

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication : **2 601 376**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **86 10136**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 08 G 69/28.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 8 juillet 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 15 janvier 1988.

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

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMI-  
QUES. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean Coquard et Jean Goletto.

⑦3 Titulaire(s) : RHONE-POULENC CHIMIE. — FR.

⑦4 Mandataire(s) : Maurice Trollet, Rhône-Poulenc Inter-  
services.

⑤4 Procédé de préparation de copolyamides à base d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique, éventuellement d'au moins un autre diacide carboxylique à chaîne courte et acide dimère.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation de copolyamides homogènes à partir d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique pris seul ou en mélange avec au moins un autre diacide carboxylique à chaîne courte et d'un dimère d'acide gras.

Conformément à ce procédé, on prépare dans un premier temps un prépolymère à partir du (ou des) diacide(s) court(s) et d'hexaméthylènediamine en excès en présence d'un catalyseur consistant soit dans un oxyacide minéral ou organique fort, soit dans un sel alcalin ou alcalino-terreux dérivé de cet acide; puis dans un deuxième temps on fait réagir le prépolymère obtenu avec le dimère d'acide gras.

Ces copolyamides ont des applications diverses dans les industries des matières plastiques ou du textile.

FR 2 601 376 - A1

PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYAMIDES A BASE D'HEXAMETHYLENEDIAMINE,  
D'ACIDE ADIPIQUE, EVENTUELLEMENT D'AU MOINS UN AUTRE DIACIDE  
CARBOXYLIQUE A CHAINE COURTE ET D'ACIDE DIMERE

05 La présente invention concerne un procédé de préparation de copolyamides homogènes, ayant à la fois un point de fusion élevé et une bonne souplesse, à partir d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique pris seul ou en mélange avec au moins un autre diacide carboxylique à chaîne courte et d'un dimère d'acide gras, la quantité de diacide(s) court(s)  
10 par rapport à la quantité totale des acides présents [acide(s) court(s) + acide dimère] se situant dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole.

Des copolyamides de cette nature à base d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique et d'acide dimère sont déjà décrits par la demanderesse dans le brevet français 2 459 810. Par copolyamide homogène, on entend  
15 définir un copolymère ne présentant qu'une seule phase à l'état fondu ou une seule phase amorphe à l'état solide ainsi qu'on peut le constater, par exemple, par microscopie électronique de balayage révélant l'éventuelle phase dispersée par fixation d'acide phosphotungstique.

Un moyen beaucoup plus simple pour constater cette homogénéité  
20 consiste à observer l'état de transparence d'une part d'une masse fondue ayant environ de 0,2 à 0,5 cm d'épaisseur chauffée à une température supérieure d'au moins 10 °C à son point de fusion et d'autre part d'un film ou jonc de faible diamètre obtenu à partir de cette masse fondue après refroidissement rapide par exemple par immersion dans l'eau à  
25 température ambiante. Un film ou jonc absolument transparent indique une homogénéité parfaite du polymère ; si le film a une épaisseur plus importante ou si le refroidissement a été plus lent, une zone translucide peut être le signe d'une certaine cristallinité ; un film blanc comportant des traînées ou des inclusions (oeils par exemple) est le  
30 signe d'une hétérogénéité importante. Cette homogénéité fait que les copolymères en question présentent, outre de bonnes propriétés de transparence, des propriétés thermomécaniques qui sont facilement reproductibles. Par copolyamide ayant une bonne souplesse, on entend définir un copolyamide dont le module en flexion sera sensiblement  
35 inférieur à celui des polyamides conventionnels comme le

polyhexaméthylènediamine (nylon 66) ou le polycaprolactame (nylon 6) et sera de l'ordre ou inférieur à celui des polyamides considérés comme souples tel que par exemple le polyundécanamide (nylon 11).

Dans le type de copolyamides de cet art antérieur, la  
05 cristallinité et par conséquent la faculté d'obtenir des points de fusion élevés et de bonnes propriétés thermomécaniques sont essentiellement apportées par l'ensemble des segments qui dérivent de la condensation des molécules d'acide court (acide adipique) sur une partie des molécules d'hexaméthylènediamine. La faculté d'avoir la souplesse et une bonne  
10 élasticité est essentiellement apportée par l'ensemble des segments qui dérivent de la condensation des molécules de dimère d'acide gras sur l'autre partie des molécules d'hexaméthylènediamine. Il va de soi qu'en faisant varier la quantité d'acide court par rapport à la quantité totale des acides présents dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole, on  
15 obtient des copolyamides dont le point de fusion sera plus ou moins élevé et dont la souplesse sera plus ou moins grande. Les copolyamides dont la quantité d'acide court se situe dans l'intervalle allant de 70 à 90 % en mole présentent un intérêt particulier car ils ont à la fois un point de fusion élevé et une excellente souplesse.

20 Dans le brevet français précité, on décrit encore plusieurs procédés spécifiques permettant de préparer de pareils copolyamides homogènes. Selon un premier procédé, on réalise les étapes suivantes :

1. on prépare en milieu hétérogène des prépolymères à partir d'un mélange d'acide adipique, d'acide dimère et d'hexaméthylènediamine  
25 ou de leurs sels correspondants, les quantités des constituants du mélange de départ étant telles que la quantité d'acide adipique par rapport aux acides totaux se situe dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole et que les teneurs en groupements aminés et en groupements carboxyliques ne diffèrent pas de plus de 5 % en valeur absolue, la  
30 réaction de polymérisation consistant, dans un intervalle de temps allant de 30 minutes à plusieurs heures, à amener de façon progressive et régulière le mélange de départ par chauffage jusqu'à 270 °C sous une pression de vapeur d'eau comprise entre 1,3 et 2,5 MPa ce qui est l'état d'équilibre chimique correspondant au début de la phase (2) suivante ;

35 2. on effectue ensuite une phase d'homogénéisation d'une durée

comprise entre 0,5 et 5 heures, à une température comprise entre 270 et 290 °C sous une pression de vapeur d'eau comprise entre 1,3 et 2,5 MPa pendant laquelle l'état d'équilibre des réactions d'amidification n'est pas modifié ;

05 3. et l'on procède enfin à une polycondensation de façon à transformer les prépolymères homogènes ainsi obtenus en copolyamides souhaités, la réaction de polycondensation étant opérée de manière classique à une température comprise entre 260 et 290 °C sous pression atmosphérique ou sous une pression inférieure, pendant une durée allant  
10 de 30 minutes à plusieurs heures.

Selon un second procédé, on réalise les étapes suivantes :

1. on prépare en milieu hétérogène des prépolymères à partir d'un mélange d'acide adipique, d'acide dimère et d'hexaméthylènediamine ou de leurs sels correspondants, les quantités des constituants du  
15 mélange de départ étant telles que la quantité d'acide adipique par rapport aux acides totaux se situe dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole et que les teneurs en groupements aminés et en groupements carboxyliques diffèrent de plus de 5 % en valeur absolue, la réaction de prépolymérisation consistant, dans un intervalle de temps allant de  
20 30 minutes à plusieurs heures, à amener de façon progressive et régulière le mélange de départ à une température correspondant au début de la phase (2) suivante ;

2. on effectue ensuite une phase d'homogénéisation d'une durée comprise entre 10 minutes et 2 heures à une température comprise entre  
25 265 et 290 °C ;

3. et l'on procède enfin à l'addition progressive du réactif en défaut de manière classique et l'on achève la polycondensation à des températures comprises entre 260 et 290 °C sous pression atmosphérique ou sous une pression inférieure pendant une durée allant de 30 minutes à  
30 plusieurs heures jusqu'à l'obtention des copolyamides souhaités.

