

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 980 204

②1 N° d'enregistrement national : **12 51644**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 G 73/10** (2013.01), C 08 L 79/08, C 07 C 211/63,
63/313, 63/33, C 08 J 5/18, D 01 F 6/74, D 03 D 15/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.02.12.

③0 Priorité : 20.09.11 FR 1158321; 20.09.11 FR
1158326.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.13 Bulletin 13/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JEOL STEPHANE.

⑦3 Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑤4 NOUVEAUX (CO)POLYIMIDES THERMOPLASTIQUES ET PROCÉDES DE SYNTHÈSE.

⑤7 La présente invention concerne de nouveaux (co)polyimides thermoplastiques et leurs procédés de synthèse. Plus précisément, la présente invention vise des (co)polyimides thermoplastiques, semi-aromatiques obtenus par polymérisation d'au moins un composé aromatique comprenant 2 fonctions anhydride et/ou ses dérivés, notamment acide carboxylique et/ou ester, et au moins une diamine de formule (I) $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ dans lequel R est un radical divalent hydrocarboné aliphatique saturé, dont les deux fonctions amines sont séparées par 4 à 6 atomes de carbone, et dont 1 ou 2 atomes d'hydrogène du radical divalent sont substitués par 1 ou 2 groupes méthyle et/ou éthyle. Ces (co)polyimides peuvent être transformés en articles plastiques par diverses méthodes telles que l'extrusion, le moulage ou le soufflage.

FR 2 980 204 - A1



Nouveaux (co)polyimides thermoplastiques et procédé de synthèse

La présente invention concerne de nouveaux (co)polyimides thermoplastiques et leurs procédés de synthèse. Plus précisément, la présente invention vise des (co)polyimides thermoplastiques, semi-aromatiques obtenus par polymérisation d'au moins un composé aromatique comprenant 2 fonctions anhydride et/ou ses dérivés, notamment acide carboxylique et/ou ester, et au moins une diamine aliphatique particulière. Ces (co)polyimides peuvent être transformés en articles plastiques par diverses méthodes telles que l'extrusion, le moulage ou le soufflage.

ART ANTERIEUR

Les polyimides, notamment les polyimides aromatiques, sont connus pour leurs propriétés thermiques et/ou mécaniques remarquables, ce qui les destine en particulier à des applications hautes performances dans différents domaines tel que l'aéronautique ou encore l'électronique (cartes de circuits imprimés par exemple).

Néanmoins, ces polyimides aromatiques semi-cristallins présentent un certain nombre d'inconvénients. Ils sont généralement infusibles, c'est à dire qu'ils se dégradent avant de fondre (à plus de 500°C), et considérés comme des thermodurs, c'est-à-dire qu'une fois formés on ne peut pas les mettre en œuvre par refusion. Leurs températures de mise en œuvre sont généralement trop élevées pour permettre une transformation par les procédés de mise en œuvre classiques des polymères thermoplastiques, comme les polyamides, notamment l'extrusion, le soufflage ou le moulage. Par ailleurs, une mise en œuvre à de telles températures peut entraîner des dégradations significatives de la matrice polyimide et/ou des phénomènes de colorations préjudiciables pour la réalisation de pièces « esthétiques ». Au surplus, leurs températures de fusion élevées gênent ou empêchent l'utilisation de certains additifs comme des agents ignifugeants organophosphorés ou des fibres naturelles qui se décomposent à de telles

températures. Un autre inconvénient des polyimides aromatiques vient des diamines aromatiques qui sont pour la plupart cancérigènes.

En raison des points évoqués ci-dessus, et en particulier des difficultés rencontrées pour réaliser des pièces en polyimides aromatiques, les utilisateurs
5 se tournent fréquemment vers d'autres polymères de hautes performances comme le PEEK (PolyEtherEtherKétone), un polymère semi-cristallin de température de fusion de 340°C et de température de transition vitreuse, Tg, de 150°C, qui est donc compatible avec les procédés de transformation des thermoplastiques par refusion.

10

Les polyimides aromatiques peuvent être fusibles, donc transformables par les techniques d'extrusion ou de moulage, lorsqu'elles comprennent des diamines aromatiques ou des dianhydrides plus flexibles. Par exemple de tels polyimides amorphes de température de transition vitreuse Tg proche de 200°C sont connus
15 sous le nom de polyétherimide dont Ultem est un nom commercial.

20

Sont également connus des copolyimides semi-aromatiques obtenus par polymérisation d'acide tétracarboxylique aromatique avec un mélange de diamine aromatique et de diamine aliphatique, comme décrits dans les brevets
25 US5922167 et US5104966. La teneur en diamine aliphatique dans le mélange de départ n'excède toutefois pas 50%. Cette condition permettant de conserver la rigidité du polymère, la diamine aromatique ayant pour effet d'apporter de la rigidité au copolyimide obtenu, ce qui permet de balancer l'effet des diamines aliphatiques, qui assouplissent le polymère en faisant baisser la valeur de la
température de transition vitreuse. Ces copolyimides sont amorphes, l'utilisation de deux types de diamine perturbant la cristallinité du polymère. En outre, l'utilisation de diamines aromatiques susceptibles de présenter des effets
cancérigènes n'est pas satisfaisante.

30

En outre, des polyimides semi-aromatiques obtenus par polymérisation d'acide tétracarboxylique aromatique et de diamine aliphatique sont connus de US2710853, qui décrit des diamines aliphatiques particulières à chaîne longue, les deux fonctions amines étant séparées par au moins 7 atomes de carbone. Si

ces polyimides présentent une aptitude à la mise en œuvre intéressante, étant donné qu'ils peuvent être mis en forme à 360°C, en revanche leur température de transition vitreuse est trop basse (environ 135°C) pour rivaliser avec d'autres polymères hautes performances, comme par exemple le PEEK de Tg=150°C et de Tf=340°C.

Les polyimides semi-aromatiques constituent donc une approche intéressante aux problèmes posés car ils peuvent être semi-cristallins et/ou être transformables par les procédés de mise en œuvre connus pour les thermoplastiques, de par leurs températures de fusion compatibles avec les températures de transformation des polymères thermoplastiques, c'est-à-dire une température de fusion généralement inférieure à 350°C, tout en bénéficiant d'une excellente tenue en température.

Cependant, les polyimides semi-aromatiques existants à ce jour ne sont pas suffisamment performants pour rivaliser avec les polymères thermoplastiques classiquement utilisés dans le domaine des polymères de hautes performances comme le PEEK, possédant à la fois une Tf élevée mais compatible avec les outils de mise en œuvre et une Tg très élevée à 150°C, mais dont certains de leurs monomères présentent une toxicité importante et/ou dont les procédés de synthèse peuvent se révéler insatisfaisants en terme de respect de l'environnement, notamment du fait de l'utilisation de monomères toxiques.

L'objectif de la présente invention est donc de trouver de nouveaux polymères ayant de bonnes propriétés thermiques, mécaniques, diélectriques (isolantes), ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. De plus, les polymères devront présenter une Tg élevée. Avantageusement, les polymères seront semi-cristallins avec des températures de fusion compatibles avec les températures de transformation des polymères thermoplastiques usuels et de haute performances, une température de fusion généralement inférieure à 350°C, et donc étant transformables par les procédés de mise en œuvre connus pour les thermoplastiques (extrusion, moulage, soufflage). En particulier, les polymères pourront être obtenus à partir d'une grande variété de monomères, présentant

une toxicité faible, voire nulle, éco-amicaux, peu onéreux, largement disponibles et/ou faciles à synthétiser...

INVENTION

5

Il vient d'être mis en évidence par la demanderesse des (co)polyimides particuliers, thermoplastiques et semi-aromatiques qui satisfont en tout ou partie les objectifs précités. Ces (co)polyimides peuvent être préparés en utilisant comme monomères constitutifs des diamines spécifiques décrites ci-après.

10

La présente invention concerne ainsi un (co)polyimide thermoplastique, semi-aromatique obtenu par polymérisation des composés suivants :

(a) au moins un composé aromatique comprenant 2 fonctions anhydride et/ou ses dérivés, notamment acide carboxylique et/ou ester ;

15

(b) une ou plusieurs diamines aliphatiques

dans lequel ladite ou lesdites diamines aliphatiques sont choisies parmi les diamines de formule (I) $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ avec R étant un radical divalent hydrocarboné aliphatique saturé, dont les deux fonctions amines sont séparées par 4 à 6 atomes de carbone, et dont 1 ou 2 atomes d'hydrogène du radical divalent sont substitués par 1 ou 2 groupes méthyle et/ou éthyle; et éventuellement les diamines de formule (II) $\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$ avec R' étant un radical divalent hydrocarboné, aliphatique, cycloaliphatique, ou arylaliphatique, saturé et/ou insaturé, qui comprend éventuellement des hétéroatomes;

20

ou au moins un sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir des monomères

25

(a) et (b).

