

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 novembre 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/103145 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 33/12, C03C 14/00, B60R 13/00, A63B 53/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000862

(22) Date de dépôt international : 8 avril 2005 (08.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0403761 9 avril 2004 (09.04.2004) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, FR-92800
Puteaux (FR). CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR];
3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEIBLER,
Ludwik [FR/FR]; 29, avenue de Lamballe, F-75016 Paris
(FR). ILIOPOULOS, Ilias [FR/FR]; 49, rue Gabriel
Lamé, F-75012 Paris (FR). FRELUCHE, Mathilde
[FR/FR]; 70, rue Albert, F-75013 Paris (FR). FLAT,
Jean-Jacques [FR/FR]; 5, place Saint-Jean, F-27170
Goupillères (FR). BONNET, Anthony [FR/FR]; 14, rue
du Mont-Rôti, F-27170 Beaumont Le Roger (FR).

(74) Mandataire : SENNINGER, Thierry; Arkema, Dé-
partement Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet, La
Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HYBRID TRANSPARENT POLYAMIDE/POLYACRYL MATERIALS EXHIBITING THERMOMECHANICAL
PERFORMANCES AND IMPROVED CHEMICAL RESISTANCE

(54) Titre : MATERIAUX HYBRIDES POLYAMIDE/POLYACRYLIQUE TRANSPARENTS A PERFORMANCES THERMO-
MECANIQUES ET A TENUE CHIMIQUE AMELIOREE.

(57) Abstract: The invention relates to a material obtainable by reacting a functional PMMA carrier comprising a carrier group of
at least one acid, acid salt, anhydride or epoxy function with a polyamide ended by a primary amine or acid function whose mean
molecular mass value ranges from 1000 to 10000 g/mol. The inventive material exhibits an excellent transparency, high thermome-
chanical performances and chemical resistance.

(57) Abrégé : La présente invention décrit un matériau obtenu par la réaction d'un PMMA fonctionnel porteur comprenant un grou-
pement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde, avec un polyamide terminé par une fonction amine
primaire ou acide, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol. Ce matériau présente
une bonne transparence ainsi que de bonnes performances thermomécaniques et de tenue chimique.

WO 2005/103145 A1

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**MATERIAUX HYBRIDES POLYAMIDE/POLYACRYLIQUE TRANSPARENTS
A PERFORMANCES THERMOMECHANIQUES ET A TENUE CHIMIQUE
AMELIOREE**

La présente invention se rapporte à copolymère greffé constitué d'un tronc en
5 PMMA et de greffons en polyamide de masse moléculaire moyenne en nombre
inférieure comprise entre 1000 et 10000 g/mol. Ce copolymère greffé est
obtenu par la réaction d'un PMMA fonctionnel avec un polyamide de faible
masse à terminaison amine ou acide. On obtient un matériau qui présente une
bonne transparence ainsi que de bonnes propriétés thermomécaniques et une
10 bonne tenue chimique.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un matériau apprécié pour ses
excellentes propriétés optiques. Il est cependant limité en terme de tenue
thermomécanique car sa température de transition vitreuse (notée T_g) est de
105°C (pour un PMMA obtenu par une polymérisation radicalaire). Il est
15 également limité en terme de résistance à la fissuration sous contrainte (*stress-*
cracking). La recherche a permis de trouver un certain nombre de solutions
pour améliorer ces performances. Ainsi, la copolymérisation du méthacrylate de
méthyle (MAM) avec l'acide méthacrylique (AMA) peut donner des copolymères
possédant des tenues thermomécaniques plus élevées, il s'agit par exemple du
20 grade Orogilas HT121 de la demanderesse. On peut également citer le procédé
d'imidisation des PMMA par extrusion réactive avec une amine pour donner les
matériaux connus sous l'appellation KAMAX® de la société Rohm et Haas. Ces
solutions présentent toutefois des limitations qui excluent ces matériaux
méthacryliques d'applications particulièrement exigeantes d'un point de vue
25 chimique et/ou thermique.

La Demanderesse a constaté qu'un matériau comprenant un copolymère greffé
constitué d'un tronc en PMMA et de greffons en polyamide de masse
moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol présente
une bonne transparence et une bonne résistance thermomécanique et
30 chimique.

[Art antérieur]

EP 0 500 361 A2 décrit les alliages PMMA/PA réalisés en utilisant un copolymère greffé obtenu par réaction à l'état fondu d'un PMMA porteur de fonctions anhydride glutarique et d'un polyamide terminé par une fonction amine comme compatibilisant d'un mélange de PMMA et de PA. Le copolymère greffé peut être préparé *in situ* au cours de la fabrication de l'alliage.

EP 0 438 239 A2 décrit l'utilisation comme agent de compatibilisation d'un copolymère greffé obtenu par réaction à l'état fondu d'un PMMA porteur de fonctions anhydrides glutariques et d'un polyamide.

10

EP 0 537 767 A1 décrit un matériau obtenu par la réaction d'un PMMA porteur de fonctions anhydride glutarique, d'une résine thermoplastique pouvant être un polyamide et d'un copolymère porteur de fonctions époxyde.

Aucun de ces documents ne fait mention de l'avantage à utiliser un polyamide de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol pour obtenir un nouveau matériau présentant à la fois transparence et résistance thermomécanique et chimique.

20

[Brève description de l'invention]

Un premier objet de l'invention est relatif à un copolymère greffé constitué d'un tronc comprenant majoritairement du MAM et de greffons en polyamide qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol.

