

(12) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 575 756

(21) N° d'enregistrement national :

86 00100

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 08 G 69/36; B 29 C 45/00; C 08 L 77/00 //  
B 29 K 77:00.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 6 janvier 1986.

(71) Demandeur(s) : Société dite : EMS-INVENTA AG. —  
CH.

(30) Priorité : CH, 7 janvier 1985, n° 039/85.

(72) Inventeur(s) : Manfred Hoppe et Hans Dalla Torre.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 28 du 11 juillet 1986.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(74) Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et  
Petit.

(54) Procédé de préparation de copolyamides transparents et leur utilisation pour la fabrication d'objets moulés.

(57) Copolyamides transparents ayant une bonne aptitude à la transformation, de très bonnes propriétés mécaniques, une excellente stabilité de la transparence et une excellente stabilité à l'hydrolyse dans l'eau bouillante, et une excellente capacité de s'allier à d'autres polyamides.

Ils sont obtenus par polycondensation de dérivés alkylés du dicycane et d'autres constituants formant des polyamides avec de l'acide isophthalique et un acide  $\omega$ -aminocarboxylique ou son lactame ayant plus de 8 atomes de carbone, ou un sel ou un mélange stoechiométrique d'un acide dicarboxylique aliphatique et d'une diamine aliphatique.

Les copolyamides conformes à l'invention conviennent parfaitement, grâce à leur basse viscosité de transformation, à la fabrication d'objets moulés.

FR 2 575 756 - A1

D

PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYAMIDES TRANSPARENTS ET  
LEUR UTILISATION POUR LA FABRICATION D'OBJETS MOULES

Les polyamides et copolyamides préparés en utilisant du 3-aminométhyl-3,5,5'-triméthylcyclohexane (IPD), du 5 4,4'-diaminodicyclohexyle ou des diamines du type dicycane comme des bis-(4-amino-cyclohexyl)alcano, qui peuvent être substitués par des groupes méthyles sur les radicaux cyclohexyles, sont connus depuis longtemps.

Les polyamides décrits dans le brevet britannique 10 No. 619 707 et dans le brevet des E.U.A. No. 2 494 563, obtenus à partir de 4,4'-diaminodicyclohexyle ou de diamines du type dicycane et d'acides dicarboxyliques tels que l'acide adipique ou l'acide sébacique sont transparents lorsqu'on utilise pour leur préparation les 15 mélanges d'isomères de ces diamines liquides à 25°. L'aptitude à la transformation et d'autres propriétés telles que la stabilité de la transparence vis-à-vis de l'eau bouillante, la résistance aux solvants organiques et la résistance à l'hydrolyse de ces polyamides transparents 20 laissent cependant à désirer.

Le polyamide transparent décrit dans le brevet des E.U.A. No. 2 696 482, obtenu à partir des mélanges 25 d'isomères liquides à 25°C du 4,4-diaminodicyclohexyl-méthane et de l'acide isophthalique présente une bonne résistance à l'eau chaude. Pour un déroulement avantageux de la polycondensation, on doit cependant partir de l'ester diphenylique de l'acide isophthalique ou ajouter au mélange de polycondensation des composés tels que des solvants ou des plastifiants. En raison de la température 30 de ramollissement élevée et de la forte viscosité à l'état fondu de ce polyamide transparent, dont l'absorption d'eau maxima est de 7,75 %, des températures de transformation de 330°C sont nécessaires.

Le polyamide transparent obtenu à partir de 35 bis-(4-amino-3-méthylcyclohexyl)-méthane et d'acide

térephthalique, décrit dans le brevet des E.U.A. No. 2516585, présente des inconvénients analogues.

Les copolyamides transparents décrits dans le brevet des E.U.A. No. 3 847 877 obtenus à partir de 4,4'-diamino-dicyclohexylméthane, d'acide térephthalique et/ou d'acide isophthalique et d' $\epsilon$ -caprolactame, présentent une capacité d'absorption d'eau également élevée, et ont tendance au bout de quelques jours à se troubler lors du traitement par l'eau bouillante. En outre, ils contiennent encore des fractions d' $\epsilon$ -caprolactame monomère n'ayant pas réagi, ce qui limite dans de nombreux domaines leur capacité d'utilisation, ou la rend impossible. Ceci vaut également pour les copolyamides transparents décrits dans le DE-OS 1.595.354 entre autres, obtenus à partir de 2,2-bis(4-aminocyclohexyl)-propane, d'acides dicarboxyliques et d' $\epsilon$ -caprolactame, qui sont solubles dans le méthanol lorsqu'ils contiennent, condensés, avec plus de 20% en poids de caprolactame et/ou d'un autre constituant classique de polyamide, tel que l'adipate d'hexaméthylène diammonium. Dans la mesure où les polyamides transparents décrits dans le DE-OS-1 595 354 ne sont constitués que de 2,2-bis-(4-amino-cyclohexyl)propane et d'un acide dicarboxylique comme l'acide adipique, ils présentent, il est vrai, une meilleure résistance aux solvants, mais ils ne sont guère transformables en raison de leurs points de ramolissement très élevés, car il n'est guère possible de fabriquer à partir de ceux-ci des pièces injectées exemptes de tension.