Enfin, selon un troisième procédé, on prépare de façon directe à une température comprise entre 150 et 300 °C, en milieu homogène, des copolymères à partir d'un mélange d'acide adipique, d'acide dimère et d'hexaméthylènediamine, la quantité d'acide adipique par rapport aux  
35 acides totaux se situant dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole et

les teneurs en groupements aminés et en groupements carboxyliques ne différant pas de plus de 5 % en valeur absolue, le milieu étant rendu homogène par l'utilisation d'un tiers solvant du mélange des trois produits de départ ou des sels correspondants et/ou des oligomères  
05 d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine et d'acide dimère et d'hexaméthylènediamine de masse moléculaire inférieure à 5 000, ledit solvant état inerte vis-à-vis des réactifs et des réactions d'amidification.

Poursuivant des travaux dans ce domaine de la technique, la  
10 demanderesse a maintenant trouvé qu'il est possible de préparer les copolyamides homogènes en faisant appel à un procédé permettant de s'affranchir :

- de la mise en oeuvre de l'étape intermédiaire d'homogénéisation à température élevée qui est de nature à augmenter exagérément la durée  
15 d'occupation des réacteurs industriels et à entraîner prématurément une certaine dégradation des copolyamides,
- et de la mise en oeuvre d'un solvant organique dont la récupération est de nature à pouvoir créer des difficultés complémentaires.

Plus spécifiquement, la présente invention concerne un procédé  
20 de préparation de copolyamides homogènes, ayant à la fois un point de fusion élevé et une bonne souplesse, à partir d'hexaméthylènediamine, de diacide(s) carboxylique(s) à chaîne courte et d'un dimère d'acide gras, la quantité d'acide(s) court(s) par rapport à la quantité totale des acides présents se situant dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole,  
25 ledit procédé étant caractérisé par les points suivants :

- dans une première étape (a), on prépare un prépolymère à groupements terminaux aminés en faisant réagir, en présence ou non d'eau au départ de cette étape, les composés consistant :

- (i) soit dans le mélange des constituants suivants : acide  
30 adipique, éventuellement au moins un autre diacide carboxylique à chaîne courte de nature cycloaliphatique saturée ou aromatique, hexaméthylènediamine et un catalyseur consistant soit en un composé (alpha), soit en un composé (bêta), (alpha) désignant un oxyacide minéral ou un oxyacide organique autre qu'un acide carboxylique, dont l'une au  
35 moins des fonctions acides, quand il y en a plusieurs, possède une

constante d'ionisation pKa dans l'eau à 25 °C égale ou inférieure à 4, (béta) désignant un sel alcalin ou alcalino-terreux de cet acide,

- (ii) soit dans le mélange des constituants suivants : sel(s) stoechiométrique(s) d'acide(s) court(s) précité(s) et

05 d'hexaméthylènediamine, hexaméthylènediamine libre et le catalyseur défini ci-avant,

cette première étape (a) étant conduite sans opérer de distillation d'eau dans un système clos du type autoclave dans les conditions suivantes :

- 10 . la quantité d'eau présente au départ dans le mélange réactionnel, quand il y en a, exprimée en pourcentage en poids par rapport à la quantité totale eau présente au départ + réactifs, est au plus égale à 45 %,
- 15 . on amène progressivement par chauffage le mélange de départ à une température se situant dans l'intervalle allant de 200 à 250°C et on laisse réagir les réactifs à cette température et sous une pression autogène supérieure à la pression atmosphérique pendant une durée suffisante pour permettre d'amener le mélange réactionnel à l'état d'équilibre chimique des réactions d'amidification
- 20 correspondant au début de l'étape (b) suivante ;

- dans une seconde étape (b), on fait réagir le prépolymère obtenu avec le dimère d'acide gras, qui est ajouté progressivement dans le mélange réactionnel, en respectant les points suivants :

- 25 . on opère à une température se situant dans l'intervalle allant de 200 à 280°C,
- 30 . on opère sous une pression autogène qui, pendant la période d'addition de l'acide dimère, est égale à la pression de prépolymérisation (cas a) ou est supérieure à cette pression (cas b) ou décroît progressivement de la pression de prépolymérisation jusqu'à la pression atmosphérique (cas c) et qui, après l'addition de l'acide dimère, décroît progressivement jusqu'à une valeur pouvant être la pression atmosphérique (pour les cas a et b) ou une pression inférieure à cette dernière (pour les cas a, b et c) ou
- 35 reste égale à la pression atmosphérique (pour le cas c),

- 05 . on assure une distillation simultanée d'eau d'une part éventuellement pendant la période d'addition de l'acide dimère et d'autre part pendant la période suivant l'addition de l'acide dimère,
- 05 . on veille à ce que à la fin de la période d'addition de l'acide dimère, au besoin en éliminant par distillation de l'eau pendant la période d'addition de l'acide dimère, le rapport  $r_1$  ci-après défini :
- 10 
$$\frac{\text{poids réactifs de l'étape (a) + poids acide dimère}}{\text{poids réactifs de l'étape (a) + poids acide dimère} + \text{poids d'eau résiduelle}}$$
- 15 présente une valeur se situant dans l'intervalle allant de 0,915 à 1,
- 15 . et on fait réagir l'acide dimère, une fois ce dernier complètement engagé, pendant une durée suffisante pour obtenir un copolyamide de viscosité souhaitée,
- 20 - les proportions des divers constituants sont telles que :
- 20 - la quantité d'acide(s) court(s) par rapport à l'ensemble acide(s) court(s) + acide dimère va de 50 à 99 % en mole,
- 25 - le rapport  $r_2$  du nombre de moles d'hexaméthylènediamine mises en oeuvre dans l'étape (a), alternative (i), par rapport au nombre total de moles d'acide(s) court(s) et d'acide dimère est égal à 1 ou éventuellement égal à une valeur, supérieure à la stoechiométrie, déterminée de manière à introduire dans le mélange réactionnel un excès d'hexaméthylènediamine permettant de compenser la perte de ce réactif qui peut intervenir lors de l'étape (b) pendant la décompression,
- 30 - le rapport  $r_3$  du nombre de moles d'hexaméthylènediamine libre mises en oeuvre dans l'étape (a), alternative (ii), par rapport au nombre de moles d'acide dimère possède les valeurs indiquées ci-avant pour le rapport  $r_2$ .
- 35 Un procédé conforme à la présente invention qui est préféré est celui consistant à enchaîner les étapes (a) et (b) telles que définies

ci-avant mais avec une présence d'eau dans le mélange réactionnel au départ de l'étape (a), la quantité d'eau présente au départ étant comme indiqué ci-avant au plus égale à 45 %.

Dans le présent mémoire, la pression dont on parle est toujours  
05 la pression absolue.

