(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 957 603**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **10 52040**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 77/00*** *(2006.01), C 08 L 91/00, C 08 K 5/09, B 29 B 9/12*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 22.03.10.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 23.09.11 Bulletin 11/38.

(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) :** *RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA* — BR.

(72) **Inventeur(s) :** CANOVA THOMAS, PEREZ GESTEIRA GISELA, MEDEIROS GUAINUMBI, KUPIDLOWSKI SUZANA et CHAUBET OLIVIER.

(73) **Titulaire(s) :** RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA.

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) UTILISATION DE POLYAMIDE POUR LA PREPARATION D'ARTICLES MOULES PAR INJECTION ET ARTICLES MOULES AINSI OBTENUS.

(57) L'invention concerne l'utilisation de polymères thermoplastiques pour la préparation d'articles moulés par injection et des articles moulés ainsi obtenus.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation pour la préparation d'articles moulés par injection, d'un polyamide lubrifié obtenu par ajout d'au moins un lubrifiant lors du procédé de polymérisation du polyamide.

FR 2 957 603 - A1

UTILISATION DE POLYAMIDE POUR LA PREPARATION D'ARTICLES MOULES PAR INJECTION ET ARTICLES MOULES AINSI OBTENUS

[0001] L'invention concerne l'utilisation de polymères thermoplastiques pour la préparation d'articles moulés par injection et les articles moulés ainsi obtenus.

[0002] L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation pour la préparation d'articles moulés par injection, d'un polymère thermoplastique lubrifié, en particulier un polyamide lubrifié obtenu par ajout d'au moins un lubrifiant lors du procédé de polymérisation du polymère.

[0003] Les polymères thermoplastiques, en particulier les polyamides, sont des polymères présentant un intérêt industriel et commercial important. Les polyamides thermoplastiques en particulier sont obtenus soit par réaction entre deux monomères différents, soit par polycondensation d'un seul monomère. L'invention s'applique d'une part aux polyamides issus de deux monomères différents, dont le polyamide le plus important est le poly(hexaméthylène adipamide). L'invention s'applique d'autre part aux polyamides issus d'un seul monomère, dont le polyamide le plus important est le polycaprolactame.

[0004] La fabrication de polymères, en particulier de type polyamide, est principalement effectuée par polycondensation à partir des monomères, généralement par chauffage à température et pression élevées d'une solution aqueuse des monomères.

[0005] Les polymères ainsi fabriqués, en particulier les polyamides, principalement sous forme fondue, sont ensuite généralement mis sous forme de granulés.

[0006] Ces granulés sont ensuite utilisés dans un grand nombre d'applications, notamment pour la fabrication de fils, fibres ou filaments, ou pour des mises en forme d'articles par moulage, injection, extrusion. Ils peuvent notamment être utilisés dans le domaine des plastiques techniques, généralement après une étape de formulation. Ces granulés, pour être mis définitivement sous forme d'articles tels qu'articles moulés etc., et pour être formulés, sont généralement refondus.

[0007] L'étape de moulage par injection doit s'opérer dans des conditions permettant la réalisation d'articles de formes variées et plus ou moins complexes, notamment avec une bonne fluidité du polymère à la température d'injection moulage. Par ailleurs, les polymères doivent conférer des propriétés mécaniques satisfaisantes aux articles moulés ainsi obtenus. Ces propriétés mécaniques sont notamment la résistance aux chocs, le module en flexion ou en traction, la contrainte à la rupture en flexion ou en traction, entre autres.

[0008] Il est connu de l'art antérieur de modifier les propriétés des polymères par ajout de charges ou d'additifs. On peut notamment utiliser des charges de renfort pour accroitre les propriétés mécaniques telles que mentionnées précédemment.

[0009] On cherche par ailleurs à obtenir des formulations polymères présentant une fluidité à l'état fondu, ou un comportement rhéologique, compatible avec certains procédés de mise en forme, tel que le moulage par injection. En effet, ces compositions polymères doivent être suffisamment fluides à l'état fondu pour pouvoir être acheminées et manipulées aisément et rapidement dans certains dispositifs de mise en forme, tels que par exemple le moulage par injection et permettre la réalisation d'articles de formes variées et plus ou moins complexes. Pour ce faire, on travaille généralement à une température d'injection élevée, ce qui cause des problèmes de dégradation du polymère et engendre des coûts énergétiques importants.

[0010] Par ailleurs, il est indispensable pour l'application moulage par injection de disposer d'un polymère lubrifié afin de favoriser le processus d'injection et le démoulage et donc d'augmenter la productivité.

[0011] Il est connu d'ajouter au polymère, en particulier au polyamide, un lubrifiant, ce dernier pouvant être lui-même un mélange contenant plusieurs lubrifiants.