25

Un autre objet de l'invention est relatif au procédé de préparation du copolymère greffé qui consiste à faire réagir un PMMA fonctionnel comprenant au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde, avec un polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide, de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre

30

1000 et 10000 g/mol. De préférence, le PMMA fonctionnel comprend au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide et/ou anhydride.

Un autre objet de l'invention est relatif à un matériau comprenant le copolymère greffé selon l'invention.

[Figures]

Les figures 1a, 1b et 1c sont des clichés de microscopie TEM de l'échantillon E2 obtenu à partir d'un polyamide terminé par une fonction amine primaire -NH₂ de masse moléculaire moyenne en nombre 2500 g/mol.

Les figures 2a, 2b et 2c sont des clichés de microscopie TEM de l'échantillon comparatif CE9 obtenu à partir d'un polyamide terminé par une fonction amine primaire -NH₂ de masse moléculaire moyenne en nombre 15000 g/mol.

[Description détaillée]

S'agissant du PMMA fonctionnel, celui-ci est un copolymère du MAM comprenant en poids de 0,5 à 30%, avantageusement de 0,5 à 20%, de préférence de 0,5 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 5%, d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

Le PMMA fonctionnel peut comprendre aussi éventuellement un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde. Le comonomère copolymérisable avec le MAM est choisi par exemple parmi les monomères suivants :

- les monomères acryliques de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ où R_1 désigne un groupement alkyle en C₁-C₄₀ linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy, alcoxy, cyano, tels que par exemple l'acrylate de méthyle,

- d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertibutyle, de 2-éthylhexyle, les acrylates d'hydroxyalkyle, l'acrylonitrile ;
- les monomères méthacryliques de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ où R_2 désigne un groupement alkyle en C_2-C_{40} linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy, alcoxy, cyano, amino ou époxy tels que par exemple le méthacrylate d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertibutyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle, le méthacrylonitrile ;
 - les monomères vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, les styrènes substitués comme l'alpha-méthylstyrène, le monochlorostyrène, le tertbutyl styrène.

Avantageusement, le comonomère A ne contient qu'une seule double liaison $\text{C}=\text{C}$. De préférence, le comonomère A est un monomère acrylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ dans lequel R_1 est un alkyle en C_1-C_8 tel que par exemple l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de 2-éthyl hexyle ou bien un monomère méthacrylique $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ dans lequel R_2 est un alkyle en C_2-C_8 tel que le méthacrylate d'éthyle, de propyle, de butyle, de 2-éthyl hexyle.

Le PMMA fonctionnel comprend :

- de 70 à 99,5% de MAM,
- de 0 à 20% d'un comonomère A ayant au moins une double liaison $\text{C}=\text{C}$, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde,
- de 0,5 à 30% d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

Avantageusement, il comprend :

- de 80 à 99,5% de MAM,

- de 0 à 10% d'un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde,
- de 0,5 à 20% d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

De préférence, il comprend :

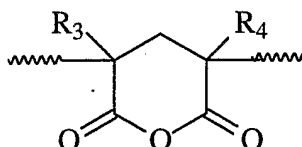
- de 90 à 99,5% de MAM,
- de 0 à 5% d'un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde,
- de 0,5 à 10% d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

Le groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde peut être :

- un monomère comprenant une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde ;

et/ou

- un groupement anhydride glutarique de formule :

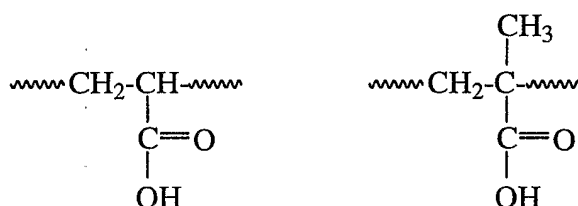


dans laquelle R₃ et R₄ désignent H ou un radical méthyle.

Dans le cas où le groupement est un monomère comprenant une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde, celui-ci copolymérise avec le MAM par un mécanisme radicalaire.

A titre d'exemple de monomère porteur d'au moins une fonction acide, on peut citer l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 1-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonique, l'acide alkyl allyl sulfosuccinique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléïque.

De préférence, il s'agit de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique car ces deux monomères copolymérisent très bien avec le MAM. L'acide méthacrylique est tout particulièrement préféré. En effet, lorsque la copolymérisation est conduite milieu dispersé aqueux, l'acide acrylique reste en grande partie solubilisé dans l'eau ce qui n'est pas le cas avec l'acide méthacrylique. Les groupements porteurs d'une fonction acide sont alors les suivants :



A partir d'une fonction acide, on peut obtenir par des techniques connues la fonction sel d'acide. Un monomère porteur d'au moins une fonction sel d'acide est donc issu d'un monomère porteur d'au moins une fonction acide par une réaction de neutralisation. Un monomère porteur d'au moins une fonction sel d'acide est dérivé d'un monomère porteur d'au moins une fonction acide de la liste précédente. Le cation du sel d'acide peut être par exemple Li^+ , Na^+ , K^+ , un sel d'ammonium quaternaire.

A titre d'exemple de monomère porteur d'au moins une fonction anhydride, on peut citer l'anhydride maléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique.

