

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20 décembre 1985.

30 Priorité : CH, 21 décembre 1984, n° 6112/84-8.

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 27 juin 1986.

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

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

72 Inventeur(s) : Tani Yoshimitsu et Schmid Eduard.

73 Titulaire(s) :

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

54 Mélanges de polyamide, de polyuréthane thermoplastique ainsi que de polyoléfines activées.

57 L'invention concerne des masses transformables par voie thermoplastique constituées de 10 à 90 % en poids de polyamide, 10 à 90 % en poids de polyuréthane thermoplastique et de 5 à 50 % en poids de polyoléfine activée. Dans le cas d'une préparation par extrusion, par exemple dans un malaxeur à deux arbres, on obtient des mélanges macroscopiquement homogènes se prêtant bien à la granulation. Ceux-ci présentent une bonne aptitude à la transformation dans des procédés d'extrusion et de moulage par injection. Les mélanges de l'invention possèdent des propriétés élastomères que l'on peut faire varier dans un domaine étendu. Ils permettent en outre de réaliser des combinaisons nouvelles de propriétés. En effet, l'augmentation de la rigidité au froid est faible, et les mélanges sont résistants au pliage et à l'hydrolyse. En outre, dans des essais de flexion alternée, il n'est apparu aucun signe de fatigue. En outre, ils se prêtent au collage, par exemple avec du cuir synthétique, dans le cas de l'utilisation de colles au polyuréthane. Ces mélanges peuvent être modifiés conformément à l'état de la technique, c'est-à-dire qu'ils peuvent comporter des agents ignifuges pour les rendre résistants aux flammes, des charges, et être renforcés par des minéraux ou du verre. On peut en outre utiliser simultanément les adjuvants

de transformation connus, tels que des stabilisateurs, des colorants, des pigments, des plastifiants, selon les besoins.

MELANGES DE POLYAMIDE, DE POLYURETHANE THERMOPLASTIQUE
AINSI QUE DE POLYOLEFINES ACTIVEES

Les polyamides se prêtent remarquablement à la transformation thermoplastique. On connaît aujourd'hui de nombreux domaines d'application des polyamides qui concernent principalement des éléments de construction plutôt rigides et de forme stable. La plupart des polyamides aliphatiques présentent l'inconvénient d'une variation de dimension et d'une diminution de rigidité lors de leur utilisation du fait de la fixation de l'humidité. Leur résistance à l'usure est certes relativement bonne, mais souvent ne satisfait pas les exigences de la pratique. Récemment des polyamides souples ont été décrits. Dans ce cas, la souplesse est obtenue par addition d'un plastifiant monomère mais également par constitution de structures polymères segmentées consistant à insérer des séquences élastomères entre des séquences polyamides normales. Celles-là sont généralement constituées de poly(oxyde de tétraméthylène) d'une masse moléculaire de 600-3000.

En ce qui concerne les polyamides contenant des plastifiants monomères, ceux-ci peuvent être dissous par contact avec de l'eau ou d'autres liquides organiques. L'utilisation de polyamides segmentés est coûteuse ; ils présentent par contre une très bonne transformabilité. Ils présentent des inconvénients en ce qui concerne le comportement à l'usure, la mémoire élastique et, d'une manière générale, la stabilité à l'hydrolyse.

Les polyuréthanes thermoplastiques couvrent un spectre étendu de propriétés. Leurs duretés peuvent couvrir un large domaine, allant d'une dureté Shore A d'environ 80 à une dureté Shore D d'environ 75. Leur résistance à l'usure et leur mémoire élastique, en particulier après étuvage, sont remarquables. Leur souplesse à basse température et leur ténacité peuvent être influencées dans certaines limites par le choix de la technique et de la proportion de segment élastomère. Il existe en effet trois constituants princi-

paux des segments plastifiants :

1. Polyéther d'oxyde de tétraméthylène,
2. Poly- ω -caprolactone,
3. Polyester de l'acide adipique avec de l'éthylène-
5 glycol ou un mélange éthylèneglycol/butanediol ou hexanediol
comme constituants diol.