[0012] Ces lubrifiants sont classiquement déposés et dispersés autour des granulés de polymère. Les granulés sont ensuite refondus pour être mis en forme. Ces lubrifiants sont aussi parfois introduits lors d'une étape de formulation, par refusion de granulés de polymère et ajout du lubrifiant dans le polymère fondu. Ces méthodes sont complexes et impliquent des étapes supplémentaires de refusion du polymère ou de dépôt du lubrifiant sur les granulés, ce qui engendre des coûts considérables.

[0013] Il peut donc s'avérer plus simple et plus économique d'introduire les lubrifiants lors du procédé de polymérisation du polymère.

[0014] Il existe donc un besoin permanent de travailler dans des conditions permettant d'avoir un bon compromis entre la capacité de mise en œuvre des formulations lors de l'injection moulage et les bonnes propriétés mécaniques des articles obtenus.

[0015] A cet effet, l'invention propose l'utilisation d'un polyamide lubrifié pour la préparation d'articles par injection moulage caractérisé en ce que :

- le polyamide présente un indice de viscosité mesuré selon la norme ISO307 compris entre 95 et 125 mg/L,
- un lubrifiant, et éventuellement un limiteur de chaîne, est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide, ce procédé de polymérisation comprenant une étape de granulation, de la façon suivante :
    - lorsqu'un limiteur de chaîne est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide, ledit limiteur de chaîne est introduit avant la granulation,

- lorsqu'aucun limiteur de chaîne n'est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide, le lubrifiant est introduit avant la granulation.

[0016] L'utilisation selon l'invention permet ainsi de préparer des articles moulés par injection qui présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes, qui sont issus de polyamides lubrifiés permettant la réalisation d'articles de formes plus ou moins complexes et ce dans des conditions de température de moulage par injection qui sont plus douces. De telles conditions de température permettent notamment d'économiser de l'énergie et de diminuer la dégradation du polyamide. En outre, l'utilisation selon l'invention permet de réduire les temps de cycle nécessaires à la fabrication des articles moulés et ainsi d'augmenter la productivité de l'installation.

[0017] La norme ISO307 définit le protocole de mesure de l'indice de viscosité, selon la mesure des temps d'écoulement, à 25°C, d'une solution de polyamide. Lorsque le polyamide est un polyamide 66 ou 6, on prépare une solution de titre pondéral 5 g/L dans l'acide formique 90%. De façon avantageuse, l'indice de viscosité selon la norme ISO307, notamment pour les polyamides 66 ou 6 dans l'acide formique à 90%, est compris entre 105 et 125 mg/ml, de préférence entre 110 et 122 mg/L.

[0018] Par « lors du procédé de polymérisation du polyamide », on entend que le lubrifiant, et éventuellement le limiteur de chaîne, sont introduits entre avant le début de l'étape de concentration du "sel N" pour le polyamide 66 ou l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6, et le début de l'étape de granulation.

[0019] Par « avant la granulation » on entend au moins 3 minutes, de préférence au moins 10 minutes avant que le polyamide subisse la granulation ; et au plus tard 15 minutes avant que le polyamide subisse la granulation.

[0020] De préférence le lubrifiant et l'éventuel limiteur de chaîne sont introduits avant la granulation.

[0021] A titre d'exemple on peut citer comme (co)polyamide convenable dans le cadre de l'invention, les polyamides semi-cristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères.

[0022] Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

[0023] De manière plus préférée encore, le polyamide est sélectionné dans le groupe de (co)polyamides suivant : le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges. De façon avantageuse, le polyamide est un (co)polyamide 6 ou 66.

[0024] Le lubrifiant peut être une paraffine. Les paraffines sont sous forme de substances pures ou de mélanges industriels. Il peut s'agir d'huiles d'hydrocarbures ou de cires. Il s'agit généralement de composés hydrocarbonés aliphatiques saturés ou insaturés. Avantageusement le lubrifiant est une paraffine dont le nombre moyen d'atomes de carbone est compris entre 8 et 100, de préférence entre 12 et 80 et avantageusement entre 15 et 50.

[0025] Le lubrifiant peut également être choisi parmi les acides gras, les sels métalliques d'acides gras, les esters d'acides gras, les amides d'acides gras et leurs mélanges. Ces composés peuvent être saturés ou insaturés.

[0026] Comme acides gras pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut citer les acides gras comprenant au moins 16 atomes de carbone. A titre d'exemples de tels acides gras on peut citer l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide alginique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, l'acide sérotinique, l'acide mélissique, l'acide eicosanique. L'acide stéarique est préféré.