On comprend donc, au sens de la présente invention, que les unités récurrentes dudit (co)polyimide sont constituées par les composés (a) et (b), dans lesquelles les diamines (b) sont telles que définies par la formule (I) et éventuellement la formule (II).

30

La présente invention concerne aussi un sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir d'un ou plusieurs composés (a) et d'une ou plusieurs diamines aliphatiques (b) telles que définies ci-dessus ou plus bas dans la description.

L'invention concerne aussi des procédés de préparation des (co)polyimides selon l'invention par polymérisation des monomères (a) et (b) ou du sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir des monomères (a) et (b).

5

L'invention concerne également des particules solides de (co)polyimide à base de (co)polyimide selon l'invention dont le diamètre médian D50 est inférieur ou égal à 20 µm, de préférence compris entre 2 µm et 10 µm.

10 L'invention vise également des compositions comprenant le (co)polyimide de l'invention et des charges et/ou additifs.

L'invention vise aussi un procédé de fabrication d'article plastique mettant en œuvre des particules solides de (co)polyimide selon l'invention, notamment par
15 refusion desdites particules puis mise en forme d'un article, notamment par extrusion, moulage ou soufflage.

Enfin, l'invention concerne donc un article plastique obtenu à partir du (co)polyimide selon l'invention ou de la composition le comprenant. Il peut s'agir
20 d'une pièce moulée comme par exemple une pièce moulée par injection ou un composite à fibres continues, une pièce extrudée comme par exemple un film, une fibre, un fil, ou un filament, ou encore une pièce soufflée. Il peut aussi s'agir d'une pièce tissée ou tricotée à partir de fibres, fils ou filaments à base de (co)polyimide selon l'invention.

25

Définitions

Par « diamine aliphatique », on entend au sens de la présente invention qu'il s'agit de diamines dont les fonctions amines ne sont pas liées de manière
30 covalente à un atome de carbone d'un cycle aromatique comme un phényle par exemple. Par contre si la fonction amine est liée à un groupement benzyle, celle-ci est couverte par le terme « aliphatique », en effet il s'agit alors d'une amine arylaliphatique.

On entend par « semi-cristallin », un (co)polyimide présentant une phase amorphe et une phase cristalline, ayant par exemple un taux de cristallinité compris entre 1% et 85%. On entend par « amorphe » un (co)polyimide ne
5 présentant pas de phase cristalline détectée par les analyses thermiques (type DSC « Differential Scanning Calorimetry »).

On entend par « (co)polyimide thermoplastique », un (co)polyimide présentant une température au-delà de laquelle la matière se ramollit et fond et qui, au
10 dessous de celle-ci, devient dure.

On entend par « diamètre médian D50 », la médiane qui sépare en deux parties d'aires égales la courbe de répartition granulométrique en volume. Les analyses granulométriques peuvent être effectuées au moyen d'un granulomètre à
15 diffraction laser Mastersizer X à banc optique étendu de la Société Malvern Instruments SA permettant de caractériser des tailles de particules comprises entre 2 et 2000 μm . Pour les particules de taille comprise entre 100 μm et 20 mm, les mesures sont effectuées par microscopie optique, en mesurant la plus grande longueur de 100 particules prises au hasard dans un échantillon de particules de
20 (co)polyimide. La distribution étant volumique, le diamètre médian correspondra à 50% du volume total des particules. De plus, le diamètre médian donné, correspond au diamètre d'une sphère équivalente ; en supposant que tous les objets ont une forme équivalente à une sphère.

25 Lorsque l'on prépare un polyimide à partir d'un sel de carboxylate d'ammonium, la détermination de la température de fusion du sel est préférentiellement effectuée par la mesure de la température de fin de l'endotherme mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »), à l'aide d'un
30 appareil Perkin Elmer Pyris 1, en chauffant le sel à partir de 20°C à une vitesse de 10°C/min.

La détermination de la température de fusion du (co)polyimide est préférentiellement effectuée au pic de l'endotherme de fusion mesurée par

calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »), à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1, en chauffant le (co)polyimide à partir de 20°C à une vitesse de 10°C/min.

5 On entend par particules selon la présente invention des objets pouvant prendre diverses formes telles que des formes sphériques, sensiblement sphériques, quasi-sphériques, polyédriques, ovoïdes et/ou ellipsoïdales et pouvant présenter en surface des aspérités ou de petites cavités formant des irrégularités, générés par des bulles de gaz par exemple. Les particules peuvent être des microbilles,
10 des perles, des agrégats, des granules, des agglomérats, des grains, de la poudre ou autres. On préfère notamment les poudres, dont le diamètre médian D50 peut généralement aller de 2 µm à 2000 µm. Les granulés, dont le diamètre médian D50 peut généralement aller de 2 mm à 5 mm, sont également particulièrement avantageux selon l'invention.

15

La présente invention concerne des (co)polyimides obtenus à partir d'un ou plusieurs acides tétracarboxyliques aromatiques et une ou plusieurs diamines aliphatiques spécifiques répondant à la définition de l'invention. Les polymères obtenus à partir d'une seule diamine et d'un seul acide tétracarboxylique sont des
20 polyimides, généralement appelés homopolyimides. La réaction entre au moins 3 monomères différents produit un copolyimide. Les (co)polyimides peuvent être définis par la composition molaire en chaque monomère constitutif.

Les (co)polyimides

25

Les (co)polyimides de l'invention présentent avantageusement une température de transition vitreuse Tg supérieure à 100°C, en particulier supérieure à 150°C. Lorsqu'un polymère présente une Tg supérieure à 100°C, cela signifie que lorsque les articles faits avec ce polymère sont utilisés à une température
30 inférieure à 100°C, le polymère est dans son état vitreux, c'est-à-dire l'état dans lequel il est le plus rigide. Il y a un grand nombre d'applications dans lesquelles la température d'utilisation de ces articles n'excède pas 100°C et plus particulièrement 150°C : par exemple un habitacle dans l'automobile, les

bâtiments, ... Le dimensionnement d'une pièce est effectué à la température à laquelle l'article va être utilisé. Ainsi, si on utilise un polymère dont la Tg est supérieure à la température d'utilisation, les calculs prennent en compte la rigidité élevée du polymère. Par rapport à un polymère dont la Tg serait inférieure à la température d'utilisation, on peut donc se permettre le cas échéant d'utiliser moins de matière.

Tout particulièrement, les (co)polyimides de l'invention présentent une Tg inférieure ou égale à 250°C. Ceci peut notamment permettre une mise en œuvre plus facile.

Les (co)polyimides selon l'invention peuvent être semi-cristallins et présenter ainsi des températures de fusion compatibles avec les températures de transformation des polymères thermoplastiques usuels et de hautes performances. Les (co)polyimides selon l'invention peuvent ainsi présenter une température de fusion Tf allant de 100 à 350°C, en particulier de 150°C à 350°C. Avantageusement, ces (co)polyimides possèdent des températures de cristallisation élevées permettant de réduire significativement les temps de cycle de production.

Les polymères amorphes présentent l'avantage d'être transparents (lorsqu'il ne sont pas formulés), ce qui est important en optique. Pour pouvoir être utilisé, ces polymères doivent impérativement présenter une Tg supérieure à la température d'utilisation.

Les polymères semi-cristallins présentent l'avantage de conserver des propriétés mécaniques au-delà de leur Tg, jusqu'à leur Tf.

Les (co)polyimides obtenus sont des thermoplastiques et ont comme propriété de ne pas, ou peu, libérer ou absorber d'eau lors d'étapes ultérieures de transformation, comme la pultrusion, l'extrusion ou le moulage par injection. Ces (co)polyimides peuvent présenter ainsi une excellente stabilité dimensionnelle.

