

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 mars 2014 (13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/037647 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 69/36 (2006.01) *A43B 13/04* (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) *A43B 5/00* (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) *A43B 1/14* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051972

(22) Date de dépôt international :
27 août 2013 (27.08.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12.58232 4 septembre 2012 (04.09.2012) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **BLONDEL, Philippe**; Côte St Michel, N° 2 Résidence Le Mont Joli, F-27300 Bernay (FR). **BRIFAUD, Thierry**; 6, chemin de la Grande Mare, F-27300 Caorches Saint Nicolas (FR).

(74) Mandataire : **LHOSTE, Catherine**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises (règle 48.2.h))*

(54) Title : COPOLYAMIDE, COMPOSITION COMPRISING SUCH A COPOLYAMIDE AND USES THEREOF

(54) Titre : COPOLYAMIDE, COMPOSITION COMPRENANT UN TEL COPOLYAMIDE ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract : The invention relates to a copolyamide comprising at least two different repeat units having the following general formulation: A/X.Y, in which A is an aliphatic repeat unit selected from a unit obtained from at least one amino acid and a unit obtained from at least one lactam, and X.Y is a repeat unit obtained from the polycondensation of at least one cycloaliphatic diamine and at least one dicarboxylic acid. According to the invention, the proportion by weight of unit A is greater than or equal to 91%. The invention also relates to a composition comprising such a copolyamide and to the uses thereof, in particular in the soles of sports footwear.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un copolyamide qui comprend au moins deux motifs répétitifs distincts répondant à la formulation générale suivante: A/X.Y dans laquelle A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide et un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et X.Y désigne un motif répétitif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique. Selon l'invention, la proportion pondérale en motif A est supérieure ou égale à 91%. L'invention se rapporte également à une composition comprenant un tel copolyamide, à leurs utilisations, notamment dans les semelles de chaussures de sport.



WO 2014/037647 A1

COPOLYAMIDE, COMPOSITION COMPRENANT UN TEL COPOLYAMIDE ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention se rapporte à un copolyamide, à son procédé de
5 préparation ainsi qu'à ses utilisations, notamment dans la fabrication d'objets divers
combinant transparence, facilité de décoration et résistance mécanique aux
solicitations répétées. Parmi ces objets, on peut citer les biens de consommation
courante tels que des articles de sport et, plus particulièrement des chaussures 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 mentionnés ci-dessus.

La présente invention se rapporte enfin à une chaussure, et notamment à une
chaussure de sport mettant en œuvre ce copolyamide ou cette composition.

[L'art antérieur et le problème technique]

Dans le domaine de la chaussure, et notamment dans le domaine du sport, on
cherche actuellement à réaliser des semelles qui soient relativement rigides, qui
répondent à un test de fatigue connu sous la dénomination "Ross Flex" et qui, en
20 outre, soient transparentes.

Par le terme de "semelle", on entend dans la présente description, la semelle
dans son acception générale, mais également des éléments de la chaussure et du
système d'amortissement, et notamment la semelle intermédiaire ou la semelle
externe.

25 Différents polymères thermoplastiques sont actuellement disponibles sur le
marché pour la réalisation de semelles de chaussures de sport. Parmi ces polymères,
les polyamides sont couramment utilisés, en particulier les polyamides amorphes.

De tels polyamides sont particulièrement intéressants car ils présentent de
très bonnes propriétés mécaniques et sont en outre transparents. Toutefois, ils ne
30 répondent pas au test de fatigue "Ross Flex" et ne peuvent donc pas être utilisés pour
la réalisation de pièces sollicitées en flexion à répétition.

D'autres polymères transparents, qui répondent par ailleurs au test de fatigue,
sont couramment utilisés pour la réalisation des semelles de chaussures de sport : il
s'agit de copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers, connus sous la

dénomination commerciale Pebax[®]. Toutefois, ces polymères sont trop souples au regard des exigences requises.

Il y a donc un besoin réel de trouver un polymère permettant de répondre simultanément aux trois critères cités ci-dessus, à savoir :

- 5 - être suffisamment rigides et présenter un module de flexion compris entre 1000 et 1500 MPa (mesuré selon la norme ISO...),
- être transparents, c'est-à-dire présenter un coefficient de transmission lumineuse supérieur ou égal à 75% (mesuré à une longueur d'onde de 560 nm et pour une épaisseur de plaque de 2 mm), et
- 10 - répondre au test de fatigue "Ross Flex" qui sera détaillé plus loin.