[0027] Les acides gras sont avantageusement des acides carboxyliques mono- ou divalents de 6 à 24 atomes de carbone. Parmi ces acides divalents on peut citer l'acide pélargonique, l'acide margarique, l'acide dodécanedicarboxylique.

[0028] Comme sel métallique d'acide gras conforme à l'invention, on choisit préférentiellement des sels d'acide gras tels que décrit ci-dessus. A titre d'exemples de sels métalliques d'acides gras, on peut citer le stéarate d'aluminium, de calcium, de magnésium ou de zinc. On peut également citer le distéarate d'aluminium, le tristéarate d'aluminium etc. De préférence, le sel métallique d'acide gras est le distéarate d'aluminium.

[0029] Lorsque le lubrifiant est un stéarate d'aluminium, de calcium ou de zinc, un lubrifiant autre que le stéarate est de préférence également mis en œuvre dans le procédé de l'invention.

[0030] Ces acides gras et les sels métalliques d'acide gras peuvent présenter un effet limiteur de chaîne du polyamide.

[0031] Comme esters d'acides gras pouvant convenir dans le cadre de l'invention, il peut s'agir d'esters obtenus par réaction entre au moins un acide gras ci-dessus défini et au moins un alcool gras aliphatique, qui comprend généralement au moins 12 atomes de carbone. A titre d'exemple d'alcools gras on peut citer l'alcool laurylique, l'alcool myristylique, l'alcool palmitylique, l'alcool stéarylique, l'alcool eicosylique,

l'alcool biphénylique, l'alcool tétracosylique, l'alcool sérotinylique, l'alcool mélissinylique. Il peut aussi s'agir d'alcools gras éthoxylés.

[0032] On peut mettre en œuvre un lubrifiant ou un mélange de lubrifiants tels que décrits ci-dessus. Par « un lubrifiant » ou « le lubrifiant », on comprendra, au sens de la présente invention, qu'il peut s'agir du seul lubrifiant, d'un des constituants du mélange de lubrifiants ou du mélange de lubrifiants.

[0033] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le lubrifiant est un mélange de paraffine et d'acide gras et/ou de sel métallique d'acide gras. De préférence, le lubrifiant est un mélange de paraffine, d'acide gras et de sel métallique d'acide gras.

[0034] Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, le lubrifiant est un mélange de paraffine et d'acide stéarique et/ou de distéarate d'aluminium. De préférence, le lubrifiant est un mélange de paraffine, d'acide stéarique et de distéarate d'aluminium.

[0035] Avantageusement la proportion de lubrifiant en poids par rapport au poids de polyamide est comprise entre 0,1 et 5%, de préférence elle est comprise entre 0,2 et 2%.

[0036] Le lubrifiant peut être introduit sous différentes formes. Il peut par exemple être introduit sous forme liquide, par exemple lorsque le lubrifiant est liquide à température ambiante, ou il peut être fondu.

[0037] Il peut également être introduit sous forme solide, par exemple sous forme d'un mélange maître (« masterbatch » en anglais).

[0038] Dans le lubrifiant mélange de plusieurs composants selon l'invention, certains composants peuvent être sous forme solide et d'autres sous forme liquide.

[0039] Le lubrifiant est introduit selon toute méthode connue de l'homme du métier pour introduire un additif.

[0040] L'utilisation selon l'invention peut mettre en œuvre tous types de polyamides ou de copolymères à base de polyamide. Elle est par exemple efficace pour les polyamides issus de polymérisation des lactames ou des amino acides, comme le caprolactame ou l'acide 6-amino-hexanoïque, ou pour les polyamides issus de la polymérisation entre des monomères de diacides carboxyliques et de diamines. Elle est en particulier efficace pour la condensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine. Elle est adaptée à toute composition à base de polyamide et de tout copolymère à base de polyamide.

[0041] Les monomères diacides carboxyliques et/ou diamines peuvent être aliphatiques, notamment à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, ou aromatiques.

[0042] Comme monomère diacide carboxylique, on peut notamment citer les diacides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tels

que l'acide glutarique, adipique, téréphtalique, isophtalique, pimélique, subérique, sébacique, décanedioïque, dodécanedioïque, azélaïque, naphtalène dicarboxylique, 5-sulfoisophtalique.

[0043] Comme monomère diamine, on peut notamment citer les diamines aliphatiques, éventuellement cycloaliphatiques, ou aromatiques ayant de 4 à 12 atomes de carbone, telles que la tétraméthylène diamine, la pentaméthylène diamine l'hexa-méthylènediamine, l'heptaméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la nonaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la méthyl-2 pentaméthylène diamine, l'undécaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, la m-xylylène diamine, l'isophoronediamine et la 3,3',5-triméthyl hexaméthylènediamine.