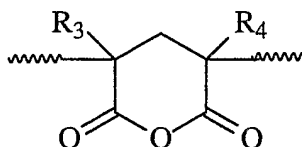
A titre d'exemple de monomère porteur d'au moins une fonction époxyde, on peut citer les esters de glycidyle aliphatiques ou les éthers de glycidyle aliphatique tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, les esters de

glycidyle alicyclique ou les éthers de glycidyle alicyclique tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

- 5 Le méthacrylate de glycidyle est un monomère préféré car comme le MAM, il s'agit d'un ester méthacrylique et que par conséquent, il copolymérise efficacement avec le MAM.

Le PMMA fonctionnel est obtenu par la copolymérisation du MAM avec au moins un monomère porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde, éventuellement en présence d'un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde. La copolymérisation peut avoir lieu en masse, en solution dans un solvant, ou bien en milieu dispersé (suspension, émulsion, microémulsion). La copolymérisation est initiée à l'aide d'un ou plusieurs amorceur(s) radicalaire(s) connus de l'homme du métier choisi(s) parmi les peroxydes de diacyles, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals, les composés azoïques. Les amorceurs radicalaires pouvant convenir sont par exemple le carbonate d'isopropyle, le peroxyde de benzoyle, de lauroyle, de caproyle, de dicumyle, le perbenzoate de tertiobutyle, le 2-éthyl perhexanoate de tertiobutyle, l'hydroperoxyde de cumyle, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le peroxyisobutyrate de tertiobutyle, le peracétate de tertiobutyle, le perpivalate de tertiobutyle, le perpivalate d'amyle, le peroctoate de tertiobutyle, l'azodiisobutyronitrile (AIBN), l'azodiisobutyramide, le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), le 4,4'-azo-bis(4-cyanopentanoïque. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange d'amorceurs radicalaires choisis dans la liste ci-dessus. L'amorceur radicalaire préféré est l'azodiisobutyronitrile.

Le PMMA fonctionnel peut aussi comprendre des groupements anhydride glutarique représentés par la formule :



dans laquelle R₃ et R₄ désignent H ou un radical méthyle.

- 5 Ceux-ci sont obtenus par une réaction intramoléculaire entre deux fonctions accolées, par exemple entre deux fonctions acide, entre une fonction acide et une fonction ester ou entre deux fonctions ester. Ce type de groupements est particulièrement apprécié en raison de leur grande réactivité vis-à-vis des fonctions amine primaire du polyamide.

10

- Lorsque le PMMA fonctionnel comprenant des groupements anhydride glutarique est préparé à partir d'acide acrylique ou méthacrylique, la transformation des fonctions acide en fonctions anhydride glutarique est souvent incomplète. Le PMMA fonctionnel comprend donc à la fois des
- 15 groupements anhydride glutarique et des groupements acide acrylique ou méthacrylique (qui n'ont pas réagi pour donner de fonctions anhydride glutarique). Ce type de PMMA fonctionnel est tout particulièrement préféré car les groupements anhydride glutarique sont très réactifs, surtout avec les les fonctions amine primaire. De plus, les groupements anhydride glutarique sont
- 20 introduits plus facilement dans le PMMA fonctionnel que par la copolymérisation directe du MAM avec l'anhydride maléïque ou avec un autre monomère porteur d'un groupement anhydride.

- La proportion relative des fonctions acide et des fonctions anhydride glutarique
- 25 dépend de la teneur en fonctions acide initiales et des conditions de la déshydratation (température, temps de réaction, pression, présence ou non d'un catalyseur,...). La teneur globale des fonctions acide et des fonctions anhydride glutarique est comprise entre 0,5 et 30%, avantageusement entre 0,5 et 20%, de préférence entre 0,5 et 10%, encore plus préférentiellement entre
- 30 0,5 et 5%. La proportion relative (en poids) des fonctions anhydride glutarique

par rapport aux fonctions anhydride glutarique et des fonctions acide (c'est-à-dire le pourcentage en poids fonctions anhydride glutarique / (fonctions anhydride glutarique + fonctions acides)) est quant à elle comprise entre 1 et 100%, de préférence entre 10 et 90%.

5

Pour l'obtention d'un PMMA fonctionnel porteur de groupements anhydride glutarique, on peut utiliser l'une des méthodes décrites dans les documents **EP 0318197 B1**, **Japanese Kokai 60/231756**, **Japanese Kokai 61/254608** ou **Japanese Kokai 61/43604**, **GB 1437176**, **US 4789709**. Selon la méthode
10 décrite dans **EP 0 318 197**, on fait réagir un PMMA homo- ou copolymère avec une amine secondaire. La réaction permettant d'obtenir les groupements anhydride glutarique est conduite à une température supérieure à 150°C, de préférence entre 200 et 280°C, éventuellement en présence d'une pression réduite inférieure à 1 bar et éventuellement en présence d'un catalyseur acide
15 ou basique. Elle peut être réalisée dans une extrudeuse présentant un puits de dégazage ou bien dans un dévolatiliseur.

20 La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du PMMA fonctionnel est généralement comprise entre 10000 et 500000 g/mol. Préférentiellement, M_w est comprise entre 50000 et 200000 g/mol car d'une part les très faibles masses risquent d'affecter la température de transition vitreuse (T_g) du polymère alors que les très hautes masses affectent sa fluidité et rend sa
25 transformation à l'état fondu difficile. L'homme du métier sait régler la masse moléculaire moyenne en poids, par exemple en introduisant un agent de transfert et/ou à l'aide du paramètre température de polymérisation.

30 **S'agissant du polyamide**, celui-ci peut être un homopolyamide ou un copolyamide terminé par une fonction amine primaire ou une fonction acide. De préférence, il s'agit d'une fonction amine primaire, laquelle présente une bonne

réactivité vis-à-vis des fonctions acide, sels d'acide, anhydride ou époxyde. La fonction amine primaire est très réactive vis-à-vis des fonctions acide ou anhydride.