Le document US 2008/0119632 décrit une composition transparente comprenant un copolyamide pour la fabrication d'articles transparents imprimables. Ces articles se présentent plus particulièrement sous la forme de films destinés à constituer des dessus de skis. Le copolyamide de la composition comprend :

- 15 - de 65 à 99% mol d'un mélange équimolaire composé d'une diamine aliphatique linéaire et d'un acide dicarboxylique aliphatique linéaire, ce mélange comprenant un nombre moyen d'atomes de carbone compris entre 8 et 12,
- de 1 à 35% mol d'un mélange équimolaire d'une diamine cycloaliphatique et
- 20 d'un acide dicarboxylique.

Un tel copolyamide répond aux trois critères de rigidité, de transparence et de fatigue énoncés ci-dessus. Toutefois, la transformation ou mise en forme d'un tel copolyamide par moulage n'est pas du tout satisfaisante. On observe en effet non seulement la formation de bulles dans la masse moulée, mais l'opération de

25 démoulage est difficile, le copolyamide collant aux parois du moule. Par conséquent, l'utilisation d'un tel copolyamide pour la réalisation, par moulage, de semelles de chaussure n'est pas envisageable.

Le but de la présente invention est donc de proposer un polymère qui satisfasse simultanément les trois critères de rigidité, de transparence et de fatigue ci-

30 dessus et qui puisse être facilement mis en œuvre par moulage, en particulier pour la réalisation d'articles moulés tels qu'une semelle de chaussure.

[Brève description de l'invention]

Ce but est atteint par un copolyamide comprenant au moins deux motifs répétitifs distincts répondant à la formulation générale suivante :

A/X.Y

dans laquelle :

- 5 . A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide et un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et
- . X.Y désigne un motif répétitif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique
- 10 comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone,

Selon l'invention, la proportion pondérale en motif A dans le copolyamide A/X.Y est supérieure ou égale à 91%.

En effet, on observe qu'à partir de 91% de teneur pondérale en motif répétitif A dans le copolyamide A/X.Y, les motifs répétitifs A et X.Y étant tels que définis ci-

15 dessus, les critères de rigidité, de transparence et de fatigue sont atteints et ce, quelles que soient les conditions de transformation. En particulier, la mise en œuvre par moulage est tout à fait satisfaisante : aucun gauchissement ("warping" en anglais) de la masse moulée n'est observable. Pour une teneur pondérale inférieure à 91%, on observe au contraire que le copolyamide ne répond plus au test de fatigue "Ross Flex".

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

En particulier, la présente invention porte également sur un procédé de préparation d'un copolyamide, à ses utilisations ainsi qu'à une composition comprenant un tel copolyamide et aux utilisations d'une telle composition.

25

La présente invention se rapporte également à une chaussure, et notamment à une chaussure de sport.

Il est précisé que les expressions "compris entre... et ..." et "comprenant de ... à ..." utilisées dans les paragraphes précédents, mais également dans la suite de la

30 présente description, doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[Description détaillée de l'invention]

Le copolyamide selon l'invention comprend au moins deux motifs répétitifs distincts répondant à la formulation générale suivante :



dans laquelle :

- 5 . A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide et un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et
- . X.Y désigne un motif répétitif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique
- 10 comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

Dans le copolyamide A/X.Y, la proportion pondérale en motif répétitif A est supérieure ou égale à 91%. Par conséquent, la teneur en motif répétitif X.Y est inférieure ou égale à 9%.

15 Cette proportion pondérale en motif A est avantageusement comprise entre 91,5% et 99%, avantageusement de 91,5% à 97%, plus préférentiellement entre 92% et 95%, particulièrement de 92 à 94% et avantageusement de 92 à 93,3%, le complément à 100% correspondant à la proportion pondérale du motif répétitif X.Y.

Motif répétitif A

20 Dans une première variante de l'invention, le motif répétitif A est obtenu à partir d'un acide aminocarboxylique comprenant de 9 à 12 atomes de carbone. Il peut ainsi être choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque (noté 9), l'acide 10-aminodécanoïque (noté 10), l'acide 11-aminoundécanoïque (noté 11) et l'acide 12-aminododécanoïque (noté 12).