[0044] Le polyamide peut être sous la forme d'une composition à base de polyamide comme matrice et comprenant des additifs tels que des agents anti-mousse etc. Ces additifs sont connus de l'homme du métier.

[0045] La composition peut également comprendre d'autres composés, tels que des matifiants comme le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

[0046] En outre, des limiteurs de chaîne polyamide peuvent être introduits lors du procédé de polymérisation du polyamide. A titre d'exemple de limiteurs de chaîne, on peut citer :

- les monoacides carboxyliques,
- les diacides carboxyliques,
- les sels métalliques de mono- ou de di- acides carboxyliques,
- les monoamines,
- les diamines dont une des fonctions est encombrée (HALS), et
- leurs mélanges.

[0047] De préférence, les limiteurs de chaîne selon l'invention sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'acide laurique, l'acide propionique, la benzylamine, la n-hexadécylamine, la n-octadécylamine et la n-dodécylamine, et la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

[0048] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant ne comprend pas d'acides gras ou de sels métalliques d'acide gras tels que définis précédemment comme présentant un effet limiteur de chaîne. Dans ce premier mode, un limiteur de chaîne tel que défini ci-dessus est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide.

[0049] Selon un second mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant comprend au moins un acide gras et/ou sel métallique d'acide gras tels que définis précédemment comme présentant un effet limiteur de chaîne. Dans ce second mode, un limiteur de

chaîne tel que défini ci-dessus peut être introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide.

[0050] Les polymérisations à partir de monomères de diacides carboxyliques et de diamines comprennent généralement trois étapes. La première étape est la concentration d'un di-sel carboxylate-ammonium dans l'eau, appelé "sel N". Cette étape est suivie d'une amidification (condensation des fonctions acides et amines) comprenant généralement les phases suivantes : une phase de distillation sous pression et une phase de décompression. La condensation est poursuivie ensuite sous pression atmosphérique (ou sous vide) jusqu'au degré de polymérisation désiré. Cette étape est appelée finition. Le polyamide est généralement ensuite extrudé puis granulé.

[0051] Les polymérisations à partir des lactames et des aminoacides, en particulier la fabrication du polyamide 6, peuvent comprendre une étape de mélange des monomères avec de l'eau, une étape de chauffage, éventuellement une étape d'augmentation de la pression suivie d'une étape de décompression, éventuellement une étape de finition sous vide, généralement une étape de granulation du produit obtenu, une étape d'extraction, et une étape de séchage.

[0052] Selon le premier mode de réalisation de l'invention, où le lubrifiant ne comprend pas d'acides gras ou de sels métalliques d'acide gras tels que définis précédemment comme présentant un effet limiteur de chaîne et où un limiteur de chaîne tel que défini ci-dessus est introduit lors du procédé de polymérisation, le limiteur de chaîne est introduit entre avant le début de l'étape de concentration du "sel N" pour le polyamide 66 ou l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6, et avant la granulation.

[0053] Selon le second mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant comprend au moins un acide gras et/ou sel métallique d'acide gras tels que définis précédemment comme présentant un effet limiteur de chaîne, et un limiteur de chaîne est éventuellement ajouté. Si aucun limiteur de chaîne n'est ajouté, alors le lubrifiant présentant un effet limiteur de chaîne ou au moins le constituant présentant un effet limiteur de chaîne est introduit entre avant le début de l'étape de concentration du "sel N" pour le polyamide 66 ou l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6, et avant la granulation. Si un limiteur de chaîne est ajouté, alors le limiteur de chaîne est introduit entre avant le début de l'étape de concentration du "sel N" pour le polyamide 66 ou l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6, et avant la granulation.

[0054] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le lubrifiant et le limiteur de chaîne sont introduits entre avant le début de l'étape de concentration du "sel N" pour

le polyamide 66 ou l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6, et avant la granulation.

[0055] Généralement, le procédé comprend une étape de finition et dans ce cas, la définition donnée ci-dessus pour « avant la granulation » correspond à « avant la fin de l'étape de finition ».