- 5 Avantageusement, afin d'apporter la résistance thermomécanique au matériau selon l'invention, le polyamide possède une température de fusion comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 140 et 250°C.

10 On entend par homopolyamide les produits de condensation d'un lactame (ou de l'acide correspondant) ou d'un diacide avec une diamine (ou leurs sels). On ne tient pas compte du limiteur de chaîne qui peut être un diacide, un monoacide, une diamine ou une monoamine dans le cas des lactames et un autre diacide ou une autre diamine dans le cas des polyamides résultant de la condensation d'une diamine avec un diacide. On entend par copolyamide les
15 précédents dans lesquels il y a au moins un monomère de plus que nécessaire, par exemple deux lactames ou une diamine et deux acides ou encore une diamine, un diacide et un lactame.

20 Le polyamide est choisi parmi le PA 6, PA 6-6, PA 11, PA 12 et leurs copolymères. De préférence, il s'agit de PA 6 car ce polyamide apporte une bonne résistance au solvant par sa cristallinité ainsi qu'une bonne résistance thermomécanique.

25 Selon un premier type le copolyamide résulte de la condensation d'au moins deux acides alpha-oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone. Le copolyamide de ce premier type peut comprendre aussi des motifs qui sont des restes de diamines et de diacides carboxyliques.

A titre d'exemple de diacide carboxylique, on peut citer des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, nonanedioïque et l'acide dodécanedioïque.

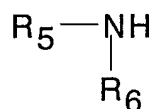
- 5 A titre d'exemple de diamine, on peut citer l'hexaméthylène-diamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine.

- 10 A titre d'exemple d'acide alpha-oméga aminocarboxylique, on peut citer l'acide aminocaproïque, l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque.

A titre d'exemple de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le laulolactame.

- 15 Selon un deuxième type, le copolyamide résulte de la condensation d'au moins un acide alpha-oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha-oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut. La diamine peut être une diamine aliphatique
20 branchée, linéaire ou cyclique ou encore arylique. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

- 25 Pour que le polyamide soit terminé par une fonction amine primaire, on peut utiliser un limiteur de chaîne de formule :



- dans laquelle R₅ est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, R₆ est un groupement ayant jusqu'à
30 20 atomes de carbone alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique limiteur peut être par exemple la laurylamine ou l'oleylamine.

Le polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide a une masse
5 moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 1000 et 10000 g/mole,
plutôt comprise entre 1000 et 7000 g/mol, avantageusement comprise entre
1000 et 5000 g/mol, de préférence comprise entre 1000 et 3000 g/mol. Cette
masse moléculaire moyenne est déterminée à l'aide de la chromatographie
d'exclusion stérique étalonnée à l'aide d'échantillons de PMMA. M_n est donc
10 donnée en équivalents PMMA.

Les limitateurs monofonctionnels de polymérisation préférés sont la laurylamine
et l'oléylamine. Les polyamides peuvent être fabriqués selon des procédés
connus de l'homme du métier, par exemple par polycondensation en autoclave.
15 La polycondensation s'effectue à une température comprise en général entre
200 et 300 °C, sous vide ou sous atmosphère inerte, avec agitation du mélange
réactionnel. La longueur de chaîne moyenne du polyamide est déterminée par
le rapport molaire initial entre le monomère polycondensable ou le lactame et le
limiteur de chaîne. Pour le calcul de la longueur de chaîne moyenne, on compte
20 habituellement une molécule de limiteur de chaîne pour une chaîne
d'oligomère.

Copolymère greffé

Le copolymère greffé selon l'invention est obtenu par la réaction du PMMA
25 fonctionnel et du polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide.
Si le polyamide est terminé par une fonction amine primaire, le PMMA
fonctionnel est de préférence porteur de fonctions acide, sels d'acide, anhydride
ou époxyde. Si le polyamide est terminé par une fonction acide, le PMMA
fonctionnel est porteur de préférence de fonctions époxyde.

30

Lors de la réaction du PMMA fonctionnel et du polyamide terminé par une
fonction amine primaire ou acide, il se forme un copolymère greffé, noté

- PMMA(g)PA, constitué d'un tronc qui est issu du PMMA fonctionnel et de greffons en polyamide (pour plus de détails sur les copolymères greffés, on peut se reporter à Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, 3^{ème} édition, Volume 6, page 798). Le copolymère greffé est donc constitué d'un
- 5 tronc comprenant majoritairement du MAM et de greffons en polyamide qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol. Le tronc comprend de 70 à 99,5%, avantageusement de 80 à 99,5%, de préférence de 90 à 99,5%, de MAM.
- 10 Selon la nature du PMMA fonctionnel, des quantités de PMMA fonctionnel et de polyamide que l'on introduit ainsi que des conditions de la réaction, on peut obtenir un copolymère greffé plus ou moins riches en greffons. En moyenne, il y a pour un tronc de 1 à 100, de préférence de 1 à 50, greffons en polyamide.
- 15 On peut conduire la réaction en solution dans un solvant ou bien à l'état fondu. De préférence, la réaction est conduite à l'état fondu car cela permet d'éviter l'utilisation de solvant qu'il faut ensuite éliminer une fois la réaction terminée. L'état fondu permet également d'accélérer la vitesse de la réaction. On peut utiliser tout outil de mélange adapté aux matières thermoplastiques. Une
- 20 extrudeuse baxis, notamment une baxis corotative, est tout à fait adaptée car elle permet de réaliser le mélange à l'état fondu, peut fonctionner en continu et assure une bonne homogénéisation du PMMA fonctionnel et du polyamide. La réaction est conduite à une température comprise entre 180 et 320 °C, de préférence entre 180 et 280°C. Le temps de séjour moyen de la matière fondue
- 25 dans l'extrudeuse peut être compris entre 1 seconde et 15 minutes, plutôt entre 1 seconde et 10 minutes, de préférence entre 1 seconde et 5 minutes. Si on utilise une extrudeuse, on récupère à la sortie de l'extrudeuse des granulés. Ces granulés peuvent ensuite être mis sous la forme désirée (film, pièce injectée, pièce moulée, plaque,...) à l'aide d'un outil de transformation des
- 30 thermoplastiques connu de l'homme de métier, par exemple une extrudeuse.

