparatif)
% de fibre de verre dans le matériau	30	30
Ip de la composition	2,75	5,7
Viscosité inhérente de la composition	1,04	1,1
Expérience 1 : choc initial (kJ/m ²)	83	55,5
Expérience 2 : Choc après vieillissement (kJ/m ²)	75,3	fissurations

REVENDEICATIONS

1. Copolyamide comprenant au moins deux motifs répondant à la formulation générale suivante :

5

A/10.T

dans laquelle :

A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide (cyclo)aliphatique en Cb), avec a
10 représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36 ;

10.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation de 1,10-décanediamine et de l'acide téréphtalique,
15 caractérisé en ce qu'il présente un indice de polymolécularité, noté I_p inférieur ou égal à 3,5, mesuré par chromatographie de perméation de gel.

2. Copolyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polymolécularité compris entre 2 et 3.

20 3. Copolyamide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un troisième motif et répond à la formulation générale suivante :

A/10.T/Z

dans laquelle

25 les motifs A et 10.T sont tels que définis à la revendication 1 et

Z est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Cd).(diacide en Ce), avec d représentant le nombre d'atome de carbone de la diamine et e représentant le nombre d'atomes
30 de carbones du diacide, d et e étant chacun compris entre 4 et 36.

4. Copolyamide selon l'une quelconque des revendication 1 à 3, caractérisé en ce que A désigne un motif obtenu à partir d'un monomère choisi parmi l'acide 10-aminoundécanoïque (noté 11),

l'acide amino-11-undécanoïque (noté 11), l'acide amino-12-dodécanoïque (noté 12) et le lauryllactame (noté L12).

5 5. Copolyamide selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 12.12/10.T, 11/10.T/12, 11/10.T/6 et 12/10.T/6, 11/10.T/10.I, 11/10.T/10.6, 12/10.T/10.I et 12/10.T/10.6.

10 6. Procédé de préparation du copolyamide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polycondensation des comonomères : monomère conduisant au motif A tel que défini à la revendication 1, 1,10-décanediamine et acide téréphtalique, et éventuellement monomère conduisant au motif Z tel que défini à la revendication 3, en présence d'acide hypophosphoreux ou d'au moins un de ses sels en une teneur comprise entre 0,05 à 3,00 % en poids par rapport au poids de la
15 somme des comonomères présents dans le milieu réactionnel.

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'hypophosphite de sodium est utilisé.

20 8.- Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'acide hypophosphoreux ou au moins un de ses sels est présent en une teneur comprise entre 0,05 et 1,00 % en poids par rapport au poids de la somme des comonomères présents dans le milieu réactionnel.

9. Composition comprenant au moins un copolyamide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5.

25 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif choisi parmi les charges, les fibres de verre, les colorants, les stabilisants, notamment UV, les plastifiants, les modifiants chocs, les agents tensioactifs, les pigments, les azurants, les anti-oxydants, les cires naturelles, les polyoléfines, et leurs mélanges.

30 11. Utilisation d'un copolyamide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou d'une composition telle que définie à la revendication 9 ou 10 pour constituer une structure monocouche ou au moins une couche d'une structure multicouche.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la structure se présente sous la forme de fibres, d'un film, d'un tube, d'un corps creux ou d'une pièce injectée.

5 13. Utilisation d'acide hypophosphoreux ou d'au moins un de ses sels dans l'étape de polycondensation d'un copolyamide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour le contrôle de l'indice de polymolécularité.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 712174
FR 0855502

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A Y	EP 1 505 099 A (ARKEMA [FR] ARKEMA FRANCE [FR]) 9 février 2005 (2005-02-09) * revendication 1; page 2, lignes 23-25; exemples 1-2 *	1-12 13	C08G69/36 C08G69/14 C08L77/10 C08K5/51
A Y	WO 93/14145 A (ALLIED SIGNAL INC [US]) 22 juillet 1993 (1993-07-22) * revendications 1-7; page 1, lignes 8-11; page 7, lignes 15-22; exemples 2-6 *	1-12 13	
A Y	DE 36 05 202 A1 (WERNER & PFLEIDERER [DE]; PROIZV PLASTMASSY RES INST N [SU]) 12 février 1987 (1987-02-12) * revendications 1-6; page 3, lignes 13-34; page 4, lignes 20-22; exemples 1 et 15 *	1-12 13	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
		C08G C08L B32B C08J	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 mars 2009		Okunowski, Françoise	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0855502 FA 712174**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-03-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1505099	A	09-02-2005	BR PI0403150 A	31-05-2005
			CA 2478747 A1	05-02-2005
			CN 1590461 A	09-03-2005
			FR 2858626 A1	11-02-2005
			JP 2005054191 A	03-03-2005
			KR 20050016144 A	21-02-2005
			RU 2273651 C1	10-04-2006

WO 9314145	A	22-07-1993	EP 0620832 A1	26-10-1994
			JP 6511281 T	15-12-1994
			US 5191060 A	02-03-1993

DE 3605202	A1	12-02-1987	JP 62079225 A	11-04-1987
			SU 1512981 A1	07-10-1989