25 Préférentiellement, le motif répétitif A est obtenu à partir de l'acide 11-aminoundécanoïque (11).

Dans une deuxième variante de l'invention, le motif répétitif A est obtenu à partir d'un lactame comprenant de 9 à 12 atomes de carbone. Il peut ainsi être choisi parmi le décanolactame (noté 10), l'undécanolactame (noté 11) et le lauryllactame ou lauryllactame (noté 12).

30 Préférentiellement, le motif répétitif A est obtenu à partir du lauryllactame (12).

De manière plus particulièrement préférée, le motif répétitif A est obtenu à partir d'un seul acide aminocarboxylique ou d'un seul lactame.

Toutefois, on peut tout à fait envisager de mettre en œuvre, pour l'obtention de ce même motif A, un mélange de deux ou de plusieurs acides aminocarboxyliques, un mélange de deux ou de plusieurs lactames, mais également un mélange d'un, de deux ou de plusieurs acides aminocarboxyliques avec un, deux ou plusieurs lactames.

5 Motif répétitif X.Y

Le motif répétitif X.Y est un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique.

Les proportions molaires en diamine cycloaliphatique et en acide dicarboxylique sont préférentiellement stœchiométriques.

10 La diamine cycloaliphatique ainsi que l'acide dicarboxylique comprennent chacun de 4 à 36 atomes de carbone et, avantageusement, de 6 à 18 atomes de carbone.

La diamine cycloaliphatique peut être choisie parmi le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-méthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-propane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-butane, le
15 bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane ou 3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane couramment dénommé "BMACM" ou "MACM" (et noté B ci-après), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane couramment dénommé "PACM" (et noté P ci-après), l'isopropylidènedi(cyclohexylamine) couramment dénommé "PACP", l'isophorone-diamine (notée IPD ci-après) et le 2,6-bis(amino méthyl)norbornane couramment dénommé "BAMN".
20

Avantageusement, la diamine cycloaliphatique du motif X.Y est choisie parmi le 3,3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexylméthane (B), le p-bis(aminocyclohexyl)-methane (P) et l'isophoronediamine (IPD).

25 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, la diamine cycloaliphatique du motif X.Y est une diamine bicycloaliphatique, en particulier choisie parmi le 3,3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexylméthane (B), le p-bis(aminocyclohexyl)-methane (P).

L'acide dicarboxylique peut être choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les acides dicarboxyliques cycloaliphatiques et les
30 acides dicarboxyliques aromatiques.

Avantageusement l'acide dicarboxylique peut être choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques linéaires, les acides dicarboxyliques cycloaliphatiques et

les acides dicarboxyliques aromatiques.

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

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.

Dans une version avantageuse, l'acide dicarboxylique du motif X.Y est un acide dicarboxylique aliphatique choisi parmi l'acide adipique (6), l'acide décanedioïque (10), l'acide dodécanedioïque (12) et l'acide tétradécanedioïque (14).

Parmi toutes les combinaisons possibles pour les copolyamides A/X.Y, lorsqu'un acide dicarboxylique aliphatique est mis en œuvre, on retiendra en particulier les copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi 11/B.6, 11/P.6, 11/IPD.6, 12/B.6, 12/P.6, 12/IPD.6, 11/B.10, 11/P.10, 11/IPD.10, 12/B.10, 12/P.10, 12/IPD.10, 11/B.14, 11/P.14, 11/IPD.14, 12/B.14, 12/P.14, 12/IPD.14,...

Lorsque l'acide dicarboxylique est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl) ou di(méthylcyclohexyl)propane.

Lorsque l'acide dicarboxylique est aromatique, il peut être choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I) et un acide naphtalénique.

Dans une version avantageuse, l'acide dicarboxylique du motif X.Y est un acide dicarboxylique aromatique, de préférence l'acide isophtalique (I).

Parmi toutes les combinaisons possibles pour les copolyamides A/X.Y, lorsqu'un acide dicarboxylique aromatique est mis en œuvre, on retiendra en particulier les copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi 11/B.T, 11/B.I, 12/B.T, 12/B.I, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T, 12/P.I, 11/IPD.T, 11/IPD.I, 12/IPD.T et 12/IPD.I, plus particulièrement les copolyamides répondant à l'une des formules choisies parmi

11/B.T, 11/B.I, 12/B.T, 12/B.I, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T, 12/P.I, avantageusement 11/B.T, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T, 12/P.I,

De manière avantageuse, le motif répétitif X.Y est obtenu à partir d'au moins une diamine cycloaliphatique, notamment une diamine bicycloaliphatique et d'un seul
5 acide dicarboxylique, cet acide dicarboxylique étant de préférence un acide dicarboxylique aromatique.