Les copolyamides transparents décrits dans le brevet des E.U.A. No. 3 597 400 obtenus à partir de 4,4'-diamino-dicyclohexylméthane, d'hexaméthylènediamine, d'acide térephthalique et d'acide isophthalique, présentent un pouvoir de d'absorption d'eau beaucoup trop élevé. Lors du stockage de ces copolyamides transparents dans l'eau, leurs points de ramolissement sont abaissés jusqu'à 50 à

60°C.

Les copolyamides transparents décrits dans le brevet des E.U.A. No. 3 842 045 sont des produits de polycondensation du 4,4'-diaminocyclohexylméthane, qui 5 sont présents dans une proportion de 40 à 54 % dans la configuration trans-trans, et contiennent un mélange de 50-70 moles % d'acide décane-dicarboxylique-1,10 et de 30-50 moles % d'acide subérique ou d'acide azélaïque.

Des copolyamides transparents obtenus à partir de 10 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propane et/ou de ses dérivés méthylés et de mélanges d'acides dicarboxyliques, qui sont constitués pour 20-65 moles % d'acide adipique et pour 35-80 moles % d'acide subérique, d'acide azélaïque, d'acide sébacique et/ou d'acide décane-dicarboxylique 15 1,10, sont décrits dans le brevet des E.U.A. No. 3.840.501.

Le CH-PS 449.257 concerne des polyamides transparents obtenus à partir d'acide décane-dicarboxylique-1,10 et de diamines du type dicycane, parmi 20 lesquelles le bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane ou le 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-popane.

Les matières à mouler ignifugées, thermoplastiques, mentionnées dans le DE-OS 2.405.985 contiennent, en plus de phosphore rouge, un polyamide transparent ou un mélange de deux ou plusieurs polyamides transparents. Comme 25 polyamides transparents, il est cité entre autres ceux qui se composent de 35 moles % de 4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane ou de 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)-propane, de 35 moles % d'acide isophthalique et de 30 moles % d'acide 30 ω-aminolaurique (ou de leurs lactames), ou proviennent d'un mélange stoechiométrique de dodécaméthylénediamine et d'acide décane-dicarboxylique. Les mélanges de monomères qui doivent être utilisés pour la préparation de ces polyamides se composent pour 33 ou 31,5 % en poids d'acide ω-aminolaurique ou du mélange stoechiométrique de 35

dodécaméthylénédiamine et d'acide décane-dicarboxylique  
-1,10.

Le DE-OS No. 2.936.759 traite de copolyamides transparents ayant un point de transition vitreuse élevé, dans lesquels, pour abaisser la viscosité de transformation, on a utilisé 30 % et davantage d'un acide  $\omega$ -aminocarboxylique ayant au moins 11 atomes de carbone, et qui contiennent en plus d'une diamine du type dicycane, une proportion considérable d'isophoronediamine, qui peut donner lieu à une fragilité et à une coloration du copolyamide.

Dans le brevet Européen No. 0.012.931, il est décrit des copolyamides transparents qui sont constitués d'acide adipique, d'hexaméthylénédiamine et, comme autre constituant diaminé, d'un mélange de dicycanes et possèdent une résistance à l'eau chaude suffisante.

Enfin, les copolyamides transparents indiqués dans le DE-PS 2.642.244, obtenus à partir d'acide  $\omega$ -amino-carboxylique, d'acide isophthalique et d'un dérivé méthylé de la dicycanediamine, présentent une stabilité dimensionnelle à chaud, une résistance à la fissuration sous tension, une ténacité, une résistance de la transparence et une résistance à l'hydrolyse dans l'eau bouillante qui ne sont pas toujours suffisantes et une viscosité de transformation relativement élevée.

On a trouvé à présent de manière surprenante qu'en utilisant du bis-(4-amino-3,5-diéthylcyclohexyl)-méthane ainsi que d'autres constituants de polyamides déterminés dans des proportions déterminées, on obtient des copolyamides d'une haute transparence, qui possèdent, avec une bonne aptitude à la transformation, de très bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une excellente résistance de la transparence et à l'hydrolyse dans l'eau bouillante, et donnent avec d'autres polyamides, par exemple le nylon 12, des alliages de matières plastiques transparents.

Le dérivé tétraéthyle diaminé de dicycane utilisé pour le copolyamide conforme à l'invention est décrit en détail dans les DE-OS 2.945.614 et 2.502.893. La préparation s'effectue par hydrogénéation catalytique du dérivé de l'aniline correspondant.