Par "eau présente au départ dans le mélange réactionnel", on entend définir l'eau qui est introduite au départ dans le mélange réactionnel de l'étape (a) à côté des réactifs, plus éventuellement l'eau de dissolution des réactifs engagés sous forme de solution. L'expression  
10 "réactifs" englobe ici le (ou les) diacide(s) court(s), l'hexaméthylènediamine et le catalyseur et, en absence d'indication contraire, il s'agit de corps à l'état sec.

On considère comme "eau résiduelle" : soit la quantité d'eau présente au départ de l'étape (a), lorsqu'on n'a pas distillé d'eau  
15 jusqu'à la fin de l'addition de l'acide dimère, soit, lorsque de l'eau a été distillée pendant l'addition de l'acide dimère, la différence : quantité d'eau présente au départ - quantité d'eau distillée jusqu'à la fin de l'addition de l'acide dimère.

Il est bien entendu que, si l'étape (a) est conduite sans  
20 présence d'eau au départ de cette étape, la période d'addition de l'acide dimère se déroulera sans opérer de distillation d'eau et la quantité d'eau résiduelle sera nulle et le rapport  $r_1$  dont on a parlé ci-avant sera égal à 1. De même ce rapport sera égal à 1 lorsque la quantité d'eau distillée jusqu'à la fin de l'addition de l'acide dimère correspond à la  
25 quantité d'eau présente au départ de l'étape (a).

Par "copolyamide de viscosité souhaitée", on entend définir un copolyamide ayant une viscosité à l'état fondu suffisamment élevée pour pouvoir être injecté ou extrudé de façon convenable. Plus précisément, on entend définir un copolyamide ayant une viscosité à l'état fondu (mesurée  
30 dans les conditions définies ci-après) au moins égale à 1 500 poises et de préférence comprise entre 3 000 et 60 000 poises.

A propos de la perte d'hexaméthylènediamine dont on a parlé ci-avant, elle peut intervenir par exemple lorsque l'appareillage utilisé ne comporte pas de colonne de distillation ; dans ces conditions, pour un  
35 appareillage donné et pour des charges données, on peut connaître à

l'aide de techniques simples la quantité d'hexaméthylènediamine entraînée lors de chaque opération et par conséquent l'excès de ce réactif à introduire dans le mélange réactionnel de départ pour conserver l'équivalence entre les groupements amino et les groupements carboxy qui réagissent. De manière générale, quand il y a perte d'hexaméthylènediamine, elle est très modérée et il s'agit là d'un des avantages du procédé selon la présente invention ; on a constaté que l'emploi de quantités de ce réactif conduisant pour les rapports  $r_2$  et  $r_3$  à des valeurs allant d'un nombre supérieur à 1 à 1,1 conviennent bien. La perte d'hexaméthylène diamine, exprimée en pourcentage en poids par rapport à la quantité totale de diamine engagée se situe généralement à des valeurs inférieures à 1 % et peut même atteindre des valeurs aussi basses que celles inférieures à 0,3 %.

Il est bien entendu que par "acide(s) court(s)", on veut désigner l'acide adipique pris seul ou en mélange avec au moins un autre diacide carboxylique à chaîne courte de nature cycloaliphatique saturée ou aromatique. Plus précisément, les diacides carboxyliques cycloaliphatiques et/ou aromatiques pouvant entrer dans le cadre de la présente invention sont des composés ayant au plus 12 atomes de carbone ; comme diacides de ce type qui conviennent bien, on citera : l'acide cyclohexanedicarboxylique-1,4, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique. La proportion d'acide adipique, dans le mélange de diacides courts qui peut être mis en oeuvre, représente habituellement au moins 70 % en mole.

Pendant l'étape d'homogénéisation mise en oeuvre dans le brevet français précité, on pense que les groupements amino et carboxy, qui ne subissent plus à ce moment là de réaction d'amidification, servent à faire des coupures des oligomères blocs d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine et/ou des oligomères d'acide dimère et d'hexaméthylènediamine et qu'il se forme en conséquence un prépolymère statistique homogène. Dans le procédé conforme à la présente invention, on pense que le prépolymère formé dans l'étape (a) est sous la forme d'une structure polyhexaméthylène amide préformée homogène dont l'homogénéité, de façon surprenante, n'est pas modifiée par l'ajout subséquent d'acide dimère dont les oligomères avec l'hexaméthylènediamine

sont pourtant incompatibles avec ceux du polyhexaméthylène amide préformé.

Les acides dimères employés sont obtenus par polymérisation de composés comprenant 80 à 100 % en poids d'acide(s) gras monomère(s) ayant de 16 à 20 atomes de carbone et 20 à 0 % en poids d'acide(s) gras monomère(s) ayant de 8 à 15 atomes de carbone et/ou de 21 à 24 atomes de carbone. Par acides gras monomères, on entend désigner des monoacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés.

Parmi les acides gras monomères saturés linéaires ou ramifiés, on peut citer : les acides caprylique, pélargonique, caprique, laurique, myristique, palmitique et isopalmitique, stéarique, archidique, behénique et lignocérique.

Parmi les acides gras monomères à insaturation(s) éthylénique(s) linéaires ou ramifiés on peut citer : les acides 3-octénoïque, 11-dodécénoïque, oléique, laurooléique, myristoléique, palmitoléique, gadoléique, cétoléique, linoléique, linoléinique, eicosatétraénoïque et chaulmoogrique. Certains acides à insaturation acétylénique peuvent aussi conduire à des acides polymères, mais ils n'existent pas de façon intéressante à l'état naturel et de ce fait leur intérêt économique est très faible.

Les acides gras polymères obtenus par polymérisation à la chaleur, en présence éventuellement de catalyseurs comme des peroxydes ou des acides de Lewis, peuvent être fractionnés par exemple par des techniques classiques de distillation sous vide ou d'extraction par des solvants. On peut aussi les hydrogéner pour réduire leur taux d'insaturation et ainsi réduire leur coloration.

Les acides dimères utilisés de préférence dans la présente invention sont des acides gras polymères fractionnés dans lesquels la fraction en acide difonctionnel est supérieure à 94 % en poids, la fraction en acide monofonctionnel est inférieure à 1 % en poids et plus préférentiellement encore égale ou inférieure à 0,5 % en poids, la fraction en acide de fonctionnalité supérieure à 2 est inférieure à 5 % en poids et plus préférentiellement encore égale ou inférieure à 3 % en poids.

Les acides dimères utilisés plus préférentiellement encore sont les espèces obtenues par fractionnement (conduisant aux fractions

indiquées ci-avant) d'acides gras polymères ayant subi en plus une hydrogénation.

Les acides dimères qui conviennent tout spécialement bien sont les espèces obtenues par fractionnement d'une composition hydrogénée  
 05 issue de la polymérisation catalytique d'acide(s) gras monomère(s) ayant 18 atomes de carbone. Dans ce contexte, en raison de leur facilité d'approvisionnement et de leur polymérisation relativement aisée, les acides oléique, linoléique et linoléique, pris seuls ou deux à deux ou de préférence sous forme de mélange ternaire, sont les produits de départ  
 10 tout particulièrement préférés pour la préparation des acides gras polymères.