De manière préférée, le motif répétitif X.Y est obtenu à partir d'une seule diamine cycloaliphatique, notamment une diamine bicycloaliphatique, et d'un seul
10 acide dicarboxylique, cet acide dicarboxylique étant de préférence un acide dicarboxylique aromatique.

Toutefois, on peut tout à fait envisager de mettre en œuvre, pour l'obtention de ce même motif répétitif X.Y, un mélange d'une, de deux ou de plusieurs diamines cycloaliphatiques, notamment un mélange d'une, de deux ou de plusieurs diamines bicycloaliphatiques avec un, deux ou plusieurs acides dicarboxyliques.

15 De manière plus particulièrement préférée, le copolyamide selon l'invention est constitué de deux seuls motifs répétitifs A et X.Y :

- . le motif répétitif A étant un motif obtenu soit à partir d'un seul acide aminocarboxylique, soit à partir d'un seul lactame,
- . le motif répétitif étant obtenu à partir de la polycondensation d'une seule
20 diamine cycloaliphatique, notamment une seule diamine bicycloaliphatique et d'un seul acide dicarboxylique, cet acide dicarboxylique étant de préférence un acide dicarboxylique aromatique.

L'invention porte également sur un procédé de préparation d'un copolyamide tel que défini ci-dessus. Ce procédé comprend au moins une étape de
25 polycondensation des co-monomères conduisant aux motifs répétitifs A et X.Y, c'est-à-dire qu'il comprend au moins une étape de polycondensation d'au moins un acide aminocarboxylique et/ou d'au moins un lactame avec au moins une diamine cycloaliphatique, notamment une diamine bicycloaliphatique et au moins un acide dicarboxylique, notamment un acide dicarboxylique choisi parmi les acides
30 dicarboxyliques aliphatiques linéaires, les acides dicarboxyliques cycloaliphatiques et les acides dicarboxyliques aromatiques.

L'invention se rapporte également à une composition comprenant au moins un copolyamide tel que décrit précédemment.

Une composition conforme à l'invention peut comprendre, en plus du copolyamide que l'on vient de décrire, au moins un deuxième polymère.

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

La composition selon l'invention peut également comprendre en outre au moins un additif.

Cet additif peut notamment être choisi parmi les charges, les fibres, les colorants, les stabilisants (notamment les stabilisants UV), les plastifiants, les modifiants-chocs, les agents tensioactifs, les pigments, les azurants, les anti-oxydants, les cires naturelles et leurs mélanges.

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

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

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.

La structure, qu'elle soit monocouche ou multicouche, peut notamment se présenter sous la forme de fibres, d'un film, d'une feuille, d'un tube, d'un corps creux, d'une pièce moulée ou d'une pièce injectée.

De telles structures, en particulier lorsqu'elles se présentent sous la forme de film ou de feuille, peuvent être décorées. Ces structures peuvent être utilisées pour fabriquer des objets, notamment avec la mise d'une étape de sur-injection pour l'obtention de pièces.

Le copolyamide selon l'invention ou encore la composition selon l'invention peut avantageusement être utilisé(e) pour la fabrication d'un article moulé transparent. Un tel article peut être une semelle de chaussure ou un élément constitutif d'une

semelle de chaussure, en particulier une semelle de chaussure de sport ou un élément de semelle de chaussure de sport.

Le copolyamide selon l'invention ou encore la composition selon l'invention peut encore être utilisé(e) pour la fabrication de dessus de ski ; en particulier, le
5 copolyamide ou la composition peut être transformé(e) en films ou feuilles, ces derniers pouvant éventuellement être décorés, puis mis en œuvre par des procédés de surmoulage.

Le copolyamide selon l'invention ou encore la composition selon l'invention peut également être utilisé(e) pour la fabrication de panneaux photovoltaïques.

10 La présente invention concerne enfin une chaussure, et notamment une chaussure de sport, cette chaussure comprenant une semelle. Selon l'invention, cette semelle est constituée en tout ou partie à partir du copolyamide ou de la composition selon l'invention.