Les copolyamides à haute transparence conformes à l'invention, ainsi que leur préparation en utilisant les dérivés tétraéthylés de la dicycanediamine ainsi que d'autres constituants formant des polyamides sont caractérisés en ce que

a) On polycondense du bis-(4-amino-3,5-diéthylcyclohexyl)-méthane ou ses mélanges avec du bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, du bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, du 2,2'-bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane ou d'autres diamines substituées du type dicycane ou avec des diamines comme le 1,3-bis-amino-méthyl-cyclohexane, la 3-aminométhyl-3,5,5'-triméthylcyclohexylamine (IPD), la triméthylhexanéméthylénédiamine, les hexaméthylène- et méthylpentaméthylénédiamines, le 3,6-diaminométhyltricyclodécane, le 1,3-diaminométhylnorbornane, la m-xylijénédiamine, la 5-méthylnonane-(1,9)-diamine ou des diamines aliphatiques, cycloaliphatiques ou araliphatiques analogues ou avec d'autres diamines dans un rapport choisi des isomères réactifs, (isométrie de position) et dans le rapport molaire de 95:5 à 5:95, avec

b) la quantité à peu près stoéchiométrique, par rapport aux constituants a), d'acide isophthalique, qui peut être remplacé par 0 à 50 % (en moles ou en poids) d'acide térephthalique ou à 5 à 95 % par d'autres acides dicarboxyliques aliphatiques, et avec

c) 20 à 60 % en poids de la somme de a), b) et c) d'un autre constituant formant des polyamides, qui représente: C<sub>1</sub>) un acide  $\omega$ -aminocarboxylique ou son lactame, ayant plus de huit atomes de carbone, ou C<sub>2</sub>) un sel ou un mélange stoéchiométrique 1:1 d'un acide

dicarboxylique aliphatique, en particulier d'un acide  $\alpha,\omega$ -polyméthylène dicarboxylique et d'une diamine aliphatique, en particulier d'une  $\alpha,\omega$ -polyméthylène-diamine, sous réserve que le nombre moyen des groupes méthylènes dans c), rapporté à un groupe amide ou à une paire des groupes formant des groupes amides, soit d'au moins 7 et que le nombre minimal des groupes méthylènes entre les groupes formant des groupes amides soit d'au moins 6, et sous réserve en outre que dans le cas du remplacement d'une partie de l'acide isophthalique par un acide dicarboxylique aliphatique, la somme des fractions pondérales de l'acide dicarboxylique aliphatique et de l'additif c) soit dans l'intervalle de 20 à 60 % en poids, par rapport à la somme de a), b) et c).

Si l'on utilise conformément à C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> plusieurs composés ou paires de sels, s'applique alors la condition que le nombre moyen des groupes méthylène dans c), rapporté à un groupe amide, est d'au moins 7. Par groupes formant des groupes amides, on entend les paires -NH<sub>2</sub> et -COOH. Le bis-(4-amino-3,5-diéthylcyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, le 2,2'-bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane, le 2,2'-bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-propane et d'autres diamines aliphatiques, cycloaliphatiques et araliphatiques diamines peuvent être utilisées sous la forme des mélanges d'isomères habituels ou choisis. Comme constituants acides, selon b), on peut envisager de préférence l'acide isophthalique seul ou des mélanges d'acide isophthalique et d'acide térephthalique qui contiennent jusqu'à 50 % (en moles ou en poids) d'acide térephthalique, ou l'acide isophthalique substitué.

Si l'acide isophthalique est remplacé à 5 à 100 % par d'autres acides dicarboxyliques formant des polyamides, on peut envisager avantageusement comme acides dicarboxyliques des acides ayant plus de 6 atomes de

carbone, en particulier l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide décane-dicarboxylique, les acides undécane-dicarboxylique et dodécane-dicarboxylique et leurs homologues substitués dans la chaîne latérale.

5 Comme troisième constituant formant des polyamides selon c), on peut envisager en particulier : pour C<sub>1</sub> : l'acide  $\omega$ -aminolaurique, l'acide  $\omega$ -aminoundécanoïque ou un mélange de ceux-ci ; pour C<sub>2</sub> des sels des diamines et 10 acides dicarboxyliques suivants : des  $\alpha,\omega$ -diamino-alcanes et des acides  $\alpha,\omega$ -alcanoïdes dicarboxyliques et leurs homologues substitués dans la chaîne latérale ; des 15 diamines : le 1,6-diaminohexane, le 1,8-diaminoctane, le 1,9-diaminononane, le 1,10-diaminodécane, le 1,12-diaminododécane et leurs homologues alkyle-substitués, la triméthylhexaméthylénediamine et des composés analogues ; des acides dicarboxyliques : l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide décanedicarboxylique, l'acide dodécane-dicarboxylique et leurs homologues substitués dans la 20 chaîne latérale.

20 Pour les composés du type C<sub>1</sub>, le poids équivalent est identique à la masse moléculaire. Pour des sels ou 25 mélanges stoechiométriques de diamines et d'acides dicarboxyliques du type C<sub>2</sub>, il est égal à la moitié de la somme des poids de l'acide dicarboxylique et de la diamine.