Les segments durcisseurs sont principalement à base de diisocyanates aromatiques et en particulier des types diisocyanates de diphenylméthane (DIM) ou à base du diiso-
10 cyanate d'isophorone (DIIP) ou du diisocyanate de toluène (DIT), ceux-ci étant souvent amenés à réagir avec du butanediol. L'inconvénient principal des polyuréthanes thermoplastiques est leur mauvaise transformabilité dans le cas du moulage par injection, mais en particulier dans le cas
15 de l'extrusion.

La classe des polyamides est par exemple décrite dans le Manuel des matières plastiques, Volume VI (1966) (Kunststoffhandbuch), la classe des polyuréthanes est décrite dans le Manuel des matières plastiques, volume 7
20 (1983) (Kunststoffhandbuch), ces deux ouvrages étant parus chez Carl Hanser Verlag, Munich.

On n'a pas manqué d'essayer de combiner les propriétés et la bonne transformabilité des polyamides (PA) aux propriétés des polyuréthanes thermoplastiques (PURT).

25 Dans Org. Coat. Plast. Chem., 40 (1979), des mélanges de PURT avec un grand nombre de thermoplastiques sont décrits aux pages 664-668. On a découvert une importante incompatibilité avec le polyamide 6 pur, et une incompatibilité partielle avec le polyamide 12.

30 Les mélanges thermoplastiques de PA-PURT décrits dans la littérature des brevets, se caractérisent par le fait que l'on utilise un copolyamide particulier de faible température de ramollissement et contenant en général un acide gras de tallöl dimérisé ayant 36 atomes de carbone.

35 On citera par exemple les BE-109 342, US-PS 4 384 083,

DE-OS 2 431 984, ces produits étant principalement utilisables comme colles fusibles.

5 Du fait de sa compatibilité insuffisante, la proportion de PURT est souvent fortement réduite, comme cela est par exemple décrit dans US-PS 4 369 285 et USSR-PS 352 915. Dans les FR-2 207 955, JA-7 278 673 et JA-7 434 947, on décrit l'addition d'un plastifiant monomère qui, mise à part la diminution de la rigidité du produit final, améliore la plasticité, l'aptitude au mélange et la compa-

10 tibilité.

En choisissant des copolyamides souples et à faible point de fusion, on réduit cependant la rigidité, la solidité et la stabilité dimensionnelle à chaud. La possibilité d'ajouter ne serait-ce qu'une faible quantité de PURT

15 diminue la possibilité d'obtenir l'ajustement recherché des combinaisons de propriétés. Le plastifiant monomère peut exsuder lors de la transformation ou de l'utilisation, ce qui conduit à des effets secondaires indésirables.

On recherche par conséquent des mélanges de polyamide

20 et de polyuréthane thermoplastique présentant un domaine de miscibilité mélange large grande que possible entre le polyamide et le polyuréthane, présentant une bonne transformabilité et permettant de nouvelles combinaisons de propriétés.

25 Il est apparu qu'une masse transformable par voie thermoplastique constituée de :

- a) 5 à 90 % en poids d'un polyamide thermoplastique
- b) 5 à 90 % en poids d'un polyuréthane thermoplastique
- c) 5 à 50 % en poids d'une polyoléfine thermoplastique

30 activée

présente une bonne aptitude à la transformation par voie thermoplastique et conduit à des produits présentant de nouvelles combinaisons de propriétés. Lorsque le rapport a:b est de 0,2-5, ces masses présentent une trans-

35 formabilité particulièrement satisfaisante, lorsqu'au moins

10 % en poids de constituant c) sont présents.

Comme polyamides, on peut utiliser ici tous les polyamides linéaires transformables par voie thermoplastique, qui possèdent un domaine de ramollissement inférieur à environ 235°C. On citera en particulier des polyamides aliphatiques linéaires tels que le polyamide 6, le polyamide 6.9, le polyamide 6.10, le polyamide 6.12, le polyamide 11 ainsi que le polyamide 12.

Les masses polyamides peuvent être également des copolyamides constitués de monomères essentiellement aliphatiques ou des alliages de deux polyamides. Si l'on utilise à cet effet le polyamide 66, il peut se produire, dans le cas de véritables alliages, un abaissement du point de fusion, de sorte que la température de ramollissement s'abaisse à 235°C et au-dessous, ou, lorsque le polyamide 66 n'est pas le constituant principal, celui-ci peut être présent sous forme d'une phase en dispersion, par exemple dans la matrice de l'autre polyamide (un polyamide 6), de sorte que la masse devient malgré tout transformable à 235°C et moins. Il en est de même pour des mélanges d'autres polyamides, par exemple amorphes.