On rappelle que, dans le présent texte, on entend par "semelle", la semelle
15 dans son acception générale, mais également des éléments de la chaussure et du système d'amortissement, et notamment la semelle intermédiaire ou la semelle externe.

La présente invention va être maintenant décrite dans les exemples ci-dessous, de tels exemples étant donnés à but uniquement illustratif et étant bien
20 évidemment non limitatifs.

[Exemples]

Préparation des copolyamides I1, I2 selon l'invention et C1 à C3 comparatifs

Les co-monomères utilisés pour la synthèse des copolyamides I1, I2, C1, C2
25 et C3 sont les suivants :

- l'acide 11-aminoundécanoïque (noté A11)
- la décanediamine (notée DA10)
- l'acide décanedioïque (noté DC10)
- le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (noté B),
- 30 - l'acide isophtalique (noté I)
- l'acide adipique (noté DC6)

Les proportions molaires et pondérales de ces différents copolyamides sont reportées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Le procédé de préparation, transposable pour l'ensemble des copolyamides synthétisés, va maintenant être décrit de manière détaillée pour le copolyamide I1.

Le copolyamide I1 a été préparé à partir des teneurs pondérales des différents composés suivants :

- 5 - 30,54 kg d'acide 11-aminoundécanoïque (25 mol)
- 1,45 kg de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (1 mol)
- 1,01 kg d'acide isophtalique (1 mol)
- 214,5 g d'acide stéarique
- 6,6 g d'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) à 50% dans l'eau
- 10 - 4 kg d'eau

Les co-monomères ci-dessus sont introduits dans un réacteur autoclave de 92 l qui, une fois fermé, est inerté sous azote et chauffé sous agitation (40 tr/min) à 240°C sous une pression de 30 bars. La pression est ensuite diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pour obtenir une température de 270°C. Le réacteur est alors
15 dégazé par un balayage d'azote pour atteindre le couple donnant une viscosité inhérente comprise entre 1.10 à 1.60 dl/g (la viscosité inhérente étant mesurée à partir de 0.5 g de copolyamide solubilisé à 25°C dans le métacrésol).

Le copolyamide obtenu est alors extrudé sous forme de joncs, refroidi dans un bac à eau à température ambiante, puis granulé.

20 Les granulés obtenus sont ensuite séchés à 80°C pendant 12h sous vide, pour atteindre une teneur en humidité inférieure à 0,1 %.

Tests conduits

25 Mesure de la transparence : on a réalisé des plaques de 2 mm d'épaisseur à partir des copolyamides I1, I2 et C1 à C3. On a mesuré, selon la norme ISO 13468, le pourcentage de lumière transmise ou réfléchi à la longueur d'onde de 560 nm sur des plaques de 2 mm préparées à partir des copolyamides. On considère que le copolyamide est transparent à partir de 70% de transmission lumineuse.

30 Module de flexion : on a réalisé des éprouvettes de traction à partir des copolyamides I1, I2 et C1 à C3 pour déterminer les valeurs de modules de flexion, conformément à la norme ISO 527. Le module de flexion recherché doit être compris entre 1000 et 1500 MPa.

Test de fatigue dit "Ross Flex" : ce test est réalisé conformément à la norme ASTM D1052. On a réalisé des pièces de 2 mm d'épaisseur à partir des copolyamides

I1, I2 et C1 à C3. Ces pièces ont été percées d'un trou de 2.5 mm de diamètre puis conditionnées pendant 15 jours à 23°C sous 50% d'humidité relative. Par ce test dit "Ross Flex", on détermine le nombre de fois au bout duquel la pièce, pliée à la hauteur du trou à 60° et à une température de -10°, casse. On considère que la pièce remplit les conditions de ce test lorsque le nombre de cycles est supérieur ou égal à 50000.