Les substances de départ utilisées dans les 30 copolyamides conformes à l'invention conviennent bien pour la polycondensation à l'état fondu ; ils sont résistants à la température et n'ont guère tendance à se colorer au cours de la polycondensation, même lorsqu'on utilise des températures jusqu'à 330°C.

35 Les copolyamides préparés conformément à l'invention présentent des températures de transition vitreuse d'environ 110 à environ 170°C, et une stabilité

dimensionnelle à chaud élevée, et ils présentent une ténacité, une résistance de la transparence et une résistance à l'hydrolyse dans l'eau bouillante excellente, dans certains cas de plusieurs semaines et une très bonne viscosité de transformation.

Il est particulièrement avantageux de régler les quantités d'additifs c) de telle sorte que les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) soient dans l'intervalle de 140 à 170°C : en abaissant la quantité d'additifs, la température de transition vitreuse s'élève et inversement.

Par rapport aux copolyamides transparents conformes aux indications des brevets des E.U.A. No. 3 842 045, 3.840.501, et du DE-OS 2.405.985, les copolyamides préparés conformément à l'invention se signalent par une résistance plus élevée de la transparence dans l'eau bouillante.

Par rapport aux copolyamides décrits dans le DE-OS 2.642.244, les types de polyamides conformes à l'invention présentent une stabilité dimensionnelle à chaud plus élevée, une corrosion fissurante sous tension plus faible dans les solvants alcooliques, une ténacité plus élevée, une viscosité de transformation plus basse, et en outre une meilleure stabilité de la transparence et à l'hydrolyse dans l'eau bouillante.

La viscosité à l'état fondu des copolyamides conformes à l'invention, à 270°C et sous une charge de 122,6 N, est inférieure à 2000 Pa.s, ce qui garantit une aptitude irréprochable à la transformation lors de la fabrication d'objets moulés.

Pour la préparation des copolyamides conformes à l'invention, on utilise en général des procédés de polycondensation connus. La diamine et les acides dicarboxyliques doivent être présents dans des quantités équivalentes, de façon à obtenir des copolyamides ayant

les masses moléculaires exigées. En mettant en oeuvre des excès appropriés, souvent de diamine, mais aussi d'acide dicarboxylique, on peut ajuster la longueur de chaîne des copolyamides. La longueur de chaîne peut aussi être limitée par des additions de monoamines ou d'acides monocarboxyliques au mélange réactionnel. Les composés selon a) et b) sont utilisables tels quels ou encore sous forme de sels.

L'acide  $\omega$ -aminoundécanoïque est ajouté directement au mélange réactionnel sous forme de constituant C<sub>1</sub>, tandis qu'à la place de l'acide  $\omega$ -aminolaurique, on utilise fréquemment son lactame, le dodécanelactame. Ceci exige cependant l'exécution d'une phase de pression en présence d'eau avant la polycondensation proprement dite, de façon à couper le cycle lactame.

Si l'on utilise conformément à C<sub>2</sub> un acide dicarboxylique et une diamine, on peut ajouter l'acide et l'amine isolément sous la forme de leur sel. Les sels d'acide  $\alpha, \omega$ -dicarboxylique et d' $\alpha, \omega$ -diamine linéaire sont relativement aisés à préparer. Leur utilisation ne pose pas de problème de stoechiométrie.

Lors de la condensation des diamines selon a), avec l'acide isophthalique, avec un mélange d'acide isophthalique et d'acide teréphthalique ou avec un acide dicarboxylique aliphatique et avec le dodécanolactame, le mélange des substances de départ, qui contient encore de l'eau, est d'abord soumis à un traitement sous pression à chaud. Puis on relâche la pression et on élimine l'eau sous gaz inert (le plus souvent sous azote) ou sous vide pendant la polycondensation.

Si les diamines et les acides dicarboxyliques sont ajoutés isolément, la réaction de neutralisation s'effectue avec addition d'un peu d'eau à des températures pour lesquelles on a un mélange agitable ou une masse fondu, après quoi on élève progressivement les

températures. De façon à ce qu'il ne se produise pas de pertes d'amine, on peut effectuer la précondensation dans un système fermé et sous pression ; après relâchement de la pression, on peut poursuivre la polycondensation sans pression ou sous vide.

On peut ajouter au mélange de polycondensation, avant, pendant ou vers la fin de la polycondensation, les additifs habituels lors de la préparation de polyamides, qui doivent être avantageusement solubles dans le copolyamide en raison de la transparence.

Ces additifs sont par exemple des anti-oxydants, des agents ignifuges, des stabilisants à la lumière, des stabilisants thermiques, des modificateurs de chocs, des plastifiants, des agents de démoulage, des azurants optiques, des colorants, etc.

Dans le cas où la transparence des copolyamides conformes à l'invention joue un rôle moins important que leurs propriétés mécaniques, les additifs mentionnés peuvent aussi être moins solubles dans le copolyamide, et l'on peut également utiliser des additifs ou des charges de renforcement, tels que des fibres organiques ou minérales, des pigments, des poudres minérales, des charges, etc.