Comme polyuréthanes thermoplastiques, on peut envisager tous les types qui, du fait de leur stabilité thermique, se prêtent à une transformation avec des polyamides. On obtient dans ce cas, en utilisant des "polyéthers polyuréthanes" des masses ayant une transformabilité particulièrement satisfaisante. Cependant, les polyuréthanes contenant de la polycaprolactone comme élément plastifiant fournissent également des produits ayant une bonne transformabilité. Il est cependant particulièrement intéressant de noter qu'à partir des produits du type adipates qui sont sensibles à l'hydrolyse et difficilement transformables, on obtient également, par mélange conformément au procédé mentionné ci-dessus, des masses ayant une bonne transformabilité avec de nouvelles combinaisons de

propriétés.

Les copolyoléfines dites "activées" sont des copolymérisats d'éthylène avec au moins une α -oléfine contenant 3 atomes de carbone et plus, le copolymère étant greffé par un acide carboxylique organique ou un dérivé d'un acide carboxylique, possédant un ou plusieurs groupes -COOH- ou dérivés de ceux-ci. Le greffage doit s'effectuer de telle manière qu'environ 0,05 - 2 % en poids d'acide ou de son dérivé soient greffés. On utilise le plus souvent de l'anhydride maléique ou de l'acide fumarique pour le greffage. Comme copolyoléfines, on utilise des copolymérisats d'éthylène avec du propylène, du butène, de l'hexène et de l'octène. On peut utiliser des copolyoléfines ayant une proportion prépondérante d'éthylène, mais il peut également se produire que la partie prépondérante de la copolyoléfine soit par exemple le propène et l'octène. Outre une α -oléfine, les copolyoléfines peuvent en outre contenir une quantité appropriée au greffage ultérieur d'un diène non conjugué comme par exemple une petite quantité de 1.4-hexadiène ou de diéthylidène-norbornène.

La technique du greffage de ces copolyoléfines correspond à l'état actuel de la technique, et a été décrite dans de nombreux ouvrages. C'est ainsi que les brevets DE-OS 2 722 720 et le brevet JA-7 801 291 concernent le greffage par utilisation de peroxyde organique et le brevet US-PS 4 026 967 ainsi que le BE-0 109 342 décrivent le greffage sans peroxyde, ce qui exige des températures plus élevées ainsi que des copolyoléfines préparées en utilisant conjointement des dioléfines à doubles liaisons non conjuguées.

Les propriétés des copolyoléfines activées peuvent par conséquent varier dans un large domaine, leur taux de cristallinité pouvant par exemple s'élever à 1-35 % et leur indice de viscosité au fondu (MFI) (selon la norme ASTM D 1238), à 0,1-50 g/10 minutes.

Il est clair que d'autres modifications peuvent être apportées conformément à l'état de la technique aux masses transformables par voie thermoplastique de l'invention, en ce sens qu'elles peuvent par exemple contenir selon les
5 besoins, d'autres additifs tels que des charges, comme par exemple du verre et/ou un minéral, un plastifiant, d'autres thermoplastiques en plus faible quantité, un adjuvant de transformation tel que des lubrifiants internes et externes, des agents de démoulage, des stabilisateurs (contre la
10 chaleur, la lumière, l'oxydation) du noir de fumée, des colorants, des pigments, des agents ignifuges, etc. ainsi que des combinaisons de ces additifs.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

15 Exemples 1 à 9

Les essais comparatifs sont indiqués dans le tableau 1 par une (*) et les proportions des constituants individuels sont donnés en poids.