Evaluation de la transformation par moulage : les copolyamides I1, I2 et C1 à C3 ont été injectés, dans un moule à 40°C, à une température comprise entre 250 et 270°C et maintenus dans ce moule pendant 25 s. Après un temps de refroidissement de 20 s, les pièces ont été démoulées. Les observations faites lors de l'étape de démoulage et sur l'aspect des pièces moulées obtenues sont rapportées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Exemples	C1	C2	C3	I1	I2
A11	20	-	-	25	26
DA10	-	10.75	13.5	-	-
DC10	-	10.75	13.5	-	-
B	1	1	1	1	1
I	1	1	1	1	-
DC6	-	-	-	-	1
motif A (% poids)	90.8	90.8	92.6	92.5	93.1
Transparence (%)	80	90	85	80	78
Module de flexion (MPa)	1175-1282	>1000	>1000	1142-1295	>1000
Ross Flex	casse	casse	>50000	>50000	>50000
Moulage	++	-	bulles, colle	++	++
Warpage	oui	oui	non	non	non

Tableau 1

On observe que les copolyamides I1 et I2, conformes à l'invention, répondent aux critères de transparence, de rigidité et au test dit "Ross Flex". En outre, contrairement à l'exemple comparatif C3 où l'on observe la formation de bulles dans la matière moulée et pour lequel l'étape de démoulage est rendue difficile par le fait que le copolyamide colle aux parois du moule, la transformation par moulage est tout à fait satisfaisante. Pour les copolyamides C2 et C3, on observe que le produit est long à cristalliser, ce qui implique un temps de cycle élevé. En outre, on observe des traces d'écoulement sur les pièces moulées.

Revendications

- 5 1. Copolyamide comprenant au moins deux motifs répétitifs distincts répondant à la formulation générale suivante :
- A/X.Y
- dans laquelle :
- 10 . A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide et un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et
- . X.Y désigne un motif répétitif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine cycloaliphatique et d'au moins un acide dicarboxylique comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone,
- 15 caractérisé en ce que la proportion pondérale en motif A dans le copolyamide A/X.Y est supérieure ou égale à 91%.
2. Copolyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le motif répétitif A est obtenu à partir d'un acide aminocarboxylique comprenant de 9 à 12 atomes de carbone, préférentiellement l'acide 11-aminoundécanoïque (11).
- 20 3. Copolyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le motif répétitif A est obtenu à partir d'un lactame comprenant de 9 à 12 atomes de carbone, préférentiellement le lauryllactame (12).
4. Copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la diamine cycloaliphatique du motif X.Y est choisie parmi le 3,3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexylméthane (B), le p-bis(aminocyclohexyl)-methane (P) et l'isophoronediamine (IPD).
- 25 25 5. Copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique du motif X.Y est un acide dicarboxylique aliphatique, avantageusement choisi parmi l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide tétradécanedioïque et l'acide hexadécanedioïque.
- 30

6. Copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il répond à la formule 11/B.6, 11/P.6, 11/IPD.6, 12/B.6, 12/P.6, 12/IPD.6, 11/B.10, 11/P.10, 11/IPD.10, 12/B.10, 12/P.10, 12/IPD.10, 11/B.14, 11/P.14, 11/IPD.14, 12/B.14, 12/P.14 et 12/IPD.14.

5 7. Copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique du motif X.Y est un acide dicarboxylique aromatique, avantageusement choisi parmi l'acide téréphtalique (T), l'acide isophtalique (I) et un acide naphthalénique, préférentiellement l'acide isophtalique (I).

10 8. Copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 7, caractérisé en ce qu'il répond à la formule 11/B.T, 11/B.I, 12/B.T, 12/B.I, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T, 12/P.I, 11/IPD.T, 11/IPD.I, 12/IPD.T et 12/IPD.I.

9. Procédé de préparation du copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polycondensation des co-monomères conduisant aux motifs répétitifs A et X.Y.

15 10. Composition comprenant au moins un copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

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

25 12. Utilisation d'un copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou d'une composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11 pour constituer une structure monocouche ou au moins une couche d'une structure multicouche.

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

14. Utilisation d'un polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou d'une composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 11 pour la fabrication d'un article moulé transparent, tel qu'une semelle de chaussure ou un élément de semelle de chaussure, en particulier d'une chaussure de sport.