Ces additifs peuvent être mélangés aux copolyamides ou encore y être incorporés par une nouvelle fusion dans des dispositifs appropriés, par exemple dans une extrudeuse.

Les copolyamides conformes à l'invention conviennent bien pour la préparation des objets moulés les plus divers, par exemple dans le procédé d'injection.

Suivant la viscosité à l'état fondu du granulé utilisé, on peut utiliser des températures d'injection jusqu'à 310°C et davantage, le danger de coloration étant faible. La matière présente de bonnes propriétés d'écoulement et de démoulage. Pour obtenir un meilleur

remplissage du moule, les outils peuvent être  
 thermostatés, ce qui peut influer dans un sens positif sur  
 l'aptitude au démoulage et également sur la transparence.  
 On peut souvent se dispenser du poudrage classique du  
 5 granulé avec certains agents de démoulage.

Les copolyamides conformes à l'invention peuvent également être alliés ou mélangés avec d'autres homo- ou copolyamides ou mélanges de ceux-ci ou avec d'autres matières plastiques, ce qui peut s'effectuer par exemple en mélangeant les granulés ou les matières plastiques 10 constitutives et en effectuant une coextrusion.

Comme homopolyamide supplémentaire, on peut par exemple envisager le PA 12, le PA 11, le PA 6.9, le PA 15 6.10, le nylon 6 ou le nylon 6.6, et comme copolyamide, par exemple ceux qui contiennent les monomères conduisant aux homopolyamides indiqués ou d'autres copolyamides ; comme autres matières plastiques, celles qui sont compatibles avec les copolyamides conformes à l'invention.

Ces constituants sont de préférence ajoutés dans une 20 quantité de 0-50 % par rapport à l'alliage obtenu.

Par alliage d'un autre constituant au copolyamide préparé conformément à l'invention, on peut modifier ses propriétés mécaniques, par exemple la résistance au choc et la résistance à l'entaille sont de ce fait améliorées.

Si l'on utilise comme additif un polyamide constitué 25 des monomères indiqués en c), par exemple le nylon 12, la résistance de la transparence dans l'eau bouillante est influencée d'une manière peu importante.

#### Exemples 1 à 10 et exemples comparatifs

Dans le tableau 1 suivant, exemples 1 à 10, on a 30 fait figurer plusieurs essais de polycondensation qui contiennent comme constituant a) un seul constituant diamine.

Comme constituant a) (colonne 1), on a utilisé dans 35 ces exemples et dans tous les suivants le

bis-(4-amino-3,5-diéthyl-cyclohexyl)-méthane sous la forme d'un mélange d'isomères liquide.

On a indiqué dans la colonne 2 la nature du constituant c), dans la colonne 3 la proportion pondérale du constituant c), par rapport à la somme pondérale de tous les constituants a), b) et c). La colonne 4 indique l'équivalence, c'est-à-dire le rapport molaire des constituants a), b) et c). Dans la colonne 5 est indiqué l'instant de la température maximale de réaction (colonne 6). La viscosité  $\eta^{rel}$  (colonne 7) a été mesurée dans du m-crésol en solution à 0,5 % en poids, à 20°C. Pour les mesures de  $T_g$  (colonne 8), on a utilisé un appareil DSC 990 de Du Pont ( $R = 5 / E$ ,  $S = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les valeurs de viscosité à l'état fondu de la colonne 9 ont été mesurées avec un appareil d'essai de l'indice de fusion Göttfert M/21,6 (longueur de la filière 8 mm, diamètre 2,1 mm) à 270°C et sous une charge de 122,6N. Pour la mesure de la résistance de la transparence dans l'eau bouillante (colonne 10), on a essayé les plaquettes fabriquées en copolyamide dans de l'eau bouillante. Très bon = stabilité de la transparence de plusieurs semaines/ bon = stabilité de la transparence d'environ 3 jours / moyenne = stabilité de la transparence d'environ 1 journée / mauvaise = stabilité de la transparence de quelques heures seulement.

On a indiqué dans la colonne 11 les modules E en flexion de petites poutrelles DIN selon la Norme DIN 53.452, qui ont été fabriquées sur une machine d'injection de laboratoire. La colonne 12 contient des indications sur la résistance à la fissuration sous tension de barreaux d'essai (127 x 12,7 x 3,2) dans de l'éthanol à 100 % : les chiffres indiquent la tension de la fibre du bord en  $\text{N/mm}^2$  au bout de 90 secondes d'immersion.

Dans les essais 8 et 9, on a remplacé le constituant b), à savoir l'acide isophthalique, par 38 ou 25 % en poids d'acide téraphthalique. Dans l'essai 10, on a utilisé à la

place de l'acide isophtalique, l'acide 1,10-décane-dicarboxylique.