Les (co)polyimides selon l'invention peuvent avoir une masse volumique réelle (c'est à dire celle du matériau non poreux) supérieure ou égale à 0,9 g/cm³, de préférence supérieure ou égale à 1 g/cm³. Cette masse volumique peut

notamment être déterminée par le rapport entre la masse exprimée en gramme et le volume exprimé en cm^3 d'une pièce pleine en (co)polyimide selon l'invention, de forme parallépipède rectangle et de dimension Longueur(L) x largeur(l) x épaisseur(e).

5

Monomères

Les composés (a)

Les composés (a) portent préférentiellement des fonctions acides carboxyliques dans des positions telles qu'elles permettent de former deux fonctions anhydrides d'acides sur une même molécule (par une réaction de déshydratation). Les composés (a) présentent généralement deux paires de fonctions acides carboxyliques, chaque paire de fonction étant liée à un atome carbone adjacent, en α et β .

15 Les fonctions acides tétracarboxyliques peuvent être obtenues à partir de dianhydrides d'acides par hydrolyse des fonctions anhydrides. Des exemples de dianhydrides d'acides et d'acide tétracarboxyliques, dérivés des dianhydrides, sont décrits dans le brevet US7932012.

20 Les composés (a) de l'invention peuvent également porter au moins un autre groupe fonctionnel. Ce groupe peut notamment être choisi parmi le groupe $-\text{SO}_3\text{X}$, avec $\text{X}=\text{H}$ ou un cation, notamment Na, Li, Zn, Ag, Ca, Al, K et Mg, le groupe hydroxyle $-\text{OH}$, le groupe cétone $\text{C}=\text{O}$, et les éthers $-\text{O}-$.

25 Les composés aromatiques comprenant 2 fonctions anhydride sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par: l'anhydride pyromellitique, le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride, le 2,3,3',4'-biphényltétracarboxylique dianhydride, le 2,2',3,3'-biphényltétracarboxylique dianhydride, le 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride, le 2,2',3,3'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride, le 1,2,3,4-cyclopentanetétracarboxylique dianhydride, le 1,2,5,6-naphthalènetétracarboxylique dianhydride, le 2,3,6,7-naphthalènetétracarboxylique dianhydride, le 2,2'-bis-3,4-dicarboxyphényl)

hexafluoropropane tétracarboxylique dianhydride, le 4,4'-oxydiphtalique dianhydride, le 2,2-bis(3,4-dicarboxyphénol sulfone dianhydride, le dianhydride de Bisphénol A, le 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique dianhydride et leurs mélanges.

- 5 Les composés aromatiques comprenant 2 fonctions anhydride préférés sont choisis parmi l'anhydride pyromellitique, 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride, 4,4'-oxydiphtalique dianhydride, 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride et leurs mélanges.
- 10 Parmi les dianhydrides cités ci-dessus, l'anhydride pyromellitique est particulièrement intéressant, notamment car il est facile à mettre en œuvre, peu onéreux, largement disponible et facile à synthétiser.

Les composés aromatiques comprenant des fonctions acides carboxyliques, notamment dérivés des 2 fonctions anhydride, sont préférentiellement choisis

15 dans le groupe constitué par : l'acide pyromellitique, l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,3,3',4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-biphényltétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-benzophénonetétracarboxylique,

20 l'acide 1,2,3,4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide 1,2,5,6-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,3,6,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,3,5,6-pyridinetétracarboxylique, l'acide 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-tétraphénylsilanetétracarboxylique, l'acide tétrahydrofuran-2,3,4,5-tétracarboxylique, l'acide 2,2'-bis-(3,4-

25 bicarboxyphényl) hexafluoropropane tétracarboxylique, l'acide 4,4'-oxydiphtalique et leurs mélanges.

Avantageusement, les composés aromatiques comprenant des fonctions acides carboxyliques, notamment dérivés des 2 fonctions anhydride sont choisis parmi

30 l'acide pyromellitique, l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 4,4'-oxydiphtalique, l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, et leurs mélanges.

Parmi les tétraacides (ou acides tétracarboxyliques) cités ci-dessus, l'acide pyromellitique est particulièrement intéressant.

Alternativement, les composés (a) de l'invention peuvent être les esters des
5 dianhydrides ou des tétraacides obtenus par réaction du dianhydride ou du
tétraacide avec un monoalcool tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol et
isomères, le butanol et leurs isomères. Il peut s'agir de monoesters, de diesters
(ou hemiesters), de triesters ou de tétraesters. On préfère les diesters, et en
particulier le diester de l'acide pyromellitique.

10

Dans un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, les composés
(a) sont des dianhydrides ou des acides tétracarboxyliques puisque ces
composés présentent l'avantage de ne pas dégager de produits secondaires de
réaction autres que de l'eau, et en particulier ils ne dégagent pas de solvants tels
15 que des alcools. En particulier, on préfère l'anhydride pyromellitique ou l'acide
pyromellitique.

De façon avantageuse, ces composés (a) préférés (l'anhydride pyromellitique ou
l'acide pyromellitique) représentent au moins 80% molaire par rapport à
l'ensemble des composés (a) mis en œuvre.

20

Les composés (b)

Selon l'invention, le (co)polyimide a pour monomère constitutif au moins une
diamine de formule I.

Cette diamine est avantageusement choisie dans le groupe constitué par :

25 la 1-méthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2-méthyltétraméthylène 1,4-diamine, la
1,1-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,2-diméthyltétraméthylène 1,4-
diamine, la 1,3-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,4-diméthyltétraméthylène
1,4-diamine, la 2,2-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2,3-
diméthyltétraméthylène 1,4-diamine,

30 la 1-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine,
la 3-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,1-diméthylpentaméthylène 1,5-
diamine, la 1,2-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,3-
diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,4-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine,

la 1,5-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,2-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 3,3-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,3-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,4-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,5-diméthylpentaméthylène 1,5-diamine,

5 la 1-méthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2-méthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3-méthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,1-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,2-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,3-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,4-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,5-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,6-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine,

10 la 2,2-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3,3-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,3-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,4-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,5-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,6-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3,4-diméthylhexaméthylène 1,6-diamine,

15 la 1-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,1-diéthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,2-diéthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,3-diéthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,4-diéthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2,2-diéthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2,3-diéthyltétraméthylène 1,4-diamine,

20 la 1-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 3-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,1-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,2-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,3-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,4-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1,5-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,2-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 3,3-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine,

25 la 2,3-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,4-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2,5-diéthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,1-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,2-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,3-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,4-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1,5-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine,

30 la 1,6-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,2-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3,3-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,3-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,4-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,5-

- diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2,6-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3,4-diéthylhexaméthylène 1,6-diamine,
la 1-éthyl-2-méthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1-méthyl-2-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1-méthyl-3-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1-éthyl-3-
5 méthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1-méthyl-4-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1-méthyl-1-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2-méthyl-2-éthyltétraméthylène 1,4-diamine,
la 1-éthyl-2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-méthyl-2-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-méthyl-3-éthylpentaméthylène 1,5-
10 diamine, la 1-éthyl-3-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-méthyl-4-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-éthyl-4-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-méthyl-5-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-méthyl-1-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 2-méthyl-2-éthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 3-méthyl-3-éthylpentaméthylène 1,5-diamine,
15 la 1-éthyl-2-méthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-méthyl-2-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-méthyl-3-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-éthyl-3-méthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-méthyl-4-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-éthyl-4-méthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-méthyl-5-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-éthyl-5-méthylhexaméthylène 1,6-diamine,
20 la 1-méthyl-6-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 1-méthyl-1-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 2-méthyl-2-éthylhexaméthylène 1,6-diamine, la 3-méthyl-3-éthylhexaméthylène 1,6-diamine,
et leurs mélanges
- 25 Dans un mode avantageux de réalisation de l'invention, la diamine de formule I est choisie parmi la 1,1-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,2-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,3-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 1,4-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2,2-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2,3-diméthyltétraméthylène 1,4-diamine, 1-méthylpentaméthylène 1,5-
30 diamine, la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 3-méthylpentaméthylène 1,5-diamine, la 1-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, et leurs mélanges.

Encore plus préférentiellement, la diamine de formule I est la 2-éthyltétraméthylène 1,4-diamine, la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine ou un mélange de celles-ci.

- 5 De préférence, la diamine de formule I est la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine (RN CAS : 15520-10-2).