Pour la réaction, on utilise de 5 à 90%, plutôt de 10 à 50%, avantageusement de 20 à 40%, de polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide pour respectivement de 10 à 95%, plutôt de 50 à 90%, avantageusement de 60 à 80%, de PMMA fonctionnel. La réaction de 20 à 40% de polyamide terminé
5 par une fonction amine primaire ou acide et de 60 à 80% de PMMA fonctionnel permet d'obtenir un matériau présentant une bonne transparence.

Suivant les quantités initiales de PMMA fonctionnel et de polyamide, ainsi que
10 des conditions de la réaction (par exemple temps de contact, température), il peut subsister du PMMA fonctionnel et/ou du polyamide n'ayant pas réagi. La réaction conduit donc à un matériau constitué :

- du copolymère greffé PMMA(g)PA ;
- de PMMA fonctionnel n'ayant pas réagi ;
- 15 - de polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide n'ayant pas réagi.

Plus précisément, le matériau est constitué :

- de 20 à 98% de copolymère greffé ;
- 20 - de 1 à 50% de PMMA fonctionnel n'ayant pas réagi ;
- de 1 à 50% de polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide n'ayant pas réagi,

le total faisant 100%.

25 De préférence, le matériau est constitué :

- de 20 à 80% de copolymère greffé ;
- de 5 à 50% de PMMA fonctionnel n'ayant pas réagi ;
- de 5 à 50% de polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide n'ayant pas réagi,

30 le total faisant 100%.

La présence de PMMA fonctionnel et/ou du polyamide n'ayant pas réagi n'est pas nécessairement néfaste aux propriétés finales du matériau, elle peut même améliorer certaines de ses propriétés. Le PMMA fonctionnel qui n'a pas réagi a une forte affinité avec le tronc du copolymère greffé, le polyamide qui n'a pas réagi a une forte affinité avec les greffons du copolymère greffé. On peut donc observer un phénomène de gonflement du tronc et des greffons du copolymère greffé qui a pu déjà être constaté pour d'autres types de copolymères greffés (voir à ce propos l'article suivant : F. Court, *Nature Mater.* **2002**, Vol.1, page 54).

10

La demanderesse a constaté que lorsque le polyamide présente une faible masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol, le copolymère greffé s'organise en nanodomains, c'est-à-dire en des domaines dont la taille moyenne est inférieure à 100 nm. Cette organisation permet l'obtention d'un matériau homogène présentant l'ensemble des propriétés décrites précédemment.

15

Additifs choc

On peut ajouter un modifiant choc de type cœur-écorce (plus communément appelé core-shell) au matériau en vue d'améliorer sa résistance à l'impact. Ce modifiant choc se présente sous forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique, la taille des particules étant en général inférieure au μm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm. Le modifiant choc est préparé à l'aide de la polymérisation en émulsion. On ajoute au matériau de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10%, de modifiant choc de type core-shell par rapport au matériau.

20

25

Le cœur peut être constitué par exemple :

30

- d'un homopolymère de l'isoprène ou du butadiène ou
- de copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique ou

- de copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique.

Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (méth)acrylate d'alkyle.

5

Le cœur peut être constitué aussi :

- d'un homopolymère d'un (méth)acrylate d'alkyle ou
- de copolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre (méth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique.

10

Le (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène.

- 15 Le cœur peut être avantageusement réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(méth)acryliques de polyols tels que le di(méth)acrylate de butylène et le triméthacrylate de triméthylol propane. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le
- 20 divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre
- 25 d'exemple l'anhydride maléïque, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

- L'écorce ou les écorces sont constituées d'un homopolymère du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au
- 30 moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, un autre (méth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être

fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléïque, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

A titre d'exemple de modifiant choc, on peut citer des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur – écorce ayant deux écorces, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA. Des exemples de modifiants choc, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans les brevets suivants : **US 4 180 494, US 3 808 180, US 4 096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704, US 5 773 520.**

Avantageusement le cœur représente, en poids, 70 à 90% du modifiant choc et l'écorce de 30 à 10%.

Le modifiant choc peut être du type mou/dur. A titre d'exemple de modifiant choc du type mou/dur, on peut citer celui constitué :

- (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et
- (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

Un autre exemple de modifiant choc de type mou/dur, on peut citer celui ayant un cœur en poly(acrylate de butyle) ou en copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et une écorce en PMMA.