Les constituants ont été pesés dans un appareil de condensation de 2 litres en acier, qui a été soigneusement balayé avec de l'azote avant et après le remplissage.  
5 L'appareil a été chauffé avec précaution à 200°C, en agitant énergiquement le mélange des substances de départ, et sous azote. La précondensation a alors démarré et la plus grande partie de l'eau de réaction a distillé dans un ballon de réception, tandis que la masse fondue devenait 10 plus en plus visqueuse. La température a alors été élevée progressivement et atteint après une heure supplémentaire 280-300°C. Après une condensation totale de 4 à 8 heures, on a relâché la pression, et on a enfin 15 soutiré la masse fondue par une soupape de fond dans un bain d'eau froide : les cordons solidifiés ont été broyés dans un broyeur en granulés qui ont ensuite été séchés sous vide.

TABLEAU 1

Colonne 1 Exemple N°	Colonne 2 Constituant c)	% en poids de constituant c)	Colonne 3	Colonne 4	Rapport en équivalents a) : b) : c)	Conditions de polycondensation	Temps (h)	Temp. de réaction (max)	Colonne 5 5	Colonne 6 6
1	Acide $\omega$ -aminolaurique	29	1	1	1 : 1,1 : 1,1		5,5	290 °C		
2	Acide $\omega$ -aminoundécanoïque	29,3	1	0,9	1 : 1,1		6	285 °C		
3	Sel 9,12	45	1	0,95	1 : 1,1		5,5	285 °C		
4	Sel 10,12	40	1	0,92	1 : 1,1		5	285 °C		
5	Acide $\omega$ -aminolaurique	32	1	1	1 : 1,1		8	280 °C		
6	Acide $\omega$ -aminolaurique	33	1	0,98	1 : 1,1		5,5	280 °C		
7	Acide $\omega$ -aminolaurique	30,5	1	0,95	1 : 1,1		6,5	285 °C		
8	Acide $\omega$ -aminolaurique	30,7	1	0,9	1 : 1,1	(62/38)	7	285 °C		
9	Acide $\omega$ -aminolaurique	30,7	1	0,9	1 : 1,1	(75/25)	7	285 °C		
10	Acide $\omega$ -aminolaurique	28,6	1	0,95	1 : 1,1		5,5	285 °C		
Exemple compar. I	Acide $\omega$ -aminolaurique	36,5	1	1	1 : 1,1		5,5	285 °C		
Exemple compar. II	Acide $\omega$ -aminolaurique	33,8	1	0,99	1 : 1,05		4,5	285 °C		

TABLEAU 1 - suite

Exemple N°	$\eta$ rel (0,5 % m-crésol)	PROPRIÉTÉS					Fissuration à partir de N/mm <sup>2</sup> (**)
		T <sub>G</sub> (°C)	$\eta$ fondu Pa.s	Transparence dans l'eau bouillante	Module E en flexion (*)	11	
1	1.41	159	847	très bonne	2620	>14	
2	1.30	148	910	bonne	2380	>11	
3	1.53	120	1030	très bonne	2410	>11	
4	1.48	131	-	très bonne	1910	>8	
5	1.45	146	1094	très bonne	2460	>12	
6	1.39	153	496	bonne	1827	>13	
7	1.42	157	640	très bonne	2638	>11	
8	1.34	150	176	bonne	2460	>12	
9	1.36	148	496	bonne	2295	>12	
10	1.38	105	620	bonne	1944	-	
Exemple compar. I	1.68	156	2146	bonne	1632	>2.5	
Exemple compar. II	1.52	154	1900	bonne	1816	>4	

(\*) = DIN 531452      (\*\*) = Tension dans la fibre du bord dans l'éthanol à 100 %

Les exemples comparatifs I et II du tableau 1 ont été effectués conformément aux indications du DE-PS 2.642.444. Conformément à ces deux exemples, on obtient des copolyamides ayant des viscosités à l'état fondu plus élevées, des modules E de flexion plus faibles et une résistance à la fissuration sous tension plus basse que les échantillons d'exemples des copolyamides conformes à l'invention.

Exemples 11 à 20 (Tableau 2)

Le tableau 2 mentionne des essais dans lesquels on a utilisé comme constituant a), en plus du bis-(4-amino-3,5-diéthyl-cyclohexyl)-méthane, une deuxième diamine (colonne 2), soit de la série du dicycane comme le bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane et d'autres diamines qui présentent une certaine asymétrie stérique, comme le 3-aminométhyl-3,5,5' triméthyl-cyclohexylamine (IPD), le 1,3-bis-(aminométhyl)-cyclohexane, 1,3-xylilènediamine, le 3,6-diaminométhyl-tricyclodécane (TCD), le 1,3-diaminométhyl-norbornane (DMNB), soit la triméthylhexaméthylénediamine.

La colonne 3 donne le rapport molaire des deux diamines. Dans la colonne 4, est indiqué le rapport molaire (= équivalence) des constituants a), b), c), lorsqu'on utilise comme constituant b) toujours l'acide isophthalique et comme constituant c) toujours l'acide  $\omega$ -aminolaurique.

