

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 459 274

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12640

(54) Adhésif fusible résistant aux carburants.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 J 3/16.

(22) Date de dépôt 6 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 15 juin 1979, n° P 29 24 323.0.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : CHEMISCHE WERKE HUELS AG, résidant en RFA.

(72) Invention de : Rainer Feldmann.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Serge Gouvernal, conseil en brevets d'invention,
18, rue Marbeuf, 75008 Paris.

La présente invention est relative à l'application de copolyamides binaires comme adhésifs fusibles pour objets entrant en contact avec des carburants de moteurs à combustion interne.

En particulier, il s'agit d'obtenir une résistance particulièrement bonne également aux alcools inférieurs, en particulier à l'éthanol, au méthanol ou à l'isopropanol, qui prennent de plus en plus d'importance comme additifs pour carburants ou comme carburant unique.

Les adhésifs fusibles antérieurement connus, par exemple à base de copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), de copolyester ou encore de copolyamide en général ne conviennent pas au collage de pièces entrant en contact avec les carburants, étant donné leur faible résistance.

Par le DE-OS 2 444 560, il est connu d'utiliser des adhésifs fusibles résistant aux carburants, à base de copolyamides binaires tirées du caprolactame et du laurolactame en un rapport de poids compris entre 60 : 40 et 30 : 70, en particulier de 50 : 50. Toutefois, les copolyamides ne conviennent à la réalisation de collages résistant aux carburants que si, avant l'utilisation, on les extrait par un alcool ou un halogénohydrocarbure.

L'extraction de l'adhésif fusible au stade du granulé est une opération très coûteuse, d'une part à cause du surcroît de travail, d'autre part à cause du coût de l'agent d'extraction et de sa redistillation, mais surtout à cause de la grande perte de matière qui peut atteindre 50 % en poids dans le cas de l'éthanol et des copolyamides décrites par le DE-OS 2 444 560 déjà citées. Les granulés gonflent fortement lors de l'extraction, il se produit une rupture par gonflement et finalement une désagrégation des granulés en grenaille fine. Naturellement, une telle grenaille irrégulière contenant beaucoup de poussière fine ne peut pas être transportée sans problèmes dans les doseurs à vis servant à appliquer l'adhésif fusible.

La grande solubilité et la forte rupture par gonflement des adhésifs fusibles binaires connus tirés du laurolactame et du caprolactame permettent de voir que l'étape d'extraction est nécessaire, car autrement le collage se dissocie au contact des fractions de solvants polaires contenues dans les carburants,

par suite de la perte de matière et de la rupture par gonflement.

Ainsi, l'invention a pour but de fournir des adhésifs fusibles résistant aux carburants qui, sans subir une opération d'extraction avec les conséquences ci-dessus qui sont défavorables

5 à la transformation, remplissent pleinement les conditions exigées. Selon l'invention, le problème est résolu par le fait que les copolyamides binaires contiennent comme constituants fondamentaux de 50 à 90 % en poids de lactames ou d'acides ω -aminocarboxyliques contenant au moins 10 groupes méthylène
10 et de 50 à 10 % en poids d'acides dicarboxyliques aliphatiques et de diamines aliphatiques ou cyclo-aliphatiques en quantités équimolaires, le total des groupes méthyle, méthylène et/ou méthyne dans ces acides et amines étant d'au moins 13, et par le fait que les fractions extractibles de la copolyamide,
15 mesurées dans l'éthanol bouillant au bout de 9 heures, sont de 5 % en poids au maximum. Avantageusement, le rapport de poids entre les lactames ou acides ω -aminocarboxyliques et les acides dicarboxyliques et diamines en quantités équimolaires est de (70 à 90) : (30 à 10). Des acides ω -aminocarboxyliques ou lactames
20 correspondants contenant au moins 10 groupes méthylène sont donc l'acide 11-amino-undécanoïque (AUS ; 10 groupes méthylène) et le laurolactame (LL ; 11 groupes méthylène), ce dernier étant préférentiel.

Comme acides dicarboxyliques aliphatiques, on citera
25 à titre d'exemple les acides adipiques (AS), sébacique (SS), azélaïque (AZS), décane-dicarboxylique (DDS), triméthyladipique, succinique, tétraméthylpimélique, hexahydrotéréphthalique (HHTS) et les acides gras dimères, par exemple ceux qui sont préparés selon le brevet US 3 357 681.