10 Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, le (co)polyimide peut comprendre au moins une autre diamine aliphatique de formule (II) $\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$ dans laquelle R' est un radical divalent hydrocarboné, aliphatique ou cycloaliphatique, ou arylaliphatique saturé et/ou insaturé, et comprenant éventuellement des hétéroatomes.

15 Comme expliqué plus haut, les diamines de formule II de l'invention sont dites aliphatiques dans la mesure où les fonctions amines ne sont pas liées de manière covalente à un atome de carbone d'un groupement aromatique comme un phényle par exemple. C'est le cas par exemple de la méta-xylylène diamine ou la para-xylylène diamine.

20 En d'autres termes, R' ne comprend pas de fonction amine primaire directement liée à un cycle aromatique.

25 Le radical R' comprend généralement de 2 à 100 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 50 atomes de carbone. Le radical R' peut éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tel que O, N, P ou S. le radical R' peut comprendre un ou plusieurs groupes fonctionnels comme des fonctions hydroxyles, sulfones, cétones, éthers, amines secondaires, amines tertiaires ou autres.

30 Les diamines peuvent notamment être des diamines en positions α,ω contenant de 4 à 20 groupes méthylènes.

Les diamines aliphatiques peuvent par exemple être choisies dans le groupe comprenant : le 1,2-diaminoéthane, le 1,3-diaminopropane, le 1,4-diaminobutane,

le 1,5-diaminopentane, l'hexaméthylène diamine, la 2,2,4- et 2,4,4-triméthylhexaméthylène diamine, le 1,7-diaminoheptane, le 1,8-diaminooctane, la 2-méthyl-1,8-diaminooctane, la 2,2,7,7-tétraméthyl-octaméthylène diamine, le 1,9-diaminonane, la 5-méthyl-1,9-diaminononane, le 1,10-diaminodécane, le 1,11-diaminoundécane, le 1,12-diaminododécane, le 1,13-diaminotridécane, le 1,14-diaminotétradécane, les diamines issues de dimères d'acide gras en C36 connus par exemple sous le nom PRIAMINE™ (référence 1075) commercialisée par CRODA.

10 Les diamines cycloaliphatiques sont par exemple choisies dans le groupe comprenant l'isophorone diamine, le 1,3-diaminocyclohexane, le 1,4-diaminocyclohexane, et le diaminodicyclohexyl-méthane.

On peut citer des exemples de diamines contenant des hétéroatomes comme les polyétherdiamines telles que les Jeffamine® et Elastamine® commercialisées par Hunstman. Il existe une variété de polyéther, composés de motifs oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, oxyde de tétraméthylène. La masse molaire moyenne en nombre Mn est comprise entre 100 et 5000 g/mol.

20 Avantageusement, lorsque l'on utilise un mélange de plusieurs diamines aliphatiques (b), la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine représente au moins 60% molaire par rapport à l'ensemble des diamines (b) mises en œuvre, de préférence au moins 80% molaire. Selon un mode particulièrement préféré, la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine est utilisée comme seule diamine (b) selon l'invention.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le (co)polyimide selon l'invention est obtenu par polymérisation d'anhydride pyromellitique et de 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine. Le polyimide ainsi obtenu est particulièrement avantageux puisqu'il est semi-cristallin et qu'il présente un compromis Tf/Tg intéressant, les deux températures étant suffisamment élevées tout en permettant au polyimide d'être transformé par les procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le (co)polyimide selon l'invention est obtenu par polymérisation d'acide pyromellitique, de 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine et d'hexaméthylène 1,6-diamine.

5

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le (co)polyimide selon l'invention est obtenu par polymérisation d'acide pyromellitique, de 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine et de 1,10-décanediamine.

10 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le (co)polyimide selon l'invention est obtenu par polymérisation de 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride et de 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine.

15 **Les procédés de synthèse**

Plusieurs procédés de fabrication des (co)polyimides selon l'invention par polymérisation des monomères (a) et (b) sont possibles.

Il est par exemple possible de réaliser une polymérisation en solution (ou voie solvant), notamment en suivant les voies traditionnelles de synthèse des polyimides en solvant, par exemple en 2 étapes en passant par l'intermédiaire d'un polyacide amique (PAM).

On peut également effectuer une polymérisation à l'état fondu ou à l'état solide, de mélanges de monomères ou à partir de sels précurseurs de ces monomères.

25 De préférence, on choisira une synthèse en voie solide, telle que décrite ci-après. Enfin, une autre technique décrite ci-après sous le nom de « spray drying » peut s'avérer aussi très avantageuse pour la fabrication des (co)polyimides selon l'invention.

30 **Synthèse en solution (passage par PAM)**

Le procédé de synthèse des (co)polyimides en voie solvant est un procédé en deux étapes qui consiste à faire réagir dans une première étape dans un solvant aprotique polaire, comme le diméthyle acétamide, le diméthyle formamide, les

crésols ou encore dans la N-méthylpyrrolidone, un dianhydride aromatique avec une diamine pour former un intermédiaire appelé polyacide amique, qui est ensuite transformé en (co)polyimide dans une seconde étape par élévation de la température ou par une déshydratation chimique.

5

Lors de la première étape, les amines ouvrent les cycles anhydride et donnent lieu à une fonction amide acide appelée souvent acide amique. Le polyacide amique formé est généralement soluble dans le solvant de synthèse et est transformé par cyclisation en (co)polyimide qui le plus souvent est insoluble.

10

Le contrôle de la masse molaire moyenne en nombre peut être obtenu :

- par l'utilisation de limiteurs de chaînes, c'est-à-dire des molécules choisies parmi les monoamines, les monoanhydrides ou les diacides en positions α, β tels qu'ils peuvent former une fonction anhydride par réaction de déshydratation, parmi les limiteurs de chaîne on peut citer l'anhydride phtalique, l'acide 1,2-benzènedicarboxylique, la benzylamine, le 1-aminopentane, le 1-aminohexane, le 1-aminohéptane, le 1-aminooctane, le 1-aminononane, le 1-aminodécane, le 1-aminoundécane et le 1-aminododécane,
- 15 - par un déséquilibre stœchiométrique $r = [\text{composés aromatiques (a)}] / [\text{diamines (b)}]$,
- par l'utilisation d'agents de branchement, c'est-à-dire des molécules de fonctionnalité supérieure à 3,
- par l'ajustement des conditions opératoires de synthèses telles que le temps de séjour, la température, l'humidité ou la pression, ou
- 25 - par une combinaison de ces différents moyens.

Le contrôle de la stœchiométrie peut être fait à tout moment du procédé de fabrication.

30

Dans ce procédé, des catalyseurs, des charges inorganiques inertes ou réactives (argiles, silices ou précurseurs de silice, nanoparticules, ...), des stabilisants, des mâtifiants ou des colorants peuvent également être introduits.

Par exemple, pour faire un film en (co)polyimide, il est possible de verser une solution de polyacide amique sur une surface chauffante. Lors du chauffage de la surface chauffante, le solvant s'évapore et la cyclisation se fait permettant
5 l'obtention d'un film de (co)polyimide.

Le (co)polyimide peut être soluble ou non dans le solvant. Si le (co)polyimide n'est pas soluble dans le solvant, le (co)polyimide peut être obtenu par chauffage de la solution de polyacide amique et précipiter. Il peut ainsi être récupéré par
10 filtration et séchage : une poudre est obtenue. Si le (co)polyimide est soluble dans le solvant, il peut être récupéré sous la forme de poudre par précipitation dans ou avec un non solvant.

Synthèse par voie fondu

15 Les synthèses par voie fondu impliquent que les monomères ou précurseurs sont portés à une température :

- supérieure à la température de fusion du (co)polyimide si le (co)polyimide est semi-cristallin ou
- supérieure à la température de transition vitreuse si le (co)polyimide est
20 amorphe.

La polymérisation à l'état fondu peut être effectuée à partir :

- d'une diamine et d'un dianhydride ou de ses dérivés tétraacide ou diester ou triester ou tétraester
- d'un sel de diamine et d'un tétraacide ou d'un diester
25

Avantageusement, la polymérisation en voie fondu est effectuée à partir des sels qui présente l'avantage de contrôler finement la stœchiométrie.

La réaction peut être conduite dans un réacteur de synthèse ou dans une
30 extrudeuse munie de système de dégazage des vapeurs.

Des polymérisations à l'état fondu sont notamment décrites le brevet US2710853 à partir de diamine aliphatique et d'anhydride pyromellitique ou de dérivés diester diacide d'anhydride pyromellitique.