Pour ce qui est de l'oxyacide minéral ou organique fort ( $\alpha$ ) qui est engagé comme catalyseur, on fait appel, comme il est indiqué ci-avant, à un mono- ou un polyacide oxygéné dont l'une au moins des  
 15 fonctions acides possède une constante d'ionisation  $pK_a$  dans l'eau à 25 °C égale ou inférieure à 4.

Comme acides forts qui conviennent on peut citer par exemple:  
 - parmi les oxyacides minéraux, les acides sulfureux, sulfurique, hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique ou pyrophosphorique ;  
 20 - parmi les oxyacides organiques ;

- les acides organosulfoniques de formule  $R_1-SO_3H$  (I) dans laquelle  $R_1$  représente : un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; un radical phényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; un radical  
 25 phénylalkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone dans le reste alkyle et dont le noyau benzénique peut éventuellement être substitué par 1 à 3 radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; ou un radical naphthyle éventuellement substitué par 1 à 4 radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone ;

30 - les acides organophosphoniques de forme  $R_2 - P(O)(OH)_2$  (II) dans laquelle  $R_2$  représente un radical alkyle, un radical phényle ou un radical phénylalkyle, chacun de ces radicaux ayant la définition donnée ci-avant pour  $R_1$  ;

- les acides organophosphiniques de formule  $R_3R_4 - P(O)(OH)$   
 35 (III) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent

chacun : un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; un radical phényle ou un radical phénylalkyle, chacun de ces deux derniers radicaux ayant la définition donnée ci-avant pour  $R_1$  ;

- les acides organophosphoneux de forme  $R_5H - P(O)(OH)$  (IV)

05 dans laquelle  $R_5$  représente : un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone (la ramification étant exclue pour un radical alkyle à 4 atomes de carbone) ; un radical phényle ou un radical phénylalkyle, chacun de ces deux derniers radicaux ayant la définition donnée ci-avant pour  $R_1$ .

10 On préfère utiliser comme acide fort (alpha), les acides dérivés du phosphore et plus particulièrement les acides hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique, pyrophosphorique, méthylphosphonique, phénylphosphonique, benzylphosphonique, diméthylphosphinique, diphénylphosphinique, méthylphénylphosphinique, dibenzylphosphinique,  
15 méthylphosphoneux, phénylphosphoneux ou benzylphosphoneux.

Pour ce qui est du sel d'acide (bêta), on fait appel généralement à des sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux dérivés des oxyacides minéraux ou organiques (alpha).

On préfère utiliser comme sel (bêta), ceux qui sont totalement  
20 solubles dans le mélange réactionnel. Parmi ces sels (bêta) préférés, conviennent bien les sels de sodium et de potassium issus des types particuliers d'oxyacides minéraux ou organiques (alpha) qui conviennent cités ci-avant. Les sels (bêta) qui conviennent tout particulièrement bien sont les sels de sodium et de potassium issus des acides préférés  
25 dérivés du phosphore cités nommément ci-avant.

Les proportions d'acide fort (alpha) ou de sel (bêta), exprimées en pourcentage en poids par rapport au copolyamide final, sont comprises généralement entre 0,01 et 1 % et de préférence entre 0,01 et 0,5 %. Les acides forts (alpha) ou leurs sels (bêta) et notamment les  
30 composés de ce type dérivés du phosphore présentent, outre un effet catalytique lors de la réaction de polycondensation, l'intérêt d'apporter une certaine protection du copolyamide final contre la dégradation par la lumière.

Si on veut assurer une bonne marche du procédé selon la  
35 présente invention, on aura soin de respecter notamment de façon la plus

parfaite possible les proportions respectives des différents constituants mis en oeuvre. Selon une modalité préférée de mise en oeuvre, on engage dans l'étape (a) le (ou les) diacide(s) court(s) sous forme de son (ou de leurs) sel(s) avec l'hexaméthylènediamine (alternative ii). Pour réaliser

05 d'une part la stoechiométrie dans la fabrication du (ou des) sel(s) d'acide(s) court(s) et d'hexaméthylènediamine et d'autre part la stoechiométrie ou le dépassement voulu de la stoechiométrie entre l'hexaméthylènediamine libre et l'acide dimère on peut opérer par pesée

10 précise des réactifs de titre parfaitement connu au moment de la mise en oeuvre. Il est possible de contrôler la stoechiométrie du (ou des) sel(s) d'acide(s) court(s) par mesure du pH de solutions échantillons obtenues par dilution du (ou des) sel(s) dans un solvant approprié. Il est possible encore de contrôler la stoechiométrie ou le dépassement voulu de

15 stoechiométrie dans la réaction d'amidification entre les groupes amino libres du prépolymère et l'acide dimère par réglage de la viscosité qui peut être évaluée avantageusement par mesure in-situ du couple résistant de l'agitation mécanique du milieu de polycondensation de l'étape (b).

Pour la conduite du procédé selon l'invention, on peut engager l'hexaméthylènediamine à l'état solide, à l'état fondu ou sous forme de

20 solution aqueuse. Le (ou les) sel(s) d'acide(s) court(s) et d'hexaméthylènediamine peut (ou peuvent) être engagé(s) également à l'état solide, à l'état fondu ou sous forme de solution aqueuse.

A propos de la conduite de l'étape (a) du procédé préféré selon l'invention [opéré en présence d'eau au départ de l'étape (a)], la

25 quantité d'eau présente au départ dans le mélange réactionnel est de préférence située dans l'intervalle allant de 5 à 45 % et, plus préférentiellement encore, allant de 9 à 40 % et on laisse préférentiellement réagir les réactifs à une température se situant dans l'intervalle allant de 205 à 230°C pendant une durée dépendant de la

30 température choisie allant par exemple de 20 minutes (lorsque la température choisie est de 230°C) à 2 heures (lorsque la température choisie est de 205°C) sous une pression autogène allant de 1,1 à 3 MPa.

A propos de la conduite de l'étape (b) qui suit l'étape (a) conduite de la manière préférée indiquée ci-avant, on opère

35 préférentiellement en enchaînant les étapes suivantes :

- on introduit progressivement, pendant une durée allant par exemple de 10 minutes à 2 heures, la totalité de l'acide dimère en respectant les points suivants :
- 05 . la température du mélange réactionnel est maintenue égale à la température de prépolymérisation,
  - . la pression est maintenue égale à la pression de prépolymérisation ou est élevée à une valeur qui est supérieure de 5 à 40 % à la pression de prépolymérisation,
  - 10 . on s'assure, éventuellement en éliminant de l'eau par distillation, que le rapport  $r_1$  défini ci-avant présente, à la fin de la période d'addition de l'acide dimère, une valeur se situant dans l'intervalle allant de 0,930 à 1,
- l'addition précitée d'acide dimère étant terminée, après
- 15 avoir éventuellement continué l'agitation du mélange réactionnel sous la pression précitée pendant une durée allant, par exemple, de 10 minutes à 1 heure en élevant éventuellement dans le même temps la température à une valeur supérieure à celle mise en oeuvre pendant la période d'addition de l'acide dimère et se situant dans l'intervalle allant d'une valeur
- 20 supérieure à 205 à 240°C, on réalise ensuite les opérations suivantes :
- . on abaisse progressivement, pendant une durée allant par exemple de 10 minutes à 2 heures, la pression de la valeur mise en oeuvre pendant la période d'addition de l'acide dimère jusqu'à la valeur de la pression atmosphérique,
  - 25 . on élève dans le même temps la température du mélange réactionnel à une valeur supérieure à la température qui est soit celle mise en oeuvre pendant la période d'addition de l'acide dimère, soit celle atteinte en fin de période éventuelle de surchauffage qui suit
  - 30 immédiatement la période d'addition de l'acide dimère, cette température une fois élevée se situant dans l'intervalle allant d'une valeur supérieure à 205°C à 280°C,
  - . on assure encore dans le même temps une distillation
  - 35 régulière d'eau,

05 . et on établit ensuite progressivement, pendant une durée allant par exemple de 5 minutes à 1 heure, une pression réduite égale ou inférieure à  $600.10^2$  Pa,  
 . puis on termine la polycondensation en continuant à agiter le milieu à la température précitée se situant dans l'intervalle allant d'une valeur supérieure à 205°C à 280°C, sous la pression réduite indiquée ci-avant, pendant une durée allant par exemple de 10 minutes à 1 heure tout en assurant encore une distillation simultanée d'eau.