30 Comme diamines aliphatiques avantageuses, on citera par exemple : l'hexaméthylène-diamine (HMD), la triméthyl-hexaméthylène-diamine (TMD), la 5-méthyl-nonaméthylène-diamine, la décaméthylène-diamine (DEMD), la dodécaméthylène-diamine (DMD), la 2,4-diméthyl-octaméthylène-diamine.

35 Comme diamines cyclo-aliphatiques, on citera l'isophoronediamine (IPD : 3-aminométhyl-3, 5, 5 triméthylcyclohexylamine), le bis-(p-aminocyclohexyl)-méthane, le 1,4-bis-(aminométhyl)-cyclohexane, le bis-(3, 3'-diméthyl-4, 4'-diaminocyclohexyl)-méthane.

En général, il faut que le total des atomes de carbone non fonctionnels provenant des lactames ou acides ω -amino-carboxyliques et des atomes de carbone non fonctionnels des acides dicarboxyliques et diamines soit d'au moins 23. Autrement dit,

- 5 on choisit avantageusement des systèmes tels que le nombre des atomes de carbone entre les groupes carboxamide soit aussi grand que possible. Le tableau suivant indique une série de copolyamides binaires correspondant aux nombres d'atomes de carbone indiqués.

TABLEAU 1

Nombre d'atomes de carbone *)	Acide di-carboxylique	Nombre d'atomes de carbone *)	Diamine	Nombre d'atomes de carbone *)	Somme des Nombres d'atomes de carbones *)
11	acide décane dicarboxylique	10	hexaméthylène diamine	6	27
11	acide décane dicarboxylique	10	isophorone diamine	10	31
11	acide décane dicarboxylique	10	dodécaméthylenediamine	12	33
11	acide adipique	4	triméthyl-hexaméthylène diamine	9	24
11	acide adipique	4	isophorone diamine	10	25
10	acide décanoate dicarboxylique	10	hexaméthylène diamine	6	26

* des groupes non fonctionnels méthyle, méthylène et méthyne

Outre la longueur de chaîne mentionnée des constituants fondamentaux de la copolyamide, il est nécessaire que la fraction extractible de la copolyamide soit au maximum de 5 % en poids, en particulier de 0,5 à 4,5 % en poids (mesurée au bout d'un 5 temps d'extraction de 9 heures dans l'éthanol bouillant). La détermination s'effectue sur le granulé de 2 mm dans un extracteur Soxhlett à chaud.

Le tableau 2 ci-après montre que c'est seulement en respectant toutes les conditions que l'on obtient des copolyamides 10 utilisables, en particulier que non seulement le choix des constituants est critique, mais leur rapport de mélange également. Ainsi par exemple, les recettes des lignes 8, 14 et 20 (marquées "VB") ne rentrent pas dans l'invention étant donné la trop grande fraction extractible.

2459274

TABLEAU 2

	Rapport de mélange (% en poids) des cons- tituants de la copo- liamide	Point de fusion, °C	Fractions extractibles dans l'éthanol bouil- lant, % en poids
	Nombre d'atomes de carbone *)		
VB	<u>LL-DDS/HMD</u> 50 : 50 65 : 35 70 : 30 75 : 25 85 : 15	11 + (10 + 6) 159 148 152-154 156 164	15 ~ 5 4,5 3 2
VB	<u>LL-DDS/IPD</u> 70 : 30 75 : 25 80 : 20 85 : 15 90 : 10	11 + (10 + 9) 149-150 155-156 159 164 170	12 3,5 2,5 2 1,5
VB	<u>LL-DDS/DMD</u> 30 : 70 50 : 50 70 : 30 75 : 25 80 : 20	11 + (10+12) 165-168 161-166 167 169 171	6 1,7 2 1,5 1,0
	<u>LL-AS/TMD</u> 75 : 25 80 : 20 85 : 15 90 : 10	11 + (4 + 9) 148 155 160 165	4,5 3,3 2,5 1,5
	<u>LL-AS/IPD</u> 75 : 25 80 : 20 85 : 15 90 : 10	11 + (4 + 9) 150 156 160 166	5 5 3 1,8
	<u>AUS-DDS/HMD</u> 70 : 30 80 : 20	10 + (10 + 6) 155 165	5 4

* des groupes méthyle, méthylène ou méthyne

VB = exemples comparatifs

Des copolyamides particulièrement appropriées sont celles qui sont tirées de LL-DDS/HMD en un rapport de poids compris entre 65 : 35 et 70 : 30 et de LL-DDS/IPD en un rapport de poids compris entre 75 : 25 et 80 : 20.