- 5 15. Chaussure, notamment chaussure de sport, comprenant une semelle, ladite semelle étant réalisée en tout ou partie à partir d'un copolyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou d'une composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G69/36 C08L77/06 C08L77/02 B32B27/34 A43B13/04
A43B5/00 A43B1/14

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08L B32B A43B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/122615 A1 (MUTSUDA MITSUTERU [JP] ET AL) 31 May 2007 (2007-05-31) example 2	1-15
X	EP 0 982 342 A1 (UBE INDUSTRIES [JP]) 1 March 2000 (2000-03-01) example 7	1-13
A		14, 15
X	US 2005/058789 A1 (NONAKA HIROFUMI [JP] ET AL) 17 March 2005 (2005-03-17) page 4, paragraph 73 - paragraph 77	1-13
A		14, 15
X	DE 19 44 848 A1 (WOLFF WASRODE AG) 25 March 1971 (1971-03-25) claim 1	1-14
A		15
X	FR 2 685 702 A1 (ATOCHEM [FR]) 2 July 1993 (1993-07-02) example 5	1-14
A		15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2014

Date of mailing of the international search report

20/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051972

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007122615	A1	31-05-2007	EP 1671785 A1 21-06-2006
		KR 20060096006 A	05-09-2006
		TW I359852 B	11-03-2012
		US 2007122615 A1	31-05-2007
		WO 2005032817 A1	14-04-2005
EP 0982342	A1	01-03-2000	DE 69924329 D1 28-04-2005
		DE 69924329 T2	11-08-2005
		EP 0982342 A1	01-03-2000
US 2005058789	A1	17-03-2005	CN 1597311 A 23-03-2005
		EP 1520691 A1	06-04-2005
		JP 4710219 B2	29-06-2011
		JP 2005088344 A	07-04-2005
		US 2005058789 A1	17-03-2005
DE 1944848	A1	25-03-1971	NONE
FR 2685702	A1	02-07-1993	AT 165613 T 15-05-1998
		AU 654605 B2	10-11-1994
		CA 2086500 A1	01-07-1993
		CN 1073954 A	07-07-1993
		DE 69225307 D1	04-06-1998
		DE 69225307 T2	15-10-1998
		DK 0553581 T3	18-01-1999
		EP 0553581 A2	04-08-1993
		ES 2116327 T3	16-07-1998
		FI 925934 A	01-07-1993
		FR 2685702 A1	02-07-1993
		JP 2912104 B2	28-06-1999
		JP H05311066 A	22-11-1993
		NO 924851 A	01-07-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051972

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G69/36 C08L77/06 C08L77/02 B32B27/34 A43B13/04 A43B5/00 A43B1/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L B32B A43B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/122615 A1 (MUTSUDA MITSUTERU [JP] ET AL) 31 mai 2007 (2007-05-31) exemple 2	1-15
X	EP 0 982 342 A1 (UBE INDUSTRIES [JP]) 1 mars 2000 (2000-03-01) exemple 7	1-13
A		14,15
X	US 2005/058789 A1 (NONAKA HIROFUMI [JP] ET AL) 17 mars 2005 (2005-03-17) page 4, alinéa 73 - alinéa 77	1-13
A		14,15
X	DE 19 44 848 A1 (WOLFF WASRODE AG) 25 mars 1971 (1971-03-25) revendication 1	1-14
A		15
X	FR 2 685 702 A1 (ATOCHEM [FR]) 2 juillet 1993 (1993-07-02) exemple 5	1-14
A		15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">9 janvier 2014</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">20/01/2014</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">Barrère, Matthieu</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051972

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007122615	A1	31-05-2007	EP 1671785 A1	21-06-2006
			KR 20060096006 A	05-09-2006
			TW I359852 B	11-03-2012
			US 2007122615 A1	31-05-2007
			WO 2005032817 A1	14-04-2005

EP 0982342	A1	01-03-2000	DE 69924329 D1	28-04-2005
			DE 69924329 T2	11-08-2005
			EP 0982342 A1	01-03-2000

US 2005058789	A1	17-03-2005	CN 1597311 A	23-03-2005
			EP 1520691 A1	06-04-2005
			JP 4710219 B2	29-06-2011
			JP 2005088344 A	07-04-2005
			US 2005058789 A1	17-03-2005

DE 1944848	A1	25-03-1971	AUCUN	

FR 2685702	A1	02-07-1993	AT 165613 T	15-05-1998
			AU 654605 B2	10-11-1994
			CA 2086500 A1	01-07-1993
			CN 1073954 A	07-07-1993
			DE 69225307 D1	04-06-1998
			DE 69225307 T2	15-10-1998
			DK 0553581 T3	18-01-1999
			EP 0553581 A2	04-08-1993
			ES 2116327 T3	16-07-1998
			FI 925934 A	01-07-1993
			FR 2685702 A1	02-07-1993
			JP 2912104 B2	28-06-1999
			JP H05311066 A	22-11-1993
			NO 924851 A	01-07-1993