10 On peut incorporer sans inconvénient dans le milieu de préparation des copolyamides obtenus conformément au présent procédé un ou plusieurs additifs tels que notamment : des stabilisants et des inhibiteurs de dégradation par oxydation, par l'ultraviolet, par la lumière ou par la chaleur ; des lubrifiants ; des matières colorantes ;  
15 des agents de nucléation ; des agents anti-mousses ; des charges minérales.

Il est bien entendu, dans le cas où le mélange réactionnel de l'étape (a) présenterait au départ une quantité d'eau supérieure à 45 %, que l'on peut réaliser dans un premier temps, avant de commencer l'étape  
20 (a), une opération de concentration du milieu réactionnel, par exemple par distillation d'eau à pression atmosphérique ou sous pression réduite et dans des conditions de températures basses ne permettant absolument pas le développement de réactions d'amidification, de façon à amener la quantité d'eau présente au départ de l'étape (a) à la valeur indiquée au  
25 plus égale à 45 %.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des copolyamides homogènes présentant à la fois une bonne résistance thermo-mécanique due à leurs points de fusion élevés et une souplesse améliorée. Etant parfaitement homogènes, ils ont des propriétés de transparence améliorées  
30 et peuvent être mis en oeuvre selon les techniques usuelles d'injection, extrusion ou filage pour donner des objets conformés : pièces, films ou fils de très grande régularité.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative comment la présente invention peut être mise en pratique.

Dans ces exemples un certain nombre de contrôles sont effectués. De même, diverses propriétés sont mesurées. On indique ci-après les modes opératoires et/ou les normes selon lesquelles ces contrôles et mesures sont effectués.

05 - ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE :

On caractérise les polymères par les caractéristiques de fusion telles que les endothermes de fusion  $E_f$  et les exothermes de cristallisation  $E_c$ .

10 Ces déterminations sont effectuées sur un échantillon soumis à des variations de température tant en montée qu'en descente de 10 °C/minute. On détermine ainsi une courbe par microcalorimétrie différentielle sur laquelle on peut repérer les points de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation au refroidissement ( $T_c$ ).

- VISCOSITE A L'ETAT FONDU :

15 Elle est mesurée à 260 °C sous un gradient de cisaillement variable (indiqué ci-après dans les exemples) à l'aide d'un rhéomètre DAVENPORT. Les résultats sont exprimés en poises.

- DETERMINATION DES GROUPEMENTS TERMINAUX SUR COPOLYAMIDE :

20 La méthode décrite ci-après permet de doser les deux types de groupements terminaux sur une seule prise d'essai et avec un seul titrage acidimétrique. Le polyamide est mis en solution à température ambiante sous agitation dans un mélange trifluoroéthanol/chloroforme. Après dissolution on ajoute une solution hydroalcoolique d'hydroxyde de tétrabutylammonium 0,05 N et l'on réalise enfin un titrage  
25 potentiométrique par une solution titrée d'acide chlorhydrique 0,05 N sous balayage d'azote. L'exploitation de la courbe potentiométrique présentant deux sauts de potentiel permet la détermination des deux types de groupements terminaux.

- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES EN TRACTION :

30 Elles sont déterminées à 25 °C sur des éprouvettes conditionnées à EHO selon la norme NF T 51 034 (vitesse de traction de 10 mm/min sur dynamomètre de type INSTRON). Conditionnement à EHO : les éprouvettes sont placées en dessiccateur sur silicagel et séchées 24 heures à température ambiante sous  $0,66$  à  $1,33.10^2$  Pa avant de  
35 réaliser les mesures.

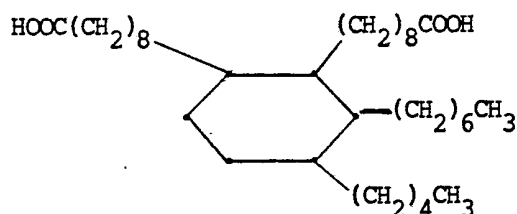
- MODULE EN TORSION :

Il est déterminé à plusieurs températures (-20 °C, 0 °C, +20 °C, +40 °C, +60 °C) au pendule automatique de torsion sous une fréquence de l'ordre de 1 Hertz selon la norme ISO R 537. Les éprouvettes  
05 sont conditionnées à EHO. Les résultats sont exprimés en MPa.

- DETERMINATION DE LA PERTE EN HEXAMETHYLENEDIAMINE :

On effectue un dosage à la fin de l'étape (b) sur une partie aliquote de l'ensemble du distillat aqueux recueilli. On réalise un titrage potentiométrique par une solution titrée d'acide chlorhydrique  
10 0,1 N. La perte en hexaméthylènediamine s'exprime en pourcentage en poids par rapport à la quantité totale de diamine engagée [diamine libre + éventuellement diamine entrant dans la constitution du (ou des) sel(s) d'acide(s) court(s)].

Dans les exemples qui suivent, s'agissant de l'acide dimère mis  
15 en oeuvre, on fait appel à un composé mis dans le commerce par la Société UNICHEMA CHEMIE sous la marque déposée PRIPOL 1 010 dans lequel la fraction en acide difonctionnel est supérieure à 95 % en poids. Cette fraction en acide difonctionnel consiste en un mélange d'isomères ayant 36 atomes de carbone dont l'espèce prépondérante est un composé saturé de  
20 formule :



25 La fraction en acide monofonctionnel (dont le taux pondéral sera précisé ultérieurement) est constituée essentiellement par de l'acide oléique ; quant à la fraction en acide de fonctionnalité supérieure à 2 (dont le taux pondéral sera précisé également ultérieurement), elle est constituée  
30 essentiellement par un mélange de trimères isomères ayant 54 atomes de carbone ; la masse moléculaire moyenne de cet acide dimère est de l'ordre de 571.

E X E M P L E SEXEMPLE 1

05 On opère dans un autoclave en acier inoxydable de 7,5 litres  
muni d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et d'un système  
permettant de travailler sous une pression supérieure ou inférieure à la  
pression atmosphérique. L'installation comprend également un dispositif  
permettant d'introduire dans l'autoclave, sous pression, un réactif  
10 liquide et un dispositif permettant d'éliminer de l'eau.