Le modifiant choc peut être aussi du type dur/mou/dur c'est-à-dire qu'il contient dans l'ordre un cœur dur, une écorce molle et une écorce dure. Les parties dures peuvent être constituées des polymères de l'écorce des mou/dur

précédents et la partie molle peut être constituée des polymères du cœur des mou/dur précédents.

On peut citer comme exemple de modifiant choc de type dur/mou/dur celui
5 constitué :

- (i) d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,
- (ii) d'une couche en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,
- (iii) d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de
10 l'acrylate d'éthyle.

Le modifiant choc peut aussi être du type dur (le cœur)/mou/mi-dur. Dans ce cas, l'écorce extérieure "mi-dur" est constituée de deux écorces : l'une intermédiaire et l'autre extérieure. L'écorce intermédiaire est un copolymère du
15 méthacrylate de méthyle, du styrène et d'au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle, le butadiène et l'isoprène. L'écorce extérieure est un PMMA homopolymère ou copolymère.

Un exemple de modifiant choc dur/mou/mi-dur est celui constitué dans cet
20 ordre:

- (i) d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,
- (ii) d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,
- (iii) d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle, de
25 l'acrylate de butyle et du styrène,
- (iv) d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

Le modifiant choc et le matériau selon l'invention sont mélangés à l'aide d'un
30 outil de mélange adapté aux thermoplastiques, par exemple une extrudeuse.

Additifs

On peut aussi ajouter d'autres additifs au matériau. Il peut s'agir d'additif(s) anti-UV, d'antioxydant(s), d'agent(s) de démoulage, d'agents lubrifiant(s), ... A titre d'exemple d'additifs anti-UV, on peut citer ceux décrits dans le brevet **US**
5 **5256472**. On utilise avantageusement les benzotriazoles et les benzophénones. A titre d'exemple on peut utiliser les Tinuvin® 213 ou Tinuvin® 109 et de façon préférable le Tinuvin® 234 de la société Ciba Speciality Chemicals.

10 Utilisations du matériau

Le matériau selon l'invention peut être utilisé sous la forme de films, de pièces extrudées soufflées, de pièces injectées. Il peut aussi se mettre sous la forme de plaques extrudées qui sont utilisées pour les applications sanitaires (fabrication de baignoires, de lavabos, de baquets de douche,...). Dans le
15 domaine du sanitaire, la résistance chimique et la résistance à la fissuration du matériau sont deux propriétés appréciées.

Le matériau selon l'invention peut aussi être transformé en vitres organiques, cadres de fenêtres, tuyaux, conduits d'air, joints,... Dans le domaine du
20 transport par exemple, il peut servir à fabriquer des panneaux de décoration dans les automobiles, camions, trains et avions. Dans le domaine du sport, il peut être utilisé comme pièces injectées dans la chaussure de sport, dans les clubs de golf, ... Il peut aussi trouver des applications dans les fibres par exemple comme revêtements de fibres optiques, mais aussi dans des pièces
25 d'utilisation médicales, dans le domaine des applications électriques et électroniques, et plus généralement comme polymères techniques sans exclure les applications dans l'emballage.

30 Le matériau selon l'invention peut aussi servir d'agent de compatibilisation pour l'obtention d'un alliage à base d'un polyamide et d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques. On peut par exemple

utiliser une extrudeuse corotative pour réaliser le mélange. De préférence, le polymère de l'alliage est du PMMA ou du PVDF.

Le polyamide peut être un PA 6, PA 6-6, PA 11 ou PA 12. Le polyamide de l'alliage est de même nature que le polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide qui sert à obtenir les greffons. Ainsi, par exemple, pour la compatibilisation d'un polyamide 12 avec du PMMA, les greffons sont en polyamide 12.

10 PMMA désigne un homo- ou copolymère du MAM comprenant plus de 50% en poids de MAM. Dans le cas où le PMMA est un copolymère, le MAM est copolymérisé avec au moins un comonomère choisi parmi :

- 15 • les monomères acryliques de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ où R_1 désigne un groupement alkyle en C_1-C_{40} linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy, alcoxy, cyano, tels que par exemple l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertiobutyle, de 2-éthylhexyle, les acrylates d'hydroxyalkyle, l'acrylonitrile ;
- 20 • les monomères méthacryliques de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ où R_2 désigne un groupement alkyle en C_2-C_{40} linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy, alcoxy, cyano, amino ou époxy tels que par exemple le méthacrylate d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertiobutyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle, le méthacrylonitrile ;
- 25 • les monomères vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, les styrènes substitués comme l'alpha-méthylstyrène, le monochlorostyrène, le tertbutyl styrène.

30 PVDF désigne un homo- ou copolymère du fluorure de vinylidène (VF_2) comprenant plus de 50% en poids de VF_2 . Dans le cas où le PVDF est un copolymère, le VF_2 est copolymérisé avec au moins un comonomère choisi

parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy. A titre d'exemple de comonomère on peut citer le fluorure de vinyle; le

5 trifluoroéthylène; le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tetrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(methyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl)éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD); le produit de formule

10 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule $\text{R}_7\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R_7 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}_8\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R_8 est

15 $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

L'alliage comprend :

- de 2 à 20% du matériau selon l'invention ;
- 20 • de 10 à 90% d'un polyamide pouvant être choisi parmi le PA 6, PA 6-6, PA 11 ou PA 12 ;
- de 10 à 90% d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques.

25 Le matériau selon l'invention peut aussi servir de liant de coextrusion dans une structure multicouche à base de polyamide et d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques. La structure multicouche est donc composée dans l'ordre des couches suivantes :

- une couche c1 de polyamide ;
- 30 - une couche c2 du matériau selon l'invention ;
- une couche c3 d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques ;

les couches adhérant entre elles.