- 5 Le contrôle de la masse molaire moyenne en nombre peut être obtenu :
- par l'utilisation de limiteurs de chaînes, c'est-à-dire des molécules choisies parmi les monoamines, les monoanhydrides ou les diacides en positions α, β tels qu'ils peuvent former une fonction anhydride par réaction de déshydratation, parmi les limiteurs de chaîne on peut citer l'anhydride phtalique, l'acide 1,2-benzènedicarboxylique, la benzylamine, le 1-aminopentane, le 1-aminohexane, le 1-aminohéptane, le 1-aminooctane, le 1-aminononane, le 1-aminodécane, le 1-aminoundécane et le 1-aminododécane,
 - 10 - par un déséquilibre stœchiométrique $r = [\text{composés aromatiques (a)}] / [\text{diamines (b)}]$,
 - 15 - par l'utilisation d'agents de branchement, c'est-à-dire des molécules de fonctionnalité supérieure à 3,
 - par l'ajustement des conditions opératoires de synthèses telles que le temps de séjour, la température, l'humidité ou la pression, ou
 - 20 - par une combinaison de ces différents moyens.

Le contrôle de la stœchiométrie peut être fait à tout moment du procédé de fabrication.

- 25 Dans ce procédé, des catalyseurs, des charges inorganiques inertes ou réactives (argiles, silices ou précurseurs de silice, nanoparticules, ...), des stabilisants, des mâtifants ou des colorants peuvent également être introduits.

30 Synthèse par voie solide

Le principe de la synthèse en voie solide consiste à préparer le (co)polyimide à une température inférieure à la température de fusion du (co)polyimide à partir d'un précurseur ; $T < T_f(\text{PI})$.

Il vient d'être mis en évidence par la demanderesse une nouvelle voie de préparation industrielle et efficace des (co)polyimides semi-aromatiques.

Cette synthèse est rendue possible par l'utilisation d'une polymérisation à l'état solide d'un sel solide de carboxylate d'ammonium formé à partir d'une diamine
 5 aliphatique et d'un acide tétracarboxylique aromatique. Les (co)polyimides obtenus sont des thermoplastiques généralement semi-cristallins et ont comme propriété de ne pas libérer ou absorber de l'eau lors des étapes ultérieures de transformation comme par exemple la pultrusion, l'extrusion, ou le moulage par injection. Le procédé de l'invention permet l'obtention de poudres de
 10 granulométries contrôlées puisque la réaction de polymérisation se produit à l'état solide.

Par ailleurs, la polymérisation à l'état solide permet d'éviter l'utilisation de solvants cancérogènes ou néfastes pour l'environnement.

15

Un autre avantage du procédé de l'invention est la faculté d'effectuer une polymérisation à une température relativement faible permettant d'éviter des dégradations thermiques du sel et du (co)polyimide formé.

20 La présente invention concerne ainsi un procédé de préparation de (co)polyimides selon l'invention comprenant au moins les étapes suivantes :

- (a) on place dans un réacteur un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide tétracarboxylique aromatique ;
 (b) on effectue une polymérisation à l'état solide à partir du sel de l'étape (a) pour
 25 obtenir le (co)polyimide à une pression absolue comprise entre 0,005 et 1 MPa et à une température T obéissant à la relation suivante :

$$T_f \text{ du (co)polyimide à obtenir} > T$$

préférentiellement

$$T_f \text{ du (co)polyimide à obtenir} > T > T_g$$

30 et encore plus préférentiellement

$$T_f \text{ du sel de l'étape (a)} > T > T_g \text{ du (co)polyimide à obtenir,}$$

et

- (c) on récupère les particules solides (co)polyimide.

Etape (a)

Lors de l'étape (a) du procédé, on place ainsi dans un réacteur un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide
5 tétracarboxylique.

Un tel sel peut être synthétisé de diverses manières, connues de l'homme du métier.

10 On peut par exemple procéder à une addition d'une diamine aliphatique dans une solution comprenant l'acide tétracarboxylique. On peut également dissoudre l'acide tétracarboxylique dans un solvant tel que de l'alcool, comme l'éthanol ou du méthanol par exemple, et faire de même pour la diamine aliphatique. Ces deux solutions sont alors mélangées sous agitation. Le sel de carboxylate d'ammonium
15 formé peut être insoluble dans le solvant utilisé et ainsi précipiter. Le sel peut alors être récupéré par filtration, lavé et séché et éventuellement broyé.

On peut également réaliser une solution de sel de carboxylate d'ammonium puis la concentrer à chaud et ensuite la refroidir. Le sel cristallise alors et les cristaux
20 sont récupérés et séchés. La concentration de la solution peut être obtenue par évaporation du solvant comme l'eau ou l'alcool ou selon un autre procédé par addition d'acide tétracarboxylique et/ou de diamine aliphatique. On peut également procéder à une saturation de la solution, c'est-à-dire effectuer un procédé qui permet de modifier la concentration du sel dans la solution à une
25 valeur compatible avec une cristallisation de celui-ci. Généralement cette concentration est au moins égale et plus préférentiellement supérieure à la concentration de saturation du sel à la température considérée. Plus précisément, cette concentration correspond à une sursaturation de la solution du sel. On peut également travailler à une pression permettant d'évaporer le solvant de la
30 solution, tel que l'eau ou l'alcool, pour saturer la solution et provoquer la cristallisation. On peut aussi saturer la solution par addition successive ou simultanée d'un flux d'acide tétracarboxylique et d'un flux de diamine dans une solution de sel.

A titre d'exemple, on dissout l'acide tétracarboxylique dans de l'alcool, comme l'éthanol par exemple, dans un premier milieu. On dissout la diamine aliphatique dans de l'alcool dans un autre milieu et on mélange ensuite les deux milieux sous agitation. Le sel obtenu précipite.

A la fin de cette synthèse le sel peut être sous forme de poudre sèche, sous forme de poudre dispersée dans un solvant, ou dissout en solution. On peut récupérer le sel par filtration dans le cas d'un précipitât et désagréger le gâteau de filtration si nécessaire. Dans le cas où le sel est dissout en solution, on peut le récupérer par un procédé de cristallisation par concentration, sursaturation ou en le faisant précipiter par addition d'un non solvant. Le sel cristallisé peut alors être récupéré par filtration et le gâteau de filtration peut être désagrégué si nécessaire. Un autre procédé permettant de récupérer les particules dispersées de sel sec est l'atomisation de la solution, c'est-à-dire notamment une opération d'évaporation soudaine du solvant pulvérisé sous forme de fines gouttelettes afin de récupérer les particules dispersées de sel.

Il est enfin possible de cribler la dimension des particules de sel, par exemple par tamisage ou broyage.

Etape (b)

Lors de l'étape (b) du procédé, on effectue ainsi une polymérisation à l'état solide à partir du sel de l'étape (a) pour obtenir le (co)polyimide (I) à une pression absolue comprise entre 0,005 et 1 MPa et à une température T obéissant à la relation telle que décrite précédemment.

La pression absolue lors de l'étape (b) est préférentiellement comprise entre 0,005 MPa et 0,2 MPa.

30

La température lors de l'étape (b) est préférentiellement comprise entre 100°C et 250°C.

Le procédé de polymérisation à l'état solide peut être réalisé selon les procédés classiques connus de l'homme du métier. Le principe fondamental de ces procédés consiste à porter le sel de départ, sous air ou dans une atmosphère inerte ou sous vide, à une température inférieure à son point de fusion mais
5 suffisante pour permettre la réaction de polymérisation, généralement supérieure à la température de transition vitreuse du (co)polyimide. Un tel procédé peut donc comprendre brièvement :

- a) un chauffage du produit par diffusion conductive, convective ou par radiation,
- b) un inertage par application de vide, balayage par un gaz neutre tel que l'azote,
10 le CO₂, ou la vapeur surchauffée, ou application d'une surpression,
- c) une élimination du sous-produit de condensation par évaporation puis, balayage du gaz vecteur ou concentration de la phase gaz,
- d) une agitation mécanique ou fluidisation de la phase solide par le gaz vecteur ou vibrations peut être souhaitable afin d'améliorer les transferts thermiques et
15 massiques et également prévenir tout risque d'agglomération du solide divisé.