Etape (a) :

On introduit à température ambiante dans l'appareil les charges  
suivantes :

- sel à l'état solide et sec d'acide adipique et  
15 d'hexaméthylènediamine en proportions équimolaires : 2086,7 g  
(7,955 moles),
- eau permutée : 1048 g,
- hexaméthylènediamine en solution aqueuse à 32,5 % en poids :  
746,5 g, soit 242,6 g d'hexaméthylènediamine pure (2,088  
20 moles) et 503 g d'eau de dissolution,
- acide hypophosphoreux en solution aqueuse à 50 % en poids :  
6 g, soit 3 g d'eau de dissolution,
- antimousse silicone commercialisé par la Sté RHONE-POULENC  
SPECIALITES CHIMIQUES sous la marque déposée RHODORSIL  
25 Si 454 : 0,2 g.

Pour ces charges la quantité d'eau présente au départ dans le  
mélange réactionnel est égale à 1554,9 g et elle représente 40 % en poids  
de l'ensemble : eau présente au départ + réactifs.

L'agitation est mise en route et on effectue 5 purges à l'azote  
30 par mise sous pression de  $7.10^5$  Pa, puis décompression. La température  
de la masse agitée est élevée progressivement en 1 heure jusqu'à 210°C  
(pression autogène de 1,8 MPa) et on laisse réagir les réactifs dans ces  
conditions pendant 1 heure.

Etape (b) :

35 En maintenant les conditions de température et de pression

précitées, on introduit dans le milieu agité, par coulée régulière en 1  
heure 10 minutes, 1140 g (1,996 moles) de dimère d'acide gras  
commercialisé sous la marque déposée PRIPOL 1010 par la Société UNICHEMA  
CHEMIE ayant un taux de monomère de 0,03 % en poids et un taux de trimère  
05 de 3 % en poids ; pendant le temps d'addition de l'acide dimère, on  
assure une distillation régulière d'eau avec des conditions de débit  
permettant de recueillir 1320 g d'eau à la fin de l'addition de l'acide  
dimère.

A la fin de l'addition de l'acide dimère le poids d'eau  
10 résiduelle est de 234,9 g et le rapport  $r_1$  défini ci-avant dans le  
présent mémoire présente une valeur égale à 0,937.

La distillation d'eau est poursuivie un peu pendant 30 minutes  
pour atteindre sous une pression de 1,8 MPa une température de 230°C.

L'autoclave est ensuite décomprimé progressivement, pendant une  
15 durée de 90 minutes, jusqu'à la pression atmosphérique et la température  
est élevée progressivement dans le même temps jusqu'à 260°C tout en  
continuant à assurer une distillation régulière d'eau.

On établit ensuite progressivement en 30 minutes une pression de  
120.10<sup>2</sup> Pa tout en maintenant la masse à 260°C et on termine la  
20 polymérisation en continuant à agiter le milieu à 260°C sous 120.10<sup>2</sup> Pa  
pendant 20 minutes tout en assurant encore une distillation régulière  
d'eau.

La perte en hexaméthylènediamine mesurée en fin de l'étape (b)  
est de 0,29 %.

25 L'agitation est arrêtée, puis on établit dans l'autoclave une  
pression d'azote de 5.10<sup>5</sup> Pa et on soutire le polymère. Ce dernier  
extrudé de l'autoclave sous forme de jonc, est refroidi par passage dans  
un bain d'eau froide, puis il est granulé et séché.

Le polymère obtenu est parfaitement transparent et donc  
30 homogène. Il présente les caractéristiques suivantes mesurées sur les  
granulés secs :

- point de fusion (Tf) : 240°C,
- point de cristallisation au refroidissement (Tc) : 186°C,
- taux de groupes terminaux :

- COOH : 85,62 meq/kg
- NH<sub>2</sub> : 4,92 meq/kg
- viscosité à l'état fondu à 260°C sous un gradient de cisaillement :  
 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  : 11 000 poises.

05 - propriétés mécaniques en traction :

- résistance à la rupture : 64,3 MPa,
- allongement à la rupture : 260 %,
- module en traction : 760 MPa,

- propriétés thermomécaniques en torsion ; module de torsion à :

- 10
- -20° C : 690 MPa,
  - 0 °C : 660 MPa,
  - +20 °C : 580 MPa,
  - +40 °C : 320 MPa,
  - +60 °C : 150 MPa.

15

#### EXEMPLE COMPARATIF A

Dans cet exemple on montre (toutes les autres conditions opératoires de l'invention étant respectées) que, lorsque la quantité d'eau présente au départ dans le mélange réactionnel (exprimée en

20 pourcentage en poids par rapport à l'ensemble eau présente au départ + réactifs) est supérieure à 45 %, le polymère obtenu est opaque et hétérogène.

On opère dans un autoclave en acier inoxydable de 7,5 l équipé comme indiqué à l'exemple 1.

25 Etape (a) :

Charges :

- sel à l'état solide et sec d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine : 2086,7 g (7,955 moles),
- eau permutée : 1825,4 g,
- 30 - hexaméthylènediamine en solution aqueuse à 32,5 % en poids : 746,5 g, soit 242,6 g d'hexaméthylènediamine (2,088 moles) et 503,9 g d'eau de dissolution,
- acide hypophosphoreux en solution aqueuse à 50 % en poids : 6 g, soit 3 g d'eau de dissolution,
- 35 - antimousse silicone de l'exemple 1 : 0,2 g.

Pour ces charges, la quantité d'eau présente au départ dans le mélange réactionnel est égale à 2332,3 g et elle représente 50 % en poids de l'ensemble eau présente au départ + réactifs.

Le mode opératoire est identique à celui indiqué à l'exemple 1.

05 Etape (b) :

Charges :

- acide dimère : 1140 g (1,996 moles).

Le mode opératoire est identique à celui indiqué à l'exemple 1 avec seulement les variantes suivantes :

10 A la fin de l'addition de l'acide dimère, on recueille par distillation 2091 g d'eau ; le poids d'eau résiduelle est de 241,3 g et le rapport  $r_1$  présente là aussi une valeur de 0,935.

La pression réduite qui est établie est de  $400.10^2$  Pa.

15 Le polymère obtenu est opaque et donc hétérogène. Il présente les caractéristiques suivantes mesurées sur les granulés secs.

- point de fusion (Tf) : 248°C,

- point de cristallisation au refroidissement (Tc) : 188°C,

- taux de groupes terminaux :

. COOH : 32,7 meq/kg

20 . NH<sub>2</sub> : 25,5 meq/kg.

#### EXEMPLE COMPARATIF B

Dans cet exemple on monte (toutes les autres conditions opératoires de l'invention étant respectées) que, lorsque à la fin de la 25 période d'addition de l'acide dimère le rapport  $r_1$  présente une valeur inférieure à 0,915, le polymère obtenu est opaque et hétérogène.

On opère dans un autoclave en acier inoxydable de 7,5 litres équipé comme indiqué à l'exemple 1.

Etape (a) :

30 Charges :

- sel à l'état solide et sec d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine : 2086,7 g (7,955 moles),

- eau permutée : 1048 g,

35 - hexaméthylènediamine en solution aqueuse à 32,5 % en poids : 746,5 g, soit 242,6 g d'hexaméthylènediamine (2,088 moles) et

- 503,9 g d'eau de dissolution,  
 - acide hypophosphoreux en solution aqueuse à 50 % en poids :  
 6 g, soit 3 g d'eau de dissolution,  
 - antimousse silicone de l'exemple 1 : 0,2 g.