Les définitions des termes polyamide, PMMA et PVDF ont été données précédemment.

5

La structure multicouche peut être par exemple sous la forme d'un film, d'une plaque, d'un tube ou d'un corps creux. Dans le cas d'une structure multicouche sous la forme d'un film, chaque couche c1, c2 et c3 peut avoir une épaisseur comprise entre 2 et 300 μm , avantageusement entre 5 et 200 μm , de préférence entre 10 et 100 μm . Dans le cas d'une structure multicouche sous la forme d'une plaque, d'un tube ou d'un corps creux, la couche c2 du matériau selon l'invention a une épaisseur comprise entre 2 et 300 μm , de préférence entre 2 et 100 μm . Les autres couches c1 et c3 ont une épaisseur supérieure à 100 μm , plutôt comprise entre 0,1 et 100 mm.

15

[Exemples]

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Conditions de préparation

20 Les matériaux ont été préparés par extrusion réactive sur une micro-extrudeuse DACA de 5 g de capacité à 220°C pendant 10 minutes à une vitesse de rotation de 60 tours/minute sous atmosphère d'azote.

25 Pour observer la stabilité des produits, on a fait subir un recuit thermique pendant 20 heures à 225°C aux échantillons.

Polymères utilisés

30 PMMA1 : il s'agit d'un copolymère de MAM et d'acide méthacrylique renfermant de groupements anhydride glutarique. Les proportions molaires sont de : 92,1% de MAM, 2,2% d'acide méthacrylique et 5,7% de groupements anhydride glutarique. Ce copolymère possède une masse moléculaire en poids M_w de 84000 g/mol, une masse moléculaire en nombre M_n de 42000 g/mol.

PMMA2 : il s'agit de l'OROGLAS HT121, qui est un copolymère de MAM et d'acide méthacrylique renfermant de groupements anhydride glutarique. Les proportions molaires sont de : 95,5% de MAM, 4% d'acide méthacrylique et
5 0,5% de groupements anhydride glutarique. Ce copolymère possède une masse moléculaire en poids M_w de 102000 g/mol, une masse moléculaire en nombre M_n de 48000 g/mol.

PA1 : il s'agit d'un PA6 mono aminé de M_n 2500 g/mol possédant un indice
10 d'amine de 0,4 méq/g.

PA2 : il s'agit d'un PA6 mono aminé de M_n 6000 g/mol possédant un indice d'amine de 0,17 méq/g.

15 PA3 : il s'agit d'un PA6 (Domamid 27 de la société DOMO) de M_n 15000 g/mol possédant un indice d'amine de 0,045 méq/g.

Caractérisations

Tenue thermomécanique : mesure du module élastique (E') en fonction de la
20 température en Analyse Mécanique Dynamique (DMA) à une fréquence de 1 Hz.

Tenue chimique : le test consiste à observer la résistance d'un jonc placé dans du chloroforme pendant trois jours à température ambiante (le jonc représente
25 3% en poids par rapport au chloroforme). L'appréciation de la résistance est qualitative et consiste à voir si le jonc conserve sa forme ou se délitte au contact du solvant. Si le jonc se délitte, la tenue chimique est très mauvaise (notée ---) alors que si le jonc conserve sa forme, la tenue chimique est très bonne (notée ++++).

Transparence : la transparence est appréciée qualitativement et aussi par une mesure du haze selon la norme ASTM D1003 sur un film de 100 μm d'épaisseur.

- 5 Analyse au microscope : les échantillons ont été observés au microscope par transmission (TEM) après découpe au microtome de l'échantillon et traitement à l'acide phosphotungstique. Sur ces clichés, le polyamide apparaît par contraste en noir.
- 10 Dans le tableau ci-après les signes - et + représentent une échelle d'appréciation allant du très mauvais (---) à très bon (+++). Les pourcentages sont donnés en poids %.

Résultats obtenus

Les exemples E2 à E7 sont selon l'invention. L'exemple CE 9 est un exemple comparatif selon l'art antérieur.

5

EXEMPLES	REF1	E2	E3	E4	E5	E7	E8	CE9
<u>COMPOSITION (%)</u>								
PMMA1	100	80	70	60	50			
PMMA2						80	80	80
PA1		20	30	40	50	20		
PA2							20	
PA3								20
<u>ANALYSE THERMOMECHANIQUE</u>								
E' @180°C (MPa)	3.3	9.5	26	46	77			4
<u>RESISTANCE AU CHLOROFORME</u>								
3 jours à 20°C								
Appréciation	---	++	+++	+++	++++	++	+	-
<u>TRANSPARENCE</u>								
Appréciation						++	+	-
Haze (100 µm)						26	20	57

On constate qu'avec un polyamide terminé par une fonction amine de M_n supérieure à 10000 g/mol, la résistance au chloroforme est moins bonne. De plus, la valeur de E' est également diminuée par rapport aux essais en présence de polyamides terminés amine de plus faibles masses.

10

On peut également constater que le haze est moins bon pour l'exemple CE9.

Les figures 1a et 1b correspondent à l'échantillon E2 avant recuit, la figure 1c correspond à l'échantillon E2 après recuit. Les figures 2a et 2b correspondent à l'échantillon CE9 avant recuit, la figure 2c correspond à l'échantillon CE2 après

15

recuit. On constate que l'échantillon E2 présente des domaines polyamide (en noir sur les clichés) dont la taille est inférieure à 100 nm, voire inférieure à 50 nm. L'échantillon CE9 présente quant à lui des domaines polyamide de taille plus importante, dépassant pour certains 1 μm . Cela est aussi visible si on

5 compare les figures 1c et 2c, c'est-à-dire pour les échantillons après recuit.