20 En annexe au tableau 1, les matériaux utilisés sont caractérisés de façon plus précise.

Dans le but d'effectuer les essais, des granulés séchés jusqu'à une teneur en eau de 0,05 % (en poids) constitués de polyamide, de PURT et, dans le cas des essais, de polyoléfines activées, ont été mélangés, puis les
25 additifs ont été introduits sous forme pré-mélangée, et de nouveau mélangés, jusqu'à ce que les additifs se soient uniformément répartis en une mince couche sur les particules de granulés. Ce mélange a ensuite été introduit dans la trémie d'un malaxeur à deux arbres du type ZSK-30 fourni par
30 la Société Werner und Pfleiderer, Stuttgart, et, à une vitesse de rotation des vis de 150 t/mn, les températures des 6 zones de chauffage ont été ajustées dans la plage de 180-230°C, de telle manière que cela conduise, par utilisation d'une buse de 4 mm, à un boudin très homogène et présentant une
35 bonne aptitude à la granulation. Le débit s'est élevé dans

chaque cas à environ 8 kg/heure. Le profil de réglage type des 6 zones de chauffage est par exemple de 180/190/220/230/220°C. Le boudin d'extrusion a été amené à traverser un bain d'eau, a été granulé et ce granulé a été séché jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0,05 %. (en poids).

Les températures de la masse fondue mesurées à la sortie de la buse sont portées dans le tableau 1.

L'appréciation du boudin fondu à la sortie de la buse a fourni un premier résultat intéressant :

Dans tous les cas, l'addition de la polyoléfine activée a conduit à un boudin homogène de surface lisse alors qu'en l'absence des constituants de mélange de l'invention, celui-ci présentait une surface bosselée et rugueuse, et sortait souvent de façon discontinue.

L'addition d'une polyoléfine activée au mélange granulé constitué de polyamide et de PURT a conduit par conséquent à un comportement nettement plus favorable, ne serait-ce qu'en ce qui concerne la préparation de l'alliage de polymères.

La préparation des échantillons d'essai (Klein-DIN-Balken, Norme DIN 53 453, barre de traction Norme DIN 53455/3) s'est effectuée dans chaque cas sur une machine à injection de la société Netstal, CH-Niederurnen, du type Neomat N 110/565, comportant une puissante extrudeuse de matière fondue.

Les paramètres de la masse fondue tels que le profil de température de la vis, sa vitesse de rotation, etc., ont été chaque fois adaptés le mieux possible à la formulation du mélange correspondant.

Comme le montrent les observations concernant la transformation par injection, indiquées dans le tableau 1, des problèmes se sont posés dans tous les cas des essais comparatifs. Par contre, les formulations de l'invention ont pu être transformées en échantillons homogènes présentant une surface plus lisse. Ce n'est que dans le cas du

mélange contenant une proportion de PURT supérieure à 50 % que le temps de démoulage a dû être légèrement prolongé.

En plus d'une meilleure aptitude à la transformation, les mélanges de l'invention possèdent également une
5 ténacité sensiblement supérieure, selon la norme DIN 53 453. L'indication néant portée dans le tableau 1 signifie par conséquent : échantillon non cassé.

La plasticité selon la norme DIN 53 455, se présente également favorablement. C'est ainsi par exemple, qu'alors
10 que les mélanges de polyamide 12 riches en polyuréthane sans addition d'une polyoléfine activée sont très difficiles à préparer et à transformer (essai comparatif 7), le diagramme force-allongement des mélanges correspondants de l'invention montre que la résistance à la rupture et
15 que l'allongement à la rupture sont plus élevés, sans apparition d'un point de fluage.

Dans le tableau 1, aucune valeur concernant la résistance au fluage et l'allongement de fluage n'a été inscrite, ce qui montre que le diagramme force-allongement n'a
20 jamais présenté de point de fluage défini.

25

30

35

Tableau 1.

Essai No. * Essai comparatif	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composition :									
- PA 12, type 1	80	70	80	70			20	25	25
- PA 12, type 2					80	70			
- PURT, type 1	20	20			20	20			
- PURT, type 2			20	20			80	65	55
- Polyoléfine activée		10		10		10		10	20
- Additifs	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Extrusion:									
- Température de la masse fondue (°C)	216	223	231	222	216	225	-	191	184
Transformation :									
- Problème étant apparu (voir annexe)	1)		1)		1), 3)		5)	4)	4)
Caractéristiques mécani- ques									
- Résistance au choc avec DIN 53 453 entaille									
23°C (kJ/m ²)	11	Néant	27	Néant	16	Néant	-	Néant	Néant
-20°C (kJ/m ²)	5	8	7	8	5	9	-	Néant	Néant
-40°C (kJ/m ²)	5	5	5	5	5	6	-	Néant	Néant
Essai de traction (DIN 53 455/3,) à 23°C:									
- Résistance au fluage (N/mm ²)	34,8	27,7	-	-		23,4		-	-
- Résistance à la rup- ture (N/mm ²)	27,2	38,8	27,0	30		25,0		17,8	16,3
- Allongement de fluage (%)	7,7	15,8	-	-		18,5		-	-
- Allongement à la rupture (%)	34,7	198,2	3,2	66,5		31,5		250	225