05 Pour ces charges, la quantité d'eau présente au départ dans le mélange réactionnel est égale à 1554,9 g et elle représente 40 % en poids de l'ensemble eau présente au départ + réactifs.

Le mode opératoire est identique à celui indiqué à l'exemple 1.

Etape (b) :

10 Charges :

- acide dimère : 1140 g (1,996 moles).

Le mode opératoire est identique à celui indiqué à l'exemple 1 avec seulement les variantes suivantes :

A la fin de l'addition de l'acide dimère, on recueille par  
 15 distillation 1170 g d'eau ; le poids d'eau résiduelle est de 384,9 g et le rapport  $r_1$  présente alors une valeur de 0,900.

La pression réduite qui est établie est de  $500.10^2$  Pa.

Le polymère obtenu est opaque et donc hétérogène. Il présente les caractéristiques suivantes mesurées sur les granulés secs.

- 20 - point de fusion (Tf) : 245°C,  
 - point de cristallisation au refroidissement (Tc) : 189°C,

#### EXEMPLE 2

25 On opère dans un autoclave en acier inoxydable de 7,5 l équipé comme indiqué à l'exemple 1.

Etape (a) :

Charges :

- 30 - sel à l'état solide et sec d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine : 1739 g (6,629 moles),  
 - eau permutée : 203,6 g,  
 - hexaméthylènediamine pure : 177,5 g (1,527 moles)  
 - acide hypophosphoreux en solution aqueuse à 50 % en poids :  
 2,5 g soit 1,25 g d'eau de dissolution,  
 - antimousse silicone de l'exemple 1 : 0,2 g.

35 Pour ces charges, la quantité d'eau présente au départ dans le

mélange réactionnel est égale à 204,85 g et elle représente 9,65 % en poids de l'ensemble eau présente au départ + réactifs.

L'agitation est mise en route et on effectue 5 purges à l'azote par mise sous pression de  $7.10^5$  Pa, puis décompression. La température de la masse agitée est élevée progressivement en 1 heure jusqu'à 210°C (pression autogène de 1,4 MPa) et on laisse réagir les réactifs dans ces conditions pendant 30 minutes.

Etape (b) :

En maintenant les conditions de température et de pression précitées, on introduit dans le milieu agité par coulée régulière en 40 minutes, 872 g (1,527 moles) de dimère d'acide gras commercialisé sous la marque déposée PRIPOL 1010 par la Société UNICHEMA CHEMIE ayant un taux de monomère de 0,03 % en poids et un taux de trimère de 3 % en poids ; pendant le temps d'addition de l'acide dimère, on n'opère pas une distillation d'eau et la pression autogène s'élève à 1,7 MPa.

A la fin de l'addition de l'acide dimère le poids d'eau résiduelle est de 204,85 g et le rapport  $r_1$  défini ci-avant dans le présent mémoire présente une valeur égale à 0,932.

L'autoclave est ensuite décomprimé progressivement, pendant une durée de 1 heure 40 minutes, jusqu'à la pression atmosphérique et la température est élevée progressivement dans le même temps jusqu'à 260°C tout en distillant simultanément de l'eau.

On établit ensuite progressivement en 30 minutes une pression de  $500.10^2$  Pa tout en maintenant la masse à 260°C et on termine la polycondensation en continuant à agiter le milieu à 260°C sous  $120.10^2$  Pa pendant 40 minutes tout en assurant encore une distillation régulière d'eau.

La perte en hexaméthylènediamine mesurée en fin de l'étape (b) est de 0,15 %.

L'agitation est arrêtée, puis on établit dans l'autoclave une pression d'azote de  $5.10^5$  Pa et on soutire le polymère. Ce dernier extrudé de l'autoclave sous forme de jonc, est refroidi par passage dans un bain d'eau froide, puis il est granulé et séché.

Le polymère obtenu est parfaitement transparent et donc homogène. Il présente les caractéristiques suivantes mesurées sur les

granulés secs :

- point de fusion (Tf) : 242°C,
- point de cristallisation au refroidissement (Tc) : 194°C,

05 - taux de groupes terminaux :

- COOH : 60,16 meq/kg
- NH<sub>2</sub> : 19,78 meq/kg

- viscosité à l'état fondu à 260°C sous un gradient de cisaillement :

$\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  : 26 000 poises.

10 - propriétés mécaniques en traction :

- résistance à la rupture : 72 MPa,
- allongement à la rupture : 350 %,
- module en traction : 630 MPa,

- propriétés thermomécaniques en torsion ; module de torsion à :

- 15
- -20° C : 720 MPa,
  - 0 °C : 700 MPa,
  - +20 °C : 580 MPa,
  - +40 °C : 320 MPa,
  - +60 °C : 160 MPa.

20

25

30

35

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de copolyamides homogènes, ayant à la fois un point de fusion élevé et une bonne souplesse, à partir
- 05 d'hexaméthylènediamine, de diacide(s) carboxylique(s) à chaîne courte et d'un dimère d'acide gras, la quantité d'acide(s) court(s) par rapport à la quantité totale des acides présents se situant dans l'intervalle allant de 50 à 99 % en mole, ledit procédé étant caractérisé par les points suivants :
- 10 - dans une première étape (a), on prépare un prépolymère à groupements terminaux aminés en faisant réagir, en présence ou non d'eau, au départ de cette étape, les composés consistant :
- (i) soit dans le mélange des constituants suivants : acide adipique, éventuellement au moins un autre diacide carboxylique à chaîne

15 courte de nature cycloaliphatique saturée ou aromatique, hexaméthylènediamine et un catalyseur consistant soit en un composé (alpha), soit en un composé (bêta), (alpha) désignant un oxyacide minéral ou un oxyacide organique autre qu'un acide carboxylique, dont l'une au moins des fonctions acides, quand il y en a plusieurs, possède une

20 constante d'ionisation pKa dans l'eau à 25 °C égale ou inférieure à 4, (bêta) désignant un sel alcalin ou alcalino-terreux de cet acide,  - (ii) soit dans le mélange des constituants suivants : sel(s) stoechiométrique(s) d'acide(s) court(s) précité(s) et

25 d'hexaméthylènediamine, hexaméthylènediamine libre et le catalyseur défini ci-avant,

cette première étape (a) étant conduite sans opérer de distillation d'eau dans un système clos du type autoclave dans les conditions suivantes :
    - . la quantité d'eau présente au départ dans le mélange réactionnel, quand il y en a, exprimée en pourcentage en

30 poids par rapport à la quantité totale eau présente au départ + réactifs, est au plus égale à 45 %,    - . on amène progressivement par chauffage le mélange de départ à une température se situant dans l'intervalle allant de 200 à 250°C et on laisse réagir les réactifs à cette température et

35 sous une pression autogène supérieure à la pression

atmosphérique pendant une durée suffisante pour permettre d'amener le mélange réactionnel à l'état d'équilibre chimique des réactions d'amidification correspondant au début de l'étape (b) suivante ;