Préférentiellement, on utilise dans l'étape b) un moyen de maintien en mouvement des particules de sel de (co)polyimides afin de prévenir une agrégation de ces particules. On peut utiliser pour ce faire une agitation
20 mécanique, tel qu'un agitateur, une mise en rotation du réacteur, ou une agitation par vibrations, ou une fluidification par un gaz vecteur.

La masse molaire moyenne en nombre M_n des (co)polyimides peut être comprise entre 500 g/mol à 50000 g/mol.

25

Le contrôle de la masse molaire moyenne en nombre peut être obtenu :

- par l'utilisation de limiteurs de chaînes, c'est-à-dire des molécules choisies parmi les monoamines, les monoanhydrides ou les diacides en positions α, β tels qu'ils peuvent former une fonction anhydride par réaction de
30 déshydratation. Des exemples de limiteurs de chaîne sont l'anhydride phtalique, l'acide 1,2-benzènedicarboxylique, la benzylamine, le 1-aminopentane, 1-aminohexane, le 1-aminoheptane, le 1-aminoctane, le 1-

aminononane, le 1-aminodécane, le 1-aminoundécane et le 1-aminododécane,

- par un déséquilibre stœchiométrique $r = [\text{composés aromatiques (a)}] / [\text{diamines (b)}]$
- 5 - par l'utilisation d'agents de branchement, c'est-à-dire des molécules de fonctionnalité supérieure à 3,
- par l'ajustement des conditions opératoires de synthèses telles que le temps de séjour, la température, l'humidité ou la pression, ou
- par une combinaison de ces différents moyens.

10

Le contrôle de la stœchiométrie peut être fait à n'importe quel moment du procédé de fabrication.

Des catalyseurs peuvent également être introduits, et également des charges
15 inorganiques inertes ou réactives (argiles, silices ou précurseurs de silice, nanoparticules, ...), des stabilisants, des mâtifiants, des colorants, etc.

On peut utiliser des catalyseurs, ajoutés à n'importe quel moment du procédé, tel que par exemple en mélange avec la diamine et/ou l'acide tétracarboxylique, en
20 mélange au sel formé soit en solution soit par imprégnation à l'état solide.

Par ailleurs, il existe des applications pour lesquelles il est nécessaire que les polymères se présentent sous la forme de poudres. C'est le cas notamment du frittage laser ou des procédés de fabrication de composites à fibres continues à
25 partir de poudres par poudrage d'étoffes ou pultrusion de monofil de verre ou de carbone, ou encore d'autres procédés. Les technologies de production de poudres de polymères connues nécessitent soit de dissoudre un polymère dans un solvant et de précipiter dans un non solvant ; mais ceci implique l'utilisation de solvants toxiques et cancérigènes, soit de mélanger à l'état fondu le polymère
30 avec une espèce non miscible de sorte à générer une ségrégation du polymère souhaitée, soit de broyer des granulés de polymères formulés ce qui impose des étapes de micronisation et de séchages supplémentaires. Quel que soit le cas cité, les procédés sont complexes et coûteux.

Synthèse par « spray drying »

Dans cette voie, une solution des monomères ou d'un sel de ces derniers dans un solvant, généralement de l'eau, est préparée. La solution est chauffée sous
5 pression, ce qui déclenche la réaction de polymérisation. Le mélange est ensuite
« flashé », c'est-à-dire qu'on fait subir au mélange un retour à une pression
atmosphérique très rapide avec élimination de la vapeur d'eau, avant d'être
pulvérisé via une buse. Un exemple d'un tel procédé est décrit dans le brevet
US4603193. On obtient ainsi des particules de polyimide qui peuvent
10 avantageusement être soumises à une étape supplémentaire de post-
condensation en phase solide ou liquide, de sorte à augmenter la masse molaire
moyenne en nombre M_n des (co)polyimides ainsi obtenus jusqu'à la valeur
désirée.

15

Compositions

On peut utiliser le (co)polyimide de l'invention pour faire de compositions qui sont
généralement obtenues par mélange des différents composés, charges et/ou
20 additifs. On procède à plus ou moins haute température, à plus ou moins haute
force de cisaillement selon la nature des différents composés. Les composés
peuvent être introduits simultanément ou successivement. On utilise
généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, puis
fondue et soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. On peut, selon des
25 modes de réalisations particuliers, effectuer des pré-mélanges, en fondu ou non,
avant préparation de la composition finale. On peut par exemple effectuer un pré-
mélange dans une résine, par exemple du (co)polyimide, de façon à réaliser un
mélange maître.

30 L'invention concerne ainsi également un procédé de fabrication d'une composition
par mélange, en fondu ou non, de particules solides de (co)polyimides selon
l'invention avec des charges de renfort ou de remplissage et/ou des agents
modificateurs du choc et/ou des additifs.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs autres polymères tels que par exemple les polyamides, les polyesters ou les polyoléfines. Ces autres polymères représentent avantageusement moins de 40%
5 en poids par rapport au poids de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre entre 20 et 90 % en poids, préférentiellement entre 20 et 70 % en poids, et plus préférentiellement entre 35 et 65% en poids de (co)polyimide selon l'invention obtenu par le procédé de
10 polymérisation tel que décrit précédemment, par rapport au poids total de la composition.

La composition peut en outre comprendre des charges de renfort ou de remplissage. Les charges de renfort ou de remplissage sont des charges
15 classiquement utilisées pour la réalisation de compositions thermoplastiques, notamment à base de polyamide. On peut notamment citer les charges fibreuses de renfort, telles que des fibres de verre, des fibres de carbone, ou des fibres organiques, les charges non fibreuses, telles que des charges particulières, lamellaires et/ou les nanocharges exfoliables ou non exfoliables
20 comme l'alumine, le noir de carbone, les argiles, le phosphate de zirconium, le kaolin, le carbonate de calcium, le cuivre, les diatomées, le graphite, le mica, la silice, le dioxyde de titane, les zéolites, le talc, la wollastonite, les charges polymériques telles que, par exemple, des particules de diméthacrylates, les billes de verre ou de la poudre de verre. On préfère notamment utiliser les fibres
25 de renfort, telles que les fibres de verre.

La composition selon l'invention peut comprendre entre 5 et 60 % en poids de charges de renfort ou de remplissage, préférentiellement entre 10 et 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30

La composition selon l'invention comprenant le (co)polyimide tel que défini précédemment peut comprendre au moins un agent modificateur du choc, c'est-à-dire un composé capable de modifier la résistance aux chocs d'une composition

(co)polyimide. Ces composés modificateurs du choc comprennent préférentiellement des groupements fonctionnels réactifs avec le (co)polyimide. On entend selon l'invention par groupements fonctionnels réactifs avec le (co)polyimide, des groupements capables de réagir ou d'interagir chimiquement avec les fonctions résiduelles anhydride, acide ou amine du (co)polyimide, notamment par covalence, interaction ionique ou hydrogène ou liaison de van der Walls. De tels groupements réactifs permettent d'assurer une bonne dispersion des agents modificateurs de chocs dans la matrice (co)polyimide. On peut citer par exemple les fonctions anhydrides, époxydes, esters, amines, acides carboxyliques, les dérivés carboxylates ou sulfonates.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs généralement utilisés pour la fabrication de compositions polyimides ou polyamides. Ainsi, on peut citer les lubrifiants, les agents ignifugeants, les plastifiants, les agents nucléants, les agents anti-UV, les catalyseurs, les antioxydants, les antistatiques, les colorants, les matifiants, les additifs d'aide au moulage ou autres additifs conventionnels.

Ces charges, agents de renfort de chocs et/ou additifs peuvent être ajoutés au (co)polyimide par des moyens usuels adaptés bien connus dans le domaine des plastiques techniques, tel que par exemple lors de la salification, après la salification, lors de la polymérisation à l'état solide, ou en mélange en fondu.

Les compositions (co)polyimides sont généralement obtenues par mélange des différents composés entrant dans la composition à froid ou en fondu. On procède à plus ou moins haute température, à plus ou moins haute force de cisaillement selon la nature des différents composés. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, puis fondue et soumise à une force de cisaillement, et véhiculée.

On peut mélanger tous les composés en phase fondue au cours d'une unique opération, par exemple au cours d'une opération d'extrusion. On peut par

exemple procéder à un mélange de granulés des matériaux polymériques, les introduire dans le dispositif d'extrusion afin de les fondre et de les soumettre à un cisaillement plus ou moins important. On peut, selon des modes de réalisations particuliers, effectuer des pré-mélanges, en fondu ou non, de certains des
5 composés avant préparation de la composition finale.