Tableau 1 (suite)

Essai No. * Essai comparatif	1*	2	3*	4	5*	6	7*	8	9
Module d'élasticité en flexion DIN 53452:									
23°C (N/mm ²)	1215	791	1045	823	1302	677	-	78,1	67,4
0°C (N/mm ²)	1630	980							
-20°C (N/mm ²)	1887	1122							
-40°C (N/mm ²)	2104	1192	1550	1182					
Résistance à la flexion DIN 53452:									
23°C (N/mm ²)	57,4	39,8	47	39,4	58	32,6	-	5,1	4,5
0°C (N/mm ²)	86	55							
-20°C (N/mm ²)	104	65							
-40°C (N/mm ²)	121	71	94	70					

Annexe au tableau 1 :

Définitions :

- PA 12, type 1 :

5 Agent d'ajustement de la longueur de chaîne, de viscosité moyenne, du type pour moulage par injection, conduisant aux groupes terminaux suivants (exprimés en équivalent/kg de polymère) : $-\text{COOH} = 49$, $-\text{NH}_2 = 27$

- PA 12, type 2 :

10 Agent d'ajustement de la longueur de chaîne, de viscosité moyenne, du type pour moulage par injection, conduisant aux groupes terminaux suivants : $-\text{COOH} = 20$, $-\text{NH}_2 = 57$

- PURT, type 1 :

Pelléthane 2102-80A, Type polyester.

- PURT, type 2 :

15 Pelléthane 2103-80AE, type polyéther, fourni par la Société Upjohn Europe SA, CH-St. Gall.

- Additifs :

Mélange constitué d'adjuvants de transformation et de stabilisants qui se composent de (en % en poids) : 20 % de
20 Tinuvine P, 20 % d'Irganox 1076, 20 % d'Irganox 1098 (stabilisateurs produits par la Société Ciba-Geigy AG, CH-Bâle), 20 % de lubrifiant PAT-712/11 produit par la Société Wurtz GmbH, D-Bingen-Sponheim, RFA, ainsi que de
10 % de stéarate de zinc et 10 % de stéarate de magnésium
25 produit par la Société O. Bärlocher, D-8000 Munich 50, RFA.

- Polyoléfine activée : APO AP 712 T produit par Mitsubishi Chemical Industries, Tokyo

- En ce qui concerne la transformation par moulage par injection, on a pu faire les observations suivantes :

- 30 1) Mélange non homogène, écaillage;
2) Impossibilité de préparer la barre de traction selon la norme DIN 53 455/3
3) Signes de décomposition de la masse fondue lors de l'éjection ; les échantillons présentent une surface
35 boursouflée. Impossibilité de préparer la barre de traction

(DIN 53 455/3).

4) Echantillons présentant une surface plus satisfaisante et plus lisse, collant faiblement dans le moule.

5) La préparation du mélange dans le malaxeur à deux arbres a été elle-même impossible en raison de la décomposition et des signes d'incompatibilité.

Exemples 10 à 14 et exemples comparatifs 15 à 19

Comme on a montré dans les exemples 1 à 9 que par addition d'une polyoléfine activée, l'aptitude à la préparation et à la transformation ainsi que diverses propriétés mécaniques étaient améliorées, on décrit exclusivement dans les exemples ci-après des mélanges contenant de la polyoléfine activée et on compare leurs comportements à ceux des composés de type polyamide et polyuréthane purs.