- 05 - dans une seconde étape (b), on fait réagir le prépolymère obtenu avec le dimère d'acide gras, qui est ajouté progressivement dans le mélange réactionnel, en respectant les points suivants :
- . on opère à une température se situant dans l'intervalle allant de 200 à 280°C,
  - 10 . on opère sous une pression autogène qui, pendant la période d'addition de l'acide dimère, est égale à la pression de prépolymérisation (cas a) ou est supérieure à cette pression (cas b) ou décroît progressivement de la pression de prépolymérisation jusqu'à la pression atmosphérique (cas c)
  - 15 et qui, après l'addition de l'acide dimère, décroît progressivement jusqu'à une valeur pouvant être la pression atmosphérique (pour les cas a et b) ou une pression inférieure à cette dernière (pour les cas a, b et c) ou reste égale à la pression atmosphérique (pour le cas c),
  - 20 . on assure une distillation simultanée d'eau d'une part éventuellement pendant la période suivant l'addition de l'acide dimère et d'autre part pendant la période suivant l'addition de l'acide dimère,
  - 25 . on veille à ce que, à la fin de la période d'addition de l'acide dimère, au besoin en éliminant par distillation de l'eau pendant la période d'addition de l'acide dimère, le rapport  $r_1$  ci-après défini :

30 
$$\frac{\text{poids réactifs de l'étape (a) + poids acide dimère}}{\text{poids réactifs de l'étape (a) + poids acide dimère}}$$

$$+ \text{ poids d'eau résiduelle}$$

- 35 présente une valeur se situant dans l'intervalle allant de 0,915 à 1,

. et on fait réagir l'acide dimère, une fois ce dernier complètement engagé, pendant une durée suffisante pour obtenir un copolyamide de viscosité souhaitée,

- les proportions des divers constituants sont telles que :

- 05            - la quantité d'acide(s) court(s) par rapport à l'ensemble  
acide(s) court(s) + acide dimère va de 50 à 99 % en mole,  
             - le rapport  $r_2$  du nombre de moles d'hexaméthylènediamine  
mises en oeuvre dans l'étape (a), alternative (i), par rapport au nombre  
total de moles d'acide(s) court(s) et d'acide dimère est égal à 1 ou  
10 éventuellement égal à une valeur, supérieure à la stoechiométrie,  
déterminée de manière à introduire dans le mélange réactionnel un excès  
d'hexaméthylènediamine permettant de compenser la perte de ce réactif qui  
peut intervenir lors de l'étape (b) pendant la décompression,  
             - le rapport  $r_3$  du nombre de moles d'hexaméthylènediamine  
15 libre mises en oeuvre dans l'étape (a), alternative (ii), par rapport au  
nombre de moles d'acide dimère possède les valeurs indiquées ci-avant  
pour le rapport  $r_2$ .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il  
consiste à enchaîner les étapes (a) et (b) mais avec une présence d'eau  
20 dans le mélange réactionnel au départ de l'étape (a), la quantité d'eau  
présente au départ étant au plus égale à 45 %.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2  
caractérisé en ce que les acides courts employés consistent dans l'acide  
adipique pris seul ou en mélange avec au moins un autre diacide  
25 carboxylique pris dans le groupe formé par l'acide  
cyclohexanedicarboxylique-1,4, l'acide isophtalique, l'acide  
téréphtalique, la proportion d'acide adipique dans le mélange  
représentant au 70 % en mole.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
30 caractérisé en ce que les acides dimères employés sont obtenus par  
polymérisation et fractionnement de composés comprenant 80 à 100 % en  
poids d'acide(s) gras monomère(s) ayant de 16 à 20 atomes de carbone et  
20 à 0 % en poids d'acide(s) gras monomère(s) ayant de 8 à 15 atomes de  
carbone et/ou de 21 à 24 atomes de carbone, lesdits acides dimères  
35 comprenant une fraction en acide difonctionnel qui est supérieure à 94 %

en poids, une fraction en acide monofonctionnel qui est inférieure à 1 % en poids et une fraction en acide de fonctionnalité supérieure à 2 qui est inférieure à 5 % en poids.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les  
05 acides dimères auxquels on fait appel consistent dans les espèces  
obtenues par fractionnement d'une composition hydrogénée issue de la  
polymérisation catalytique d'acide(s) gras monomère(s) ayant 18 atomes de  
carbone.

6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
10 caractérisé en ce que le catalyseur (alpha) auquel on fait appel consiste  
dans les espèces suivantes :

- parmi les oxyacides minéraux, les acides sulfureux, sulfurique,  
hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique ou pyrophosphorique ;  
- parmi les oxyacides organiques :

15 - les acides organosulfoniques de formule  $R_1-SO_3H$  (I) dans  
laquelle  $R_1$  représente : un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de  
1 à 6 atomes de carbone ; un radical phényle éventuellement substitué par  
1 à 3 radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; un radical  
phénylalkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone dans le reste alkyle  
20 et dont le noyau benzénique peut éventuellement être substitué par 1 à 3  
radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; ou un radical  
naphtyle éventuellement substitué par 1 à 4 radicaux alkyles ayant de 1 à  
3 atomes de carbone ;

- les acides organophosphoniques de formule  $R_2 - P(O)(OH)_2$   
25 (II) dans laquelle  $R_2$  représente un radical alkyle, un radical phényle  
ou un radical phénylalkyle, chacun de ces radicaux ayant la définition  
donnée ci-avant pour  $R_1$  ;

- les acides organophosphiniques de formule  $R_3R_4 - P(O)(OH)$   
(III) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent  
30 chacun : un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; un  
radical phényle ou un radical phénylalkyle, chacun de ces deux derniers  
radicaux ayant la définition donnée ci-avant pour  $R_1$  ;

- les acides organophosphoneux de formule  $R_5H - P(O)(OH)$  (IV)  
dans laquelle  $R_5$  représente : un radical alkyle linéaire ou ramifié  
35 ayant de 1 à 4 atomes de carbone (la ramification étant exclue pour un

radical alkyle à 4 atomes de carbone) ; un radical phényle ou un radical phénylalkyle, chacun de ces deux derniers radicaux ayant la définition donnée ci-avant pour  $R_1$ .

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les  
05 acides (alpha) auxquels on fait appel consistent dans les acides dérivés  
du phosphore appartenant au groupe des acides hypophosphoreux,  
phosphoreux, orthophosphorique, pyrophosphorique, méthylphosphonique,  
phénylphosphonique, benzylphosphonique, diméthylphosphinique,  
diphénylphosphinique, méthylphénylphosphinique, dibenzylphosphinique,  
10 méthylphosphoneux, phénylphosphoneux ou benzylphosphoneux.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
caractérisé en ce que le catalyseur (béta) auquel on fait appel consiste  
dans les sels de sodium et de potassium issus des acides cités ci-avant  
dans la revendication 6 et, de préférence, dans les sels de sodium et de  
15 potassium issus des acides dérivés du phosphore cités ci-avant dans la  
revendication 7.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8,  
caractérisé en ce que les proportions d'acide fort (alpha) ou de sel  
(béta), exprimées en pourcentage en poids par rapport au copolyamide  
20 final, sont comprises généralement entre 0,01 et 1 % et de préférence  
entre 0,01 et 0,5 %.

25

30

35