Applications

Le (co)polyimide ou les diverses compositions selon l'invention peuvent être
10 utilisées pour tout procédé de mise en forme de fabrication d'articles plastiques.

L'invention concerne ainsi également un procédé de fabrication d'article plastique mettant en œuvre des particules solides de (co)polyimide selon l'invention. On peut citer à cette effet diverses techniques telles que le procédé de moulage,
15 notamment le moulage par injection, l'extrusion, l'extrusion soufflage, ou encore le rotomoulage, notamment dans le domaine de l'automobile, de l'électronique, l'aéronautique et de l'électricité par exemple. Le procédé d'extrusion peut notamment être un procédé de filage ou de fabrication de films.

20 La présente invention concerne par exemple la fabrication d'articles de type étoffes imprégnées ou articles composites à fibres continues. Ces articles peuvent notamment être fabriqués par mise en présence d'une étoffe et des particules de (co)polyimide selon l'invention à l'état solide ou fondu. Les étoffes sont des surfaces textiles obtenues par assemblage de fils ou de fibres
25 solidarisés par un procédé quelconque, tel que notamment collage, feutrage, tressage, tissage, tricotage. Ces étoffes sont aussi désignées comme des réseaux fibreux ou filamenteux, par exemple à base de fibres de verre, de fibres de carbone ou autres. Leur structure peut être aléatoire, unidirectionnelle (1D), ou multidirectionnelle (2D, 2,5D, 3D ou autre).

30

Les particules de (co)polyimides de l'invention peuvent notamment être utilisées dans des procédés de fabrication d'articles par fusion sélective de couches de poudre de polymères, notamment le prototypage rapide par frittage en phase

solide à l'aide d'un laser. La fabrication par fusion sélective de couches est un procédé de fabrication d'articles consistant à déposer des couches de matériaux sous forme de poudre, à fondre de manière sélective une partie ou un domaine d'une couche, et de venir déposer une nouvelle couche de poudre et de fondre de nouveau une partie de cette couche et ainsi de suite de manière à obtenir l'objet désiré. La sélectivité de la partie de la couche à fondre est obtenue par exemple grâce à l'utilisation d'absorbants, d'inhibiteurs, de masques, ou à travers l'apport d'énergie focalisée, comme par exemple un rayonnement électromagnétique tel qu'un rayon laser. On préfère notamment le frittage par additivation de couches, particulièrement le prototypage rapide par frittage à l'aide d'un laser.

Un langage spécifique est utilisé dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ce langage spécifique.

Le terme « et/ou » inclut les significations « et », « ou », ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

25

Normes de mesures :

Les températures de fusion (T_f) et de cristallisation au refroidissement (T_c) des (co)polyimides sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »), à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1, à une vitesse de 10°C/min. Les T_f et T_c des (co)polyimides sont déterminées au sommet des pics de fusion et de cristallisation. La température de transition vitreuse (T_g) déterminée sur le même appareil à une vitesse de 40 °C/min

(lorsque cela est possible, elle est déterminée à 10°C/min et spécifiée dans les exemples). Les mesures sont faites après fusion du (co)polyimide formé à $T > (T_f \text{ du (co)polyimide} + 20^\circ\text{C})$.

- 5 Lorsque l'on synthétise des polyimides à partir de sels, la température de fusion du sel est déterminée comme la température de fin de l'endotherme mesurée par chauffage du sel à 10°C/min.

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) est réalisée sur un appareil Perkin-Elmer
10 TGA7 sur un échantillon d'environ 10 mg, par chauffage à 10°C/min sous balayage d'azote jusqu'à 600°C.

L'analyse RMN du proton est effectuée sur un spectromètre Brüker AV500.

15 **Exemple 1 : préparation de Polyimide PI MPMDPMA à partir d'un tétra-acide à 200°C**

Dans un réacteur de 100 mL est dissout 2,1693 g (0,0081 mol) d'acide
20 pyromellitique (PMA) à 94,9% (Sigma-Aldrich) dans 70 g d'éthanol pur sous agitation sous un léger balayage d'azote. Dans ce réacteur est ajoutée au pousse seringue en 1 heure une solution contenant 0,9508 g (0,0081 mol) de 2-méthylpentane-1,5-diamine (MPMD) à 99%. 10 mL d'éthanol est utilisé pour rincer le pousse seringue. Le milieu réactionnel agité est chauffé à 70°C et maintenu pendant 2h30. Le sel de polyimide formé précipite et est récupéré par
25 évaporation totale de l'éthanol à 60°C sous pression réduite. La poudre de sel est blanche et fine. La température de fusion du sel est de 245°C.

Le sel est ensuite porté à 200°C sous balayage d'azote pendant 25 min pour obtenir le polyimide.

Le polyimide présente une température de fusion de 338°C (enthalpie de fusion
30 $\Delta H_f=36\text{J/g}$), une température de cristallisation de 269°C et une $T_g=187^\circ\text{C}$. Comparé aux propriétés thermiques du PEEK, le polyimide PI MPMDPMA présente une température de fusion similaire mais présente l'avantage d'avoir une température de transition vitreuse 37°C supérieure à celle du PEEK.

Il apparaît que le PI MPMDPMA amorce sa dégradation à partir de 398°C (1% de perte de masse) et atteint 5% de perte de masse à 437°C.

Ainsi, le PI MPMDPMA peut être transformé par refusion entre 338°C et 398°C sans dégradation massive.

5

Exemple 2 : préparation de Polyimide PI MPMDPMA à partir d'un tétra-acide à 300°C

10 Le sel de l'exemple 1 est chauffé à 10°C/min jusqu'à 300°C sous balayage d'azote puis est refroidi immédiatement jusqu'à température ambiante.

Les propriétés thermiques du polyimide formé sont mesurées : Tf=322°C (enthalpie de fusion $\Delta H_f=38$ J/g) et Tc=236°C. Les températures Tf et Tc apparaissent plus faibles que celles mesurées sur le polyimide préparé selon l'exemple 1. On préfère donc effectuer la polymérisation à une température
15 inférieure à la température de fusion du sel.

Exemple 3 : préparation de Polyimide PI MPMDPMA à partir d'un diester-diacide à 200°C

20 On prépare un dérivé diester-diacide de l'anhydride pyromellitique à partir de la réaction de l'anhydride pyromellitique avec de l'éthanol. Dans un ballon contenant 300 mL d'éthanol (5,14 mol) absolu anhydre est introduit 15 g (0,069 mol) d'anhydride pyromellitique (RN CAS : 89-32-7) à 99,7% fourni par Lonza. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures. L'éthanol ouvre les
25 fonctions anhydride et produit un dérivé diester-diacide de l'anhydride pyromellitique. Le produit est récupéré par évaporation de l'éthanol en excès dans un rotavapor. Une poudre blanche est obtenue. La structure chimique du diester-diacide dérivé de l'anhydride pyromellitique est confirmée par analyse RMN dans le DMSO deutéré.

30

On prépare un sel de MPMD et du diester-diacide dérivé de l'anhydride pyromellitique par ajout d'une solution contenant 5 mL d'éthanol absolu et 0,272 g (2,34 mmol) de 2-méthylpentane-1,5-diamine (MPMD) à 99% à une solution

contenant 5 mL d'éthanol absolu et 0,729 g (2,34 mmol) du dérivé diester-diacide de l'anhydride pyromellitique préparé précédemment, à température ambiante et sous agitation. Après deux heures d'agitation à température ambiante, le précipité formé est récupéré par filtration. La poudre de sel blanche est obtenue et séchée à l'étuve à 50°C sous vide pour retirer toute trace d'éthanol résiduel.

5

Le sel présente une température de fusion de 216°C.

La polymérisation du sel est effectuée par chauffage du sel à 200°C sous balayage d'azote pendant environ 30 min. On obtient un polyimide ayant les propriétés thermiques suivantes : $T_f=342^\circ\text{C}$ ($\Delta H_f=21\text{ J/g}$), $T_c=303^\circ\text{C}$ et $T_g=191^\circ\text{C}$. Il apparaît que la température de cristallisation est plus élevée que le polyimide de l'exemple 1, mais également une enthalpie de fusion plus faible.

10

On préfère avoir une enthalpie de fusion plus élevée, signifiant que le polymère est plus cristallin.