15 La préparation et la transformation des mélanges se sont effectuées conformément aux conditions mentionnées précédemment, une extrudeuse à arbre unique comportant un élément mélangeur puissant ayant été dans chaque cas utilisée pour la préparation des mélanges. Les paramètres de transformation exacts ont été optimisés pour chaque formulation.

Les matériaux de comparaison correspondant aux essais 15 à 19 ont été transformés dans les conditions habituelles utilisées pour ces thermoplastiques.

25 La matière pour moulage par injection, à savoir le polyamide 12, utilisé dans la plupart des essais, le GRILAMID L 20 G produit par EMS-CHEMIE AG, CH-7013 Domat/Ems, contient déjà un adjuvant de transformation et des stabilisateurs, de sorte qu'aucun additif supplémentaire n'a été utilisé pour la formulation des mélanges à l'exception des polymères de base.

La composition des mélanges et les paramètres mécaniques mesurés sur ceux-ci sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2

ESSAI	Exemples						Exemples comparatifs			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Composition (% en poids)										
Polyamide 12, GRILAMID L 20 G	20	20		35	60	100				
Elastomère de polyamide, GRILAMID ELY-60			35			100				
Polyamide 6 GRILON A-28			20	15						
PURT:										
- Type adipate Pellethane 2355-90A	70		30					100		
- Type Lactone Elastollan E 590 FNAT		70		35					100	
- Type polyéther Elastollan E 190 FNAT					30					100
- Polyoléfine activée APO AP 712 T	10	10	15	15	10					

Tableau 2 (suite)

ESSAI			Exemples						Exemples comparatifs			
			10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
<u>Propriétés mécaniques</u>												
Test :	Norme ASTM D	Unité										
Résistance à la rupture	638	kg/cm ²	200	410	270	280	350	610	350	440	450	450
Allongement à la rupture	638	%	450	585	390	570	450	310	300	550	500	550
Dureté Shore A	2240	-	92	87	96	92	90	-	-	92	90	90
Module d'élas- ticité	790	kg/cm ²	1000	1000	2800	3200	3500	11000	2750	-	-	-
Mémoire élastique	2632	%	57	58	60	44	50	75	60	45	50	45
Densité	792	g/cm ³	1,10	1,11	1,01	1,02	1,03	1,01	1,01	1,20	1,18	1,22
Résistance aux chocs Sr = sans rupture	256	kgcm/cm ²	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	8	8	Sr	Sr	Sr

Annexe au tableau 2

Les produits bruts utilisés sont des produits du commerce fournis par les Sociétés suivantes :

- Types de polyamide produits par la Société EMS-
5 CHEMIE AG, 7013-Domat/Ems, Suisse,
- Pellethane 2355-90A produit par la Société Upjohn,
U.S.A - La Porte
- Elastollan E 590 FNAT et E 190 FNAT produits par la
Société Elastogran-Chemie GmbH, Lemförde, RFA
- 10 - APO, AP 712 T produit par Mitsubishi Chemical, Tokyo.

Pour mieux mettre en évidence les nouvelles combinaisons de propriétés des mélanges de l'invention, une série d'essais comparatifs particuliers a été entreprise. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau 3.

- 15 Au lieu d'indiquer des valeurs numériques, on y a représenté les comportements généraux par des symboles dans le but de fournir une meilleure vue d'ensemble.

- 20 Les symboles associés à une échelle de valeurs décroissantes sont : + 0 $\emptyset$ -, de sorte que le signe + = comportement très satisfaisant et - = comportement comparativement mauvais.

Tableau 3

Essai No.	Propriétés	Exemples						Exemples comparatifs					
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
1	Flexibilité à basse température	+	+	+	+	+	-	0	-	-	+		
2	Résistance à la fatigue en flexion alternée	+	+	+	+	+	-	+	0	0	+		
3	Solidité de collages effectués avec un système de colle au polyuréthane	+	+	0	0	0	-	0	+	+	+		
4	Résistance au flambage	+	+	0	0	0	-	-	+	+	+		
5	Collage au moule lors du démoulage (moulage par injection)	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0		
6	Résistance à l'hydrolyse	+	+	+	+	+	+	+	-	-	0		

On explique brièvement ci-après les essais Nos 1 à 6 du tableau 3 :

- No.1

Les modules d'élasticité des formulations de l'inven-
5 tion sont indiqués dans les tableaux 1 + 2. Pour un bon
comportement en flexibilité à basse température, il est
nécessaire que la valeur du module d'élasticité à -40°C
s'écarte le moins possible de sa valeur à 23°C . Cette
condition est nettement mieux satisfaite par les mélanges de
10 l'invention que par les mélanges de polyamide-PURT purs.