TABLEAU 2

Colonne 1	2	3	4
Exemple N°	Nature de la deuxième diamine dans le constituant b)	Rapport molaires des deux diamines dans le constituant b)	Rapport en équivalents des constituants a) : b) : c)
11	Bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane	50:50	1 : 0,95 : 1
12	Bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane	70:30	1 : 0,97 : 1
13	Bis-(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane	50:50	1 : 0,98 : 0,92
14	Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane	50:50	1 : 0,92 : 1
15	IPD (3-Amino-méthyl-3,5,5'-triméthyl-) cyclohexylamine	50:50	1 : 0,92 : 1
16	1,3-Bis-aminométhyl-cyclohexane	50:50	1 : 0,92 : 1
17	1,3-Xyliénediamine	50:50	1 : 0,92 : 1
18	Diamino-tricyclodécane	50:50	1 : 0,92 : 1
19	Diaminométhylnorbornane	50:50	1 : 0,92 : 1
20	Triméthylhexaméthylène-diamine	50:50	1 : 0,92 : 1

TABLEAU 2 - suite

Colonne 1	5	6	7	8
Exemple N°	PROPRIETES			Transparence dans l'eau bouillante
	mrel. (0,5 % m-crésol)	TG (°C)	nfondu (270°C, 1226 N absol.sec) Pa.s	
11	1,51	148	1859	très bonne
12	1,40	149	990	très bonne
13	1,43	158	1404	très bonne
14	1,38	152	578	très bonne
15	1,41	144	550	bonne
16	1,39	125	176	très bonne
17	1,44	120	640	bonne
18	1,44	137	475	bonne
19	1,38	134	248	bonne
20	1,42	113	217	moyenne

Exemple 21 et exemples comparatifs 3 à 6 (tableau 3)

L'exemple 21 contient un autre essai de préparation du copolyamide conforme à l'invention ; une plaquette de celui-ci présente, ici encore, une excellente stabilité de la transparence dans l'eau bouillante.

Dans l'exemple comparatif 3, conformément aux indications du DE-OS 2.405.985, on a utilisé du 4,4'-diaminodicyclohexyl-méthane, de l'acide isophthalique contenant 5 moles % d'acide teréphthalique et de l'acide  $\omega$ -aminolaurique dans le rapport molaire (= équivalence) 1:1:1,1.

Dans l'exemple comparatif 4, on a utilisé, conformément au DE-OS 1.595.354, du 2,2-bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane, une quantité équimolaire d'acide isophthalique qui contenait 5 moles % d'acide teréphthalique, ainsi que 24,8 % en poids de caprolactame, par rapport à la somme de tous les constituants.

Dans l'exemple comparatif 5, également conformément aux indications du DE-OS 1.595.354, on a utilisé les mêmes constituants, mais la quantité de caprolactame par rapport à la somme pondérale de tous les réactifs, était de 34 % en poids.

Dans l'exemple comparatif 6, conformément aux indications du brevet des E.U.A. 3.847.377, on est parti de 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, d'une quantité équimolaire d'acide isophthalique contenant 5 moles % d'acide teréphthalique, et de 32,4 % en poids de caprolactame.

TABLEAU 3

Conditions de condensation		Valeurs des propriétés (à sec)				Transparence dans l'eau bouillante
Temps (h)	Temp. max.	nrel. (0,5%)	TG °C	Viscosité à l'état fondu (Pa.s) 170°C 122,6 N		
Exemple 21	6,0	280°C	1,51	158	1132	très bonne
Exemple comparatif 3	6,3	280°C	1,63	143	700	moyenne
Exemple comparatif 4	5,0	280°C	1,53	189	3000	bonne
Exemple comparatif 5	5,5	280°C	1,50	150	1100	mauvaise
Exemple comparatif 6	5,5	280°C	1,51	147	1700	mauvaise

Exemple 22

Cet exemple montre la possibilité de préparer le copolyamide conforme à l'invention à l'échelle semi-technique.

5 Dans un autoclave de polycondensation, en acier V4A, on introduit 18,3 kg du mélange d'isomères liquide de bis-(4-amino-3,5-diéthylcyclohexyl)-méthane, 11,5 kg de lactame laurique en même temps que 100 g d'acide benzoïque, 8 g d'acide hypophosphoreux, 10 g d'anti-mousse à base de silicone, 10 kg d'eau, et enfin 9 kg d'acide isophthalique ; on balaie plusieurs fois l'autoclave à l'azote, et, après l'avoir fermé, on le chauffe progressivement à 180°C jusqu'à obtention d'une masse fondue limpide. On l'agitie alors à 100 tours/min environ 10 et on élève la température à 285°C. Il apparaît une pression dans l'autoclave d'environ 20 bar, qui est maintenue pendant deux heures. Puis on ramène la pression à la pression atmosphérique et on poursuit la condensation de la masse fondue sous un courant d'azote pendant 4,5 15 heures à 285°C ; enfin, on la retire de l'autoclave sous la forme d'un cordon et on la broie en granulés. Après séchage, ce granulé contient 37 microéquivalents/g de carboxyle et 11 microéquivalents/g d'amine, il présente une  $\eta_{rel}$  de 1,44, une viscosité à l'état fondu de 1074 Pa.s (270°C, 122,6 N) et une  $T_g$  de 157°C.