[0056] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide lubrifié est obtenu par un procédé comprenant une polycondensation effectuée en phase fondue comprenant la solution de sel N ou le liquide comprenant les monomères, le flux réactionnel s'écoulant à faible vitesse dans la partie inférieure d'un réacteur d'axe horizontal ou dans un dispositif tubulaire. La réaction de polycondensation est ainsi effectuée à une pression d'environ 5-30 bars à une température d'environ 215-300°C. Le flux réactionnel subit ensuite une détente non adiabatique jusqu'à pression atmosphérique par passage dans un flasheur, c'est-à-dire un dispositif tubulaire chauffé présentant une surface d'échange suffisante pour éviter la cristallisation du produit. Au cours de cette opération de l'eau résiduelle contenue dans le flux de matière est vaporisée. La vapeur et le flux liquide peuvent ensuite être séparés dans un séparateur gaz-liquide. La polycondensation est poursuivie en phase fondue à pression atmosphérique ou réduite de manière à atteindre le degré d'avancement souhaité, dans un finisseur. Le temps de séjour dans le dispositif de finition en phase liquide est de préférence supérieur ou égal à 5 minutes, de préférence supérieur ou égal à 10 minutes et encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 15 minutes.

[0057] Les différents constituants du mélange de lubrifiants et éventuellement les limiteurs de chaînes peuvent être introduits chacun séparément à différents stades lors du procédé de polymérisation du polyamide ou simultanément lors du procédé de polymérisation du polyamide. De préférence, les différents constituants du mélange de lubrifiants sont introduits simultanément lors du procédé de polymérisation du polyamide.

[0058] Si un limiteur de chaîne est introduit, il sera introduit entre avant le début de l'étape de concentration du "sel N" pour le polyamide 66 ou l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6, et la fin de l'étape de finition, de préférence le limiteur de chaîne est introduit avant ou lors de l'étape de concentration du "sel N" pour le polyamide 66 ou lors de l'étape de mélange des monomères avec de l'eau pour le polyamide 6.

[0059] De façon avantageuse, lorsque le polyamide est obtenu par un procédé comprenant une phase de distillation sous pression et une phase de décompression, le lubrifiant est introduit après la phase de distillation sous pression, de préférence après la phase de décompression.

[0060] Dans le cas d'un procédé en continu, la phase de décompression est réalisée par passage dans un flasher, et le lubrifiant peut être introduit à l'entrée du flasher.

[0061] Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le lubrifiant est de préférence introduit entre le début et la fin de l'étape de finition.

[0062] « A l'entrée du flasher » au sens de la présente invention, signifie que l'introduction se fait en début d'étape de décompression par passage dans le flasher.

[0063] Des moyens de mélange peuvent être utilisés lors de la mise en œuvre de l'invention. Ces moyens sont connus de l'homme du métier.

[0064] Avantageusement le polyamide n'a pas subi d'étape de refusion lorsque le lubrifiant et éventuellement le limiteur de chaîne est(sont) introduit(s).

[0065] Le procédé de polymérisation du polyamide peut être continu ou discontinu. De préférence, il s'agit d'un procédé continu.

[0066] Ainsi selon l'invention, le polyamide lubrifié est obtenu de manière simple et économique. En effet, il n'y a pas d'étape supplémentaire de dépôt de lubrifiant sur les granulés. Les granulés de polyamide obtenus selon le procédé de l'invention sont déjà lubrifiés, et ils peuvent directement être formulés et/ou mis en forme, sans étape supplémentaire de lubrification. Ce qui représente un avantage considérable.

[0067] L'invention permet en outre de préparer des articles moulés par injection issus de polyamides lubrifiés qui présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes, ce qui se traduit notamment par des taux de non casse élevés pour l'application dans le domaine des colliers de serrage. L'invention permet également la réalisation d'articles de formes plus ou moins complexes et ce dans des conditions de température de moulage par injection qui sont plus douces. De telles conditions de température permettent notamment d'économiser de l'énergie et de diminuer la dégradation du polyamide. En outre, l'invention permet de bénéficier de l'effet limiteur de chaîne de certains lubrifiants, ce qui simplifie d'autant plus la préparation du polyamide. L'utilisation selon l'invention permet aussi de réduire les temps de cycle nécessaires à la fabrication des articles moulés et ainsi d'augmenter la productivité de l'installation.

[0068] De plus, le lubrifiant peut être introduit tardivement, au cours du procédé de polymérisation, ce qui permet de conserver une grande flexibilité au niveau de l'unité de polymérisation : en effet l'ajout tardif du lubrifiant permet de continuer à produire un nombre important de grades de polyamides différents (par exemple avec ou sans lubrifiant) dans une même unité de polymérisation. Une introduction précoce du lubrifiant pourrait engendrer une pollution des installations lors de changements de grade de polyamide à produire, ce qui n'est pas souhaitable. Enfin, le lubrifiant introduit tardivement permet de limiter les interférences avec le processus de polymérisation.

[0069] La présente invention vise également des articles moulés par injection obtenus par utilisation d'un polyamide lubrifié telle que ci-dessus décrite, lesdits articles étant

généralement des articles moulés non chargés, notamment des colliers de serrage, des connecteurs, des valves, des clés électroniques ou électriques, des pièces de fixation telles que des attaches, des agrafes, des pinces, etc.