- No. 2 :

Une encoche d'une profondeur de 2 mm a été pratiquée
sur des échantillons correspondant au tableau 2 et ceux-ci
ont été soumis à un essai de flexion alternée de 10^5 cycles:

15 . Les formulations de l'invention ainsi que les
exemples comparatifs 16 et 19 = aucune modification notable.

. L'exemple comparatif 18 ainsi que le polyamide 6
pour moulage par injection = rupture au bout de 800 cycles.

. Exemples comparatifs 17, resp. 18 = rupture au bout
20 de 17.000 resp. 20.000 cycles.

- No. 3 :

Pour évaluer la solidité au collage avec des colles au
polyuréthane, on a effectué un essai de résistance au décol-
lement. A cet effet, on a collé des échantillons du tableau
25 2 en forme de bandes, à l'aide d'une colle au polyuréthane,
à du cuir synthétique. Comme colle, on a utilisé de la colle
Bostic 4120 H et un durcisseur à l'isocyanate, mélangés dans
le rapport 100:5. La vitesse d'essai était de 200 mm/minute.

La déchirure de l'échantillon s'est produite :

30 . Dans les exemples 10 et 11 aussi bien que pour le
polyuréthane pur dans le cuir ou dans l'échantillon, et non
au niveau du point de collage.

. Dans les exemples 12, 13, 14, pour 70 % dans le cuir
ou dans l'échantillon, et seulement pour 30 % par décollement
35 du point de collage, la résistance au décollement étant de

13 kg/25 mm

- . Dans l'exemple comparatif 15, qui correspond au polyamide 12, la résistance au décollement n'était que de 5 kg/25 mm (il en était de même pour le polyamide 6) ;
5 dans l'exemple comparatif 16, elle s'élevait à 12 kg/25 mm.

Ce résultat montre qu'en utilisant les mélanges de l'invention comme matériau pour semelles de chaussures, il n'est plus nécessaire de les coudre au matériau de l'empeigne de la chaussure, étant donné que l'encollage
10 au moyen de la colle décrite produit une solidité suffisante. Au contraire, les semelles de chaussures constituées de nylon pur doivent être cousues au matériau de l'empeigne.

- No. 4 :

- Pour évaluer la résistance au flambage, on a préparé
15 des tuyaux d'un diamètre extérieur de 18 mm et d'un diamètre intérieur de 17 mm et on les a soumis à un essai de pliage alterné.

- . Dans le cas des exemples 10 et 11, on n'a pu observer aucun point de pliage après un grand nombre de cycles.
20 . Dans le cas des exemples 12, 13 et 14, les premières marques de pliage sont apparues au bout de 50 cycles.

. Dans le cas des exemples comparatifs 15 et 16, des plis importants sont apparus dès le début de l'essai.

- . Il n'a pas été possible de préparer des tuyaux des
25 dimensions indiquées à partir des exemples comparatifs 17, 18 et 19, c'est-à-dire à partir des polyuréthanes purs, en raison de leur mauvaise aptitude à la transformation (collage au moule). On sait cependant d'après des essais effectués sur des barres plates que les polyuréthanes
30 possèdent une bonne résistance au flambage.

- No. 5 : Collage au moule

- Lors de la préparation des échantillons correspondant au tableau 2, ainsi que des tuyaux, il est apparu que l'on ne pouvait préparer des échantillons ou des tuyaux sans
35 collage au moule (outil) qu'à partir des mélanges de

l'invention ainsi que des polyamides purs. En outre, il était par exemple tout à fait impossible de préparer des tuyaux à parois fines à partir des types de PURT purs (correspondant aux essais comparatifs 17 à 19) pour l'essai de pliage.