20 25 Dans une machine à injection, on injecte à une température de la masse de 290°C de petites poutrelles DIN et des barreaux de traction DIN, sur lesquels on mesure une série de propriétés mécaniques.

30 Lors de la détermination de la résistance aux chocs selon DIN 53.453, il ne se produit pas de rupture de l'éprouvette, la tension de flexion limite selon DIN 53.452 est de 130 N/mm<sup>2</sup>, le module E de flexion est de 2515 N/mm<sup>2</sup>.

35 Un barreau de flexion présente un très bon comportement à l'hydrolyse et de transparence dans l'eau

bouillante et une résistance à la fissuration sous tension de plus de 15 N/mm<sup>2</sup> après 90 secondes d'immersion dans de l'éthanol à 100 %.

5 L'absorption d'eau à l'équilibre à 23°C (50 % d'humidité relative) est d'environ 1,3 %. La stabilité dimensionnelle des objets moulés injectés en copolyamide conforme à l'invention est très bonne.

10 Des échantillons de granulés de cet essai sont coextrudés avec 25 et 30 % en poids de copeaux de polyamide 12 ; les extrudats obtenus sont totalement transparents et ils ont des valeurs de T<sub>G</sub> de 96 et 88°C.

REVENDICATIONS

1. Copolyamides transparents et procédé pour leur préparation utilisant des dérivés alkylés de la dicycanediamine ainsi que d'autres constituants formant des polyamides, caractérisés en ce que
- 5       a) on polycondense du bis-(4-amino-3,5-diéthylcyclohexyl)-méthane ou des mélanges avec les diamines bis-(4-amino-3-méthylcyclohexyl)-méthane, bis-(4-amino-cyclohexyl)-méthane (dicycane), 2,2'-bis-(4-amino-cyclohexyl)-propane ou d'autres diamines substituées du type dicycane ou avec les diamines 1,3-bis-(aminométhyl)-cyclohexane, 3-aminométhyl-3,5,5'-triméthylcyclohexylamine (IPD), triméthylhexaméthylénediamine, hexaméthylénediamine, méthylpentaméthylénediamine, 3,6-diaminométhyl-tricyclodécane, 1,3-diaminométhylnorbornane, m-xylilène-diamine, 5-méthylnonane-(1,9)-diamine ou des diamines cycloaliphatiques, aliphatiques ou araliphatiques analogues, ou avec d'autres diamines dans une répartition des isomères réactifs choisis (isomérie de position) et dans le rapport molaire de 95:5 à 5:95, avec
- 10      b) la quantité approximativement stoechiométrique, par rapport au(x) constituant(s) a), d'acide isophtalique, qui peut être remplacée par 0-50 % (en moles ou en poids) d'acide téraphthalique ou à raison de 5 à 95 % par d'autres acides dicarboxyliques aliphatiques formant des amides, et avec
- 15      c) 20 à 60 % en poids de la somme de a), b) et c) d'un ou plusieurs constituants formant des polyamides, qui représentent C<sub>4</sub>) un acide  $\omega$ -aminocarboxylique ou son lactame ayant plus de 8 atomes de C ou C<sub>2</sub>) un sel ou un mélange stoechiométrique 1:1 d'un acide dicarboxylique aliphatique et d'une diamine aliphatique, en particulier d'un acide  $\alpha,\omega$ -polyméthylénedicarboxylique et d'une diamine aliphatique, en particulier d'une  $\alpha,\omega$ -polyméthylène-diamine, sous réserve que le nombre moyen
- 20
- 25
- 30
- 35

des groupes méthylène dans c) rapporté à un groupe amide ou à une paire des groupes formant des groupes amides soit d'au moins 7 et que le nombre minimum des groupes méthylène entre les groupes formant des groupes amides soit d'au moins 6, étant entendu en outre que dans le cas du remplacement d'une partie de l'acide isophthalique par un acide dicarboxylique aliphatique, la somme des parties en poids de cet acide dicarboxylique aliphatique et de l'additif c) doit être dans l'intervalle de 20-60 % en poids par rapport à la somme de a), b) et c).

5 2. Mélanges transparents des copolyamides préparés selon la revendication 1 conformément à a), b) et c) avec d'autres polyamides tels que par exemple le Nylon 6, le Nylon 6.6, le PA 6.9, le PA 6.10, le PA 11, le PA 12 ou 10 d'autres polyamides.

15 3. Utilisation des copolyamides ou de leurs mélanges préparés selon les revendications 1 et 2 pour la fabrication d'objets moulés.