[0070] D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples donnés ci-dessous.

EXEMPLES

1. Préparation des polyamides :

- Polyamide témoin : lubrifiant introduit après le finisseur

Une solution de sel nylon est introduite dans un évaporateur où une partie de l'eau est éliminée. La solution ainsi concentrée de sel nylon alimente ensuite un réacteur d'axe horizontal chauffé à 250°C grâce à un fluide caloporteur. La réaction de polycondensation s'effectue et forme un prépolymère contenant encore de l'eau qu'il s'agit d'éliminer. Le prépolymère est ensuite envoyé dans un flasher et chauffé jusqu'à 280°C. Un mélange de prépolymère et de vapeur d'eau se forme et se dirige vers un finisseur horizontal où se produit la séparation de la vapeur et du prépolymère et où la réaction continue.

Le finisseur est agité et chauffé à 280°C par un fluide caloporteur. Une pompe à engrenage transfère ensuite le polymère lubrifié vers un bloc filière. Les joncs qui sortent de la filière sont refroidis et coupés à travers un système de granulation.

Un mélange de lubrifiant comprenant de l'huile paraffine appelée également « white mineral oil » (numéro CAS 8042-47-5), de l'acide stéarique et du distéarate d'aluminium est introduit en aval de la pompe à engrenage placée après le finisseur et ce quelques dizaines de secondes (de 10 à 30 secondes) avant l'étape de granulation.

- Polyamide selon l'invention : lubrifiant introduit lors du procédé de polymérisation :

Une solution de sel nylon est introduite dans un évaporateur où une partie de l'eau est éliminée. La solution ainsi concentrée de sel nylon alimente ensuite un réacteur d'axe horizontal chauffé à 250°C grâce à un fluide caloporteur. La réaction de polycondensation s'effectue et forme un prépolymère contenant encore de l'eau qu'il s'agit d'éliminer. Le prépolymère est ensuite envoyé dans un flasher et chauffé jusqu'à 280°C. Un mélange de prépolymère et de vapeur d'eau se forme et se dirige vers un finisseur horizontal où se produit la séparation de la vapeur et du prépolymère et où la réaction continue.

A travers une ouverture située au dessus du finisseur horizontal, à l'entrée du dispositif de finition, on introduit un mélange de lubrifiant comprenant de l'huile paraffine appelée également « white mineral oil » (numéro CAS 8042-47-5), de l'acide stéarique et du distéarate d'aluminium.

Grâce à une pompe à engrenage, le polymère lubrifié est transféré vers un bloc filière. Les joncs qui sortent de la filière sont refroidis et coupés à travers un système de granulation.

***

Les granulés du polyamide témoin et du polyamide selon l'invention sont placés dans un sécheur à air sec pendant au minimum 4 heures à une température de 80°C. Taux d'humidité des granulés après séchage = 0,11%.

2. Mesure de l'indice de viscosité avant moulage :

Le premier test est la mesure de l'indice de viscosité selon la norme ISO307 qui utilise la mesure des temps d'écoulement, à 25°C, d'une solution de polyamide de titre pondéral 5 g/L dans l'acide formique 90%. Ces tests sont effectués à partir des granulés séchés. Les résultats sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous.

3. Moulage des pièces par injection :

On réalise le moulage de colliers de serrage d'une longueur de 390 mm sur une presse ayant 16 empreintes dans le moule et ayant une force de fermeture de 320 tonnes.
On commence par le moulage de l'essai témoin (moulage à partir du polyamide témoin ci-dessus préparé) à une température d'injection de 320°C. On enchaîne les moulages pour chacun des essais 1 à 3 (moulages à partir du polyamide selon l'invention ci-dessus préparé), en diminuant la température d'injection pour les essais 2 et 3, comme reporté dans le tableau 1 ci-dessous.
On prélève 200 à 300 colliers pour les tests ultérieurs de casse ainsi que pour la mesure de l'indice de viscosité après moulage.

4. Mesure de l'indice de viscosité après moulage :

On applique la même méthode que celle décrite précédemment au point 2 de mesure de l'indice de viscosité. Cette méthode correspond à la norme ISO307 qui utilise la mesure des temps d'écoulement, à 25°C, d'une solution de polyamide de titre pondéral

5 g/L dans l'acide formique 90%. Ces tests sont effectués à partir des pièces moulées par injection. Les résultats sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous.

5. Mesure du taux de non casse à température ambiante (23°C) :

On prend un échantillon de 50 colliers moulés selon le procédé ci-dessus décrit. Sur les 50 colliers, 25 colliers sont pris têtes en bas et 25 colliers têtes en haut.