REVENDEICATIONS

1. (Co)polyimide thermoplastique, semi-aromatique obtenu par polymérisation des composés suivants :
 - 5 (a) au moins un composé aromatique comprenant 2 fonctions anhydride et/ou ses dérivés acide carboxylique et/ou ester ; et
 - (b) une ou plusieurs diamines aliphatiquesdans lequel ladite ou lesdites diamines aliphatiques sont choisies parmi les diamines de formule (I) $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ avec R étant un radical divalent hydrocarboné aliphatique saturé, dont les deux fonctions amines sont
10 séparées par 4 à 6 atomes de carbone, et dont 1 ou 2 atomes d'hydrogène du radical divalent sont substitués par 1 ou 2 groupes méthyle et/ou éthyle; et éventuellement les diamines de formule (II) $\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$ avec R' étant un radical divalent hydrocarboné, aliphatique, cycloaliphatique, ou arylaliphatique,
15 saturé et/ou insaturé, qui comprend éventuellement des hétéroatomes; ou au moins un sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir des monomères (a) et (b).
2. (Co)polyimide selon la revendication 1 dont la masse volumique réelle est
20 supérieure ou égale à $0,9 \text{ g/cm}^3$, de préférence supérieure ou égale à 1 g/cm^3 .
3. (Co)polyimide selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il a une température de transition vitreuse Tg supérieure à 100°C .
- 25 4. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est semi-cristallin.
5. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est transformable par des procédés de transformation
30 des thermoplastiques tels que le moulage, l'extrusion ou le soufflage.

6. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il a une température de fusion Tf comprise entre 100 et 350°C.
- 5 7. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé aromatique comprenant 2 fonctions anhydride est choisi dans le groupe constitué par : l'anhydride pyromellitique, le 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique dianhydride, le 2,3,3',4'-biphényltétracarboxylique dianhydride, le 2,2',3,3'-biphényltétracarboxylique dianhydride, le 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride, le 2,2',3,3'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride, le 1,2,3,4-cyclopentane-tétracarboxylique dianhydride, le 1,2,5,6-naphthalène-tétracarboxylique dianhydride, le 2,3,6,7-naphthalène-tétracarboxylique dianhydride, le 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphényl) hexafluoropropane tétracarboxylique dianhydride, le 4,4'-oxydiphthalique dianhydride, le 2,2-bis(3,4-dicarboxyphénol sulfone dianhydride, le dianhydride de Bisphénol A, le 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique dianhydride et leurs mélanges.
- 10
- 15
- 20 8. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé aromatique comprenant des fonctions acides carboxyliques dérivés des 2 fonctions anhydride est choisi dans le groupe constitué par : l'acide pyromellitique, l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,3,3',4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-biphényltétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,2,3,4-cyclopentane-tétracarboxylique, l'acide 1,2,5,6-naphthalène-tétracarboxylique, l'acide 2,3,6,7-naphthalène-tétracarboxylique, l'acide 2,3,5,6-pyridine-tétracarboxylique, l'acide 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-tétraphénylesilane-tétracarboxylique, l'acide tétrahydrofuran-2,3,4,5-tétracarboxylique, l'acide 2,2'-bis-(3,4-bicarboxyphényl) hexafluoropropane tétracarboxylique, l'acide 4,4'-oxydiphthalique et leurs mélanges..
- 25
- 30

9. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine de formule I est choisie dans le groupe constitué par : la 2-éthyl tétraméthylène 1,4-diamine, la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine ou un mélange de celles-ci.
- 5
10. (Co)polyimide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine de formule I est la 2-méthylpentaméthylène 1,5-diamine.
- 10 11. Procédé de fabrication de (co)polyimide tel que défini à l'une des revendications 1 à 10 par polymérisation en solution des monomères (a) et (b) ou sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir des monomères (a) et (b).
12. Procédé de fabrication de (co)polyimide tel que défini à l'une des
15 revendications 1 à 10 par polymérisation à l'état solide des monomères (a) et (b) ou du sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir des monomères (a) et (b).
13. Procédé de fabrication de (co)polyimide tel que défini à l'une des
20 revendications 1 à 10 par polymérisation à l'état fondu des monomères (a) et (b) ou du sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir des monomères (a) et (b).
14. Sel de carboxylate d'ammonium obtenu à partir d'un ou plusieurs composés
25 (a) et une ou plusieurs diamines aliphatiques (b), lesdits composés (a) et lesdites diamines (b) étant tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 10.
15. Composition comprenant le (co)polyimide tel que défini à l'une quelconque
30 des revendications 1 à 10 et des charges et/ou additifs.
16. Particules solides de (co)polyimide à base de (co)polyimide selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dont le diamètre médian D50 est inférieur ou égal à 20 μm , de préférence compris entre 2 μm et 10 μm .

17. Procédé de fabrication d'article plastique mettant en œuvre des particules solides de (co)polyimide selon la revendication 16, par refusion desdites particules puis mise en forme d'un article par extrusion, moulage ou soufflage des particules fondues.
- 5
18. Article plastique obtenu à partir du (co)polyimide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou de la composition telle que définie à la revendication 15.
- 10
19. Article plastique selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une pièce moulée, extrudée ou soufflée.
20. Article plastique selon la revendications 19, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une pièce moulée par injection, d'un composite à fibres continues, d'un film, d'une fibre, d'un fil ou d'un filament.
- 15
21. Article plastique selon la revendications 19, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une pièce tissée ou tricotée à partir de fibres, de fils, ou de filaments à base de (co)polyimide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 20

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 762043
FR 1251644

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	US 6 066 710 A (BECKER KEVIN H [US] ET AL) 23 mai 2000 (2000-05-23) * exemple 7 * * colonne 2, ligne 34 - ligne 35 * * colonne 4, ligne 14 - ligne 15 * * colonne 5, ligne 24 - ligne 32 *	1-13,15, 17-21 14,16	C08G73/10 C08L79/08 C07C211/63 C07C63/313 C07C63/33 C08J5/18 D01F6/74
X A	US 2011/065257 A1 (HONG WENBIN [US] ET AL) 17 mars 2011 (2011-03-17) * exemple 4 * * revendication 1 *	1-13,15, 17-21 14,16	D03D15/00 B01J13/14
X,D A	US 5 922 167 A (ROSENFELD GERALD C [US]) 13 juillet 1999 (1999-07-13) * revendication 1 * * colonne 2, ligne 34 - ligne 35 * * colonne 4, ligne 13 * * colonne 5, premier tableau, composition 11 *	1-13,15, 17-21 14,16	
X,D A	US 5 104 966 A (DAVID HARRIS B [US]) 14 avril 1992 (1992-04-14) * exemple 5 * * revendication 1 *	1-13,15, 17-21 14,16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C08J C08L
X A	US 5 413 888 A (SACRIPANTE GUERINO G [CA] ET AL) 9 mai 1995 (1995-05-09) * revendication 1 * * exemple I *	1-13,15, 17-21 14,16	
X	US 2 867 609 A (MURRAY EDWARDS WALTER ET AL) 6 janvier 1959 (1959-01-06) * revendications 1,2 * * colonne 2, ligne 2 - ligne 7 * * colonne 2, ligne 26 - ligne 34 * * colonne 2, ligne 40 - ligne 44 *	1-21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juin 2012		Barrère, Matthieu	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1251644 FA 762043**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-06-2012

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6066710	A	23-05-2000	CA 2348393 A1	11-05-2000
			CN 1332766 A	23-01-2002
			EP 1141092 A1	10-10-2001
			JP 2002528615 A	03-09-2002
			TW 522157 B	01-03-2003
			US 6066710 A	23-05-2000
			WO 0026277 A1	11-05-2000

US 2011065257	A1	17-03-2011	CN 101779268 A	14-07-2010
			JP 2010531385 A	24-09-2010
			KR 20100039845 A	16-04-2010
			TW 200920807 A	16-05-2009
			US 2009038750 A1	12-02-2009
			US 2011065257 A1	17-03-2011

US 5922167	A	13-07-1999	CA 2222053 A1	16-07-1998
			EP 0854179 A1	22-07-1998
			JP 2941754 B2	30-08-1999
			JP 10204405 A	04-08-1998
			US 5922167 A	13-07-1999

US 5104966	A	14-04-1992	AUCUN	

US 5413888	A	09-05-1995	AUCUN	

US 2867609	A	06-01-1959	AUCUN	