-No. 6 : Résistance à l'hydrolyse

Pour la contrôler, on a préparé des tuyaux d'un diamètre extérieur de 6 mm et d'un diamètre intérieur de 4 mm, et on les a soumis à un essai d'éclatement sous pression de 15 kg/cm^2 auquel ils ont tous résisté. On les a alors remplis d'eau, fermés et ainsi laissés reposer pendant 20 jours à environ 60°C dans une étuve. Ils ont ensuite été soumis, à la température ambiante, à une pression intérieure de 15 kg/cm^2 .

. Les tuyaux correspondant aux exemples 10 à 14 et aux exemples comparatifs 15 et 16 (tuyaux de nylon pur) n'ont subi aucune détérioration.

. Les tuyaux de PURT correspondant aux exemples comparatifs 17 à 19 se sont tous rompus.

Cela montre que les formulations de l'invention possèdent une résistance à l'hydrolyse sensiblement améliorée.

REVENDICATIONS

1. Masse transformable par voie thermoplastique constituée de :

- a) 5 à 90% en poids d'un polyamide thermoplastique,
- 5 b) 5 à 90 % en poids d'un polyuréthane thermoplastique (PURT)
- c) 5 à 50 % en poids d'une polyoléfine activée thermoplastique.

2. Masse transformable par voie thermoplastique selon
10 la revendication 1, caractérisée en ce que pour un rapport a:b de 0,2-5, au moins 10 % en poids du constituant c) doit être présent.

3. Masse transformable par voie thermoplastique selon
15 la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide peut être un homopolyamide, un copolyamide, un polyamide segmenté (= polyamide élastomère) ou un mélange ou alliage de différents polyamides, et en ce que le polyamide présente un point de ramollissement inférieur à 235°C.

4. Masse transformable par voie thermoplastique selon
20 la revendication 3, caractérisée en ce que l'on utilise, comme polyamide, un polyamide 12 ou un polyamide 11.

5. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on utilise du polyamide 6.

25 6. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on utilise un polyamide de condensation aliphatique obtenu à partir de diaminohexane et d'un acide dicarboxylique qui contient au moins 9 atomes de carbone.

30 7. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on utilise un élastomère de polyamide ou un mélange de polyamide qui contient un élastomère de polyamide.

35 8. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise

un polyuréthane thermoplastique de type polyester.

9. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise un polyuréthane thermoplastique de type polyéther.

5 10. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la polyoléfine activée c) représente un copolymérisat d'oléfine greffé par 0,1 à 2 % en poids d'un acide carboxylique insaturé ou un dérivé de cet acide carboxylique.

10 11. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 10, caractérisée en ce que la polyoléfine activée est constituée d'éthylène et d'au moins une α -oléfine contenant 3 atomes de carbone et plus, et en ce que le greffage s'effectue par voie radicalaire en utilisant un peroxyde.

15 12. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 10, caractérisée en ce que la polyoléfine activée est constituée d'éthylène et d'au moins une α -oléfine contenant trois atomes de carbone et plus, et d'un diène non conjugué, et en ce que le greffage s'effectue à haute température sans peroxyde.

20 13. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 10, caractérisée en ce que la polyoléfine activée est constituée d'éthylène et d'au moins une α -oléfine contenant trois atomes de carbone et plus, et d'un diène non conjugué, et en ce que le greffage s'effectue au moyen d'un peroxyde.

25 14. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'on utilise comme acide ou comme dérivé d'acide, des acides dicarboxyliques et leurs dérivés tels que l'acide fumarique, l'anhydride maléique, ainsi que de l'anhydride bicyclo[2.2.2]-2.3:5.6-dibenzoctadiène-(2.5)-dicarboxylique-(7.8) ou des mélanges de ces produits.

30 15. Masse transformable par voie thermoplastique selon

la revendication 14, caractérisée en ce que la copolyoléfine activée présente une température de transformation vitreuse inférieure à -20°C , un degré de cristallisation de 1 à 35 % ainsi qu'un indice de fusion de 0,2 à 50 g/10 minutes à 5 190°C et sous une charge de 2,16 kg.

16. Masse transformable par voie thermoplastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la polyoléfine activée est constituée d'un mélange de copolyoléfine greffée selon les revendications 10 à 15, et de copolyoléfine non 10 greffée, la proportion de copolyoléfine greffée étant d'au moins 30 % en poids.