On contrôle ensuite que la tête des colliers permette leur montage (passage de la lame dans la tête).

Le test est réalisé 24 heures après moulage. Les échantillons ayant été déposés dans la salle conditionnée à 23°C après moulage.

Le test de casse à la tête

Ce test consiste à faire passer la totalité de la lame du collier à travers sa tête d'un mouvement sec et rapide jusqu'à ce que le collier arrive en butée.

- Si la lame ne casse pas au ras de la tête du collier, alors celui-ci est comptabilisé dans la colonne ''Non casse à la tête''. Puis, avec ce même collier nous passons au test de casse à la lame.
- Si la lame casse au ras de la tête du collier nous passons au test de casse à la lame.

Le test de casse à la lame

Ce test consiste à plier la lame en cinq points différents répartis sur toute sa longueur, les dents de retenue de la tête vers l'extérieur de la pliure (pliure la plus défavorable à la tenue de la lame).

- Si la lame ne casse pas après ces cinq pliures et qu'elle n'a pas non plus cassé à la tête, alors le collier sera comptabilisé dans la colonne ''Non casse à la lame et à la tête''.
- Si la lame ne casse pas mais que la tête, elle a cassé durant le test précédent, alors le collier est comptabilisé dans la colonne ''Non casse à la lame''
- Si la lame casse et que la tête du collier n'a pas cassé durant le test précédent, le collier est classé dans la colonne ''Non casse à la tête''.
- Si le collier casse à la lame et à la tête, il n'est pas comptabilisé dans les catégories précédentes (Non casse…).

Lors de l'expression des résultats de % non casse dans le tableau 1, nous faisons le calcul suivant :

%Non casse à la tête et à la lame = %Non casse à la lame * %Non casse à la tête / 100

6. Résultats des tests :

Tableau 1 – Résultats des tests de non casse

	T injection (°C)	P injection (bars)	P maintien (bars)	% non casse à la tête et à la lame
témoin	320°C	150	85	92
essai 1	320°C	143	65	86
essai 2	315°C	145	80	88
essai 3	310°C	146	85	90

Le temps de cycle pour l'ensemble des essais est de 9 s.

Tableau 2 – Résultats des tests de mesure d'indice de viscosité

Produits	IV avant moulage / IV après moulage
témoin	136 / 127
essai 1	119 / 113
essai 2	119 / 117
essai 3	119 / 119

7. Conclusion :

Il ressort du tableau 1 que les essais selon l'invention permettent la diminution de la température d'injection jusqu'à 10°C par rapport à l'essai témoin tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques (exprimées par le % de non casse). En outre, le tableau 3 montre que les essais selon l'invention présentent, d'une part, un indice de viscosité avant moulage nettement inférieur à celui de l'essai témoin, ce qui traduit la fluidité du polymère avant injection moulage et donc sa capacité à réaliser des formes plus ou moins complexes, et d'autre part, un indice de viscosité après moulage proche de

l'indice de viscosité avant moulage, toujours comparé à l'essai témoin. Cette faible différence entre l'indice de viscosité avant moulage et après moulage traduit le fait que, selon l'invention, il est possible, en abaissant la température d'injection, de conserver de bonnes propriétés mécaniques sur les pièces obtenues.

Le polymère selon l'invention permet ainsi d'avoir un bon compromis entre les caractéristiques de facilité de mise en œuvre du moulage par injection de formes plus ou moins complexes et l'obtention de pièces moulées ayant de bonnes propriétés mécaniques. De plus, pour le polymère selon l'invention, la température d'injection peut être diminuée tout en conservant le temps de cycle de l'installation, ce qui constitue un gain d'énergie significatif du point de vue industriel.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un polyamide lubrifié pour la préparation d'articles par injection moulage caractérisé en ce que :
   - le polyamide présente un indice de viscosité mesuré selon la norme ISO307 compris entre 95 et 125 mg/L,
   - un lubrifiant, et éventuellement un limiteur de chaîne, est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide, ce procédé de polymérisation comprenant une étape de granulation, de la façon suivante :
     - lorsqu'un limiteur de chaîne est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide, ledit limiteur de chaîne est introduit avant la granulation,
     - lorsqu'aucun limiteur de chaîne n'est introduit lors du procédé de polymérisation du polyamide, le lubrifiant est introduit avant la granulation.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le lubrifiant et l'éventuel limiteur de chaîne sont introduits avant la granulation.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyamide est un polyamide 6 ou un polyamide 66.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyamide présente un indice de viscosité mesuré selon la norme ISO307 compris entre 105 et 125 mg/L, de préférence entre 110 et 122 mg/L.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le lubrifiant est une paraffine dont le nombre moyen d'atomes de carbone est compris entre 8 et 100, de préférence entre 12 et 80, et notamment entre 15 et 50.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le lubrifiant est choisi parmi les acides gras, les sels métalliques d'acides gras, les esters d'acides gras, les amides d'acides gras et leurs mélanges.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le lubrifiant est un mélange de paraffine et d'acide gras et/ou de sel métallique d'acide gras.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le lubrifiant est un mélange de paraffine, d'acide gras et de sel métallique d'acide gras.