5 On obtient les copolyamides de façon connue par polycondensation hydrolytique à des températures de 260 à 280°C et à des pressions de 18 à 20 bars, en détendant la vapeur d'eau et en granulant la masse fondue convertie en cordons.

Le poids moléculaire, exprimé par la viscosité relative
 10 en solution η_{rel} (mesurée en solution à 0,5 % dans le m-crésol à 25°C) est habituellement de 1,40 à 1,70, avantageusement de 1,40 à 1,65. Avantageusement, pour régler le poids moléculaire, on utilise l'acide dicarboxylique en excès de 0,5 à 2,5 moles %, relativement au nombre total de moles des constituants. Les poids
 15 de fusion indiqués pour les copolyamides, c'est-à-dire la température au dessus de laquelle l'adhésif peut être utilisé à l'état fondu, ne doit pas de préférence être inférieure à 140°C. Dans les conditions usuelles de collage utilisant des appareils chauffés électriquement, on prévoit un point de fusion ne
 20 dépassant pas 170°C.

Les copolyamides binaires de l'invention conviennent, par exemple, au collage de filtres à carburant, de phares et d'autres parties de véhicules automobiles ou d'appareils qui entrent en contact avec des solvants polaires ou des carburants
 25 qui en contiennent.

On a déterminé la résistance du collage obtenu avec les adhésifs fusibles, sur des éléments d'assemblage à simple section à recouvrement selon la norme DIN 53 283, formés d'un alliage Al-Cu-Mg 2 pl F 43, après séjour dans un liquide d'essai comprenant, 30 en volume, 50 % de benzène, 25 % d'iso-octane, 15 % d'essence et 10 % d'éthanol, au bout de 48 heures à 60°C.

Le tableau 3 ci-après indique la résistance des collages dans les exemples et les exemples comparatifs.

TABLEAU 3

2459274

	Copolyamide	η_{rel}	Résistance du collage	Teneur en extract	
			Température ambiante, K	kp/cm ²	
Exemple					
1	Laurolactame//acide dodécane- dioïque/hexaméthylène diamine: 70 : 30 en poids, nombre d'atomes de C : 11 + (10 + 6)	1,65	300	150	4,5
2	Laurolactame//acide dodécane- dioïque/isophorone diamine, 80 : 20 en poids, nombre d'atomes de C 11 + (10 + 10)	1,64	320	155	2,5
3	Laurolactame//acide dodécane- dioïque/dodécaméthylène- diamine, 50 : 50 en poids, nombre d'atomes de C 11 + (10 + 12)	1,62	300	145	1,7
4	Laurolactame//acide adipique/ isophorone diamine, 80 : 20 en poids, nombre d'atomes de C 11 + (4 + 10)	1,54	300	140	5
(Exemple compara- ratif					
1	caprolactame/laurolactame, 50 : 50 en poids, nombre d'atomes de carbone 5 + 11	1,50	206	détério- ration	50
2	Comme l'exemple comparatif 1, extrait dans le chlorure de méthylène	1,50	310	135	26
3	laurolactame//acide adipique/ hexaméthylène-diamine, 70 : 30 en poids, nombre d'atomes de C 11 + (4 + 6)	1,70	300	décollé	11
4	caprolactame//acide adipique hexaméthylène-diamine, 50 : 50 en poids, nombre d'atomes de C 5 + (4 + 6)	1,59	300	décollé	70

1. Adhésifs fusibles formés de copolyamides pour objets entrant en contact avec des carburants de moteurs à combustion interne, caractérisés par le fait que les copolyamides binaires contiennent comme constituants fondamentaux de 50 à 90 % 5 en poids de lactames ou d'acides ω -aminocarboxyliques contenant au moins 10 groupes méthylène et de 50 à 10 % en poids d'acides dicarboxyliques aliphatiques et de diamines aliphatiques ou cyclo-aliphatiques en quantités équimolaires, le total des groupes méthyle, méthylène et/ou méthyne dans ces acides et amines étant 10 d'au moins 13, et par le fait que les fractions extractibles de la copolyamide, mesurées dans l'éthanol bouillant au bout de 9 heures, sont de 5 % en poids au maximum.

2. Adhésifs selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la teneur en lactames ou acides ω -aminocarboxyliques 15 est de 70 à 90 % en poids et la teneur en acides dicarboxyliques et diamines de 30 à 10 % en poids.