9. Utilisation selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le l'acide gras est l'acide stéarique.

10. Utilisation selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le sel métallique d'acide gras est le distéarate d'aluminium.

11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le lubrifiant représente entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids de polyamide.

12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le polyamide est obtenu par un procédé comprenant une phase de concentration du sel N ou une étape de mélange des monomères avec de l'eau, une phase de distillation sous pression et une phase de décompression, et en ce que le lubrifiant est introduit après l'étape de distillation sous pression.

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le lubrifiant est introduit après l'étape de décompression.

14. Utilisation selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que le procédé comprend une étape de finition et en ce que le lubrifiant est introduit entre le début et la fin de l'étape de finition.

15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'un limiteur de chaîne est ajouté lors du procédé de polymérisation du polyamide.

16. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce que le limiteur de chaîne est choisi parmi :

- les monoacides carboxyliques,
- les diacides carboxyliques,
- les sels métalliques de mono- ou de di- acides carboxyliques,
- les monoamines,
- les diamines dont une des fonctions est encombrée (HALS), et
- leurs mélanges.

17. Utilisation selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que le limiteur de chaîne est choisi parmi l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'acide laurique, l'acide propionique, la benzylamine, la n-hexadécylamine, la n-octadécylamine et la n-dodécylamine, et la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

18. Utilisation selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce que le limiteur de chaîne est introduit avant ou lors de l'étape de concentration du sel N ou lors de l'étape de mélange des monomères avec de l'eau.

19. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que le polyamide, lorsque le lubrifiant est introduit, n'a pas subi d'étape de refusion.

20. Articles moulés par injection obtenus par utilisation d'un polyamide lubrifié selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisés en ce que lesdits articles sont des colliers de serrage, des connecteurs, des valves, des clés électroniques ou électriques, des pièces de fixation telles que des attaches, des agrafes ou des pinces.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 734249
FR 1052040

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
X Y	US 3 252 905 A (SCHAEFFER PAUL R) 24 mai 1966 (1966-05-24) * colonne 1, ligne 13 - ligne 16 * * colonne 1, ligne 30 - ligne 35 * * colonne 1, ligne 52 - ligne 53 * * colonne 3, ligne 7 - ligne 10 * * tableau page 4; colonne 3, ligne 26 * * colonne 1, ligne 33 - ligne 38 * -----	1-6, 11-20 7-10	C08L77/00 C08L91/00 C08K5/09 B29B9/12 B29C45/00
Y	WO 2007/109042 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; BERARD MARK T [US]; VANEK CHARLES M) 27 septembre 2007 (2007-09-27) * revendications 1,5 * -----	7-10	
E	WO 2010/070409 A1 (RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDA [BR]; GESTEIRA GISEAL PEREZ [BR]; DA SI) 24 juin 2010 (2010-06-24) * revendications 1-14 * -----	1-20	
Y	US 6 515 058 B1 (TOMIYAMA HIROSHI [JP] ET AL) 4 février 2003 (2003-02-04) * colonne 1, ligne 5 - ligne 11; revendications 1,2; exemple 1 * -----	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08L B29C C08K
Y	US 2 948 698 A (JOSEPH COCCI ALFRED) 9 août 1960 (1960-08-09) * revendication 1; exemple 1; tableau 1 * -----	1-20	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
28 octobre 2010	Glanddier, Anne

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1052040 FA 734249

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 28-10-2010
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
US 3252905	A	24-05-1966	GB	1045749 A	19-10-1966
WO 2007109042	A1	27-09-2007	AU	2007227599 A1	27-09-2007
			CA	2645187 A1	27-09-2007
			CN	101448889 A	03-06-2009
			EP	1999204 A1	10-12-2008
			JP	2009530442 T	27-08-2009
			KR	20080112305 A	24-12-2008
			RU	2008141165 A	27-04-2010
			US	2009093577 A1	09-04-2009
WO 2010070409	A1	24-06-2010	FR	2940296 A1	25-06-2010
US 6515058	B1	04-02-2003	AUCUN		
US 2948698	A	09-08-1960	AUCUN		

EPO FORM P0465