REVENDICATIONS

1. Copolymère greffé constitué d'un tronc comprenant majoritairement du MAM et de greffons en polyamide de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol, plutôt comprise entre 1000 et 7000 g/mol, avantageusement comprise entre 1000 et 5000 g/mol, de préférence comprise entre 1000 et 3000 g/mol.
2. Copolymère greffé selon la revendication 1 dans lequel le tronc comprend de 70 à 99,5%, avantageusement de 80 à 99,5%, de préférence de 90 à 99,5% de MAM.
3. Copolymère greffé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel les greffons sont en PA 6, PA 6-6, PA 11, PA 12 et leurs copolymères.
4. Copolymère greffé selon la revendication 3 dans lequel le polyamide possède une température de fusion comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 140 et 250°C.
5. Copolymère greffé selon l'une des revendications précédentes dans lequel il y a par tronc en moyenne de 1 à 100, de préférence de 1 à 50, greffons en polyamide.
6. Procédé de préparation de copolymère greffé consistant à faire réagir un PMMA fonctionnel avec un polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 10000 g/mol, plutôt comprise entre 1000 et 7000 g/mol, avantageusement comprise entre 1000 et 5000 g/mol, de préférence comprise entre 1000 et 3000 g/mol.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le PMMA fonctionnel est un copolymère du MAM comprenant en poids de 0,5 à 30%, avantageusement de

0,5 à 20%, de préférence de 0,5 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 5%, d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

- 5 **8.** Procédé selon la revendication 6 ou 7 dans lequel le PMMA fonctionnel comprend un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde
- 10 **9.** Procédé selon la revendication 8 dans lequel le comonomère A est choisi par exemple parmi les monomères suivants :
- les monomères acryliques de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ où R_1 désigne un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy, alcoxy, cyano ;
 - 15 • les monomères méthacryliques de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ où R_2 désigne un groupement alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy, alcoxy, cyano, amino ou époxy ;
 - 20 • les monomères vinylaromatiques.
- 10.** Procédé selon l'une des revendications 6 à 9 dans lequel le PMMA fonctionnel comprend :
- de 70 à 99,5% de MAM,
 - 25 • de 0 à 20% d'un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde,
 - de 0,5 à 30% d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.
- 30 **11.** Procédé selon l'une des revendications 6 à 10 dans lequel le PMMA fonctionnel comprend :

- de 80 à 99,5% de MAM,
- de 0 à 10% d'un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde,
- 5 • de 0,5 à 20% d'au moins un groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11 dans lequel le PMMA fonctionnel comprend :

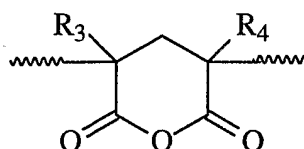
- 10 • de 90 à 99,5% de MAM,
- de 0 à 5% d'un comonomère A ayant au moins une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et qui n'est pas porteur d'une fonction acide, anhydride ou époxyde,
- de 0,5 à 10% d'au moins un groupement porteur d'au moins une
- 15 fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 12 dans lequel le groupement porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde est :

- 20 • un monomère comprenant une double liaison C=C, copolymérisable avec le MAM et porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, anhydride ou époxyde ;

et/ou

- un groupement anhydride glutarique de formule :



25

dans laquelle R₃ et R₄ désignent H ou un radical méthyle.

- 14.** Procédé selon la revendication 13 dans lequel le PMMA fonctionnel comprend des groupements anhydride glutarique et des groupements acide acrylique ou méthacrylique.
- 30

- 15.** Procédé selon l'une des revendications 6 à 14 dans lequel le polyamide est choisi parmi le PA 6, PA 6-6, PA 11, PA 12 et leurs copolymères.
- 5 **16.** Procédé selon la revendication 15 dans lequel le polyamide possède une température de fusion comprise entre 100 et 300°C, de préférence entre 140 et 250°C.
- 17.** Matériau constitué :
- 10 - de 20 à 98% de copolymère greffé selon l'une des revendications 1 à 5 ;
- de 1 à 50% de PMMA fonctionnel n'ayant pas réagi ;
- de 1 à 50% de polyamide terminé par une fonction amine primaire ou acide n'ayant pas réagi,
- 15 le total faisant 100%.
- 18.** Matériau selon la revendication 17 dans lequel on ajoute de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10%, de modifiant choc de type core-shell par rapport au matériau.
- 20 **19.** Utilisation du matériau selon l'une des revendications 17 ou 18 sous la forme de films, de pièces extrudées soufflées, de pièces injectées ou de plaques extrudées.
- 25 **20.** Utilisation du matériau selon les revendications 17 ou 18 comme agent de compatibilisation pour l'obtention d'un alliage à base d'un polyamide et d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques.
- 30 **21.** Utilisation du matériau selon les revendications 17 ou 18 comme liant de coextrusion d'une structure multicouche à base de polyamide et d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques, présentant l'ordre des couches suivantes :

- une couche c1 de polyamide ;
- une couche c2 du matériau ;
- une couche c3 d'un polymère choisi parmi le PMMA, le PVDF, le PVC et les polymères acryliques ;

5 les couches adhérant entre elles.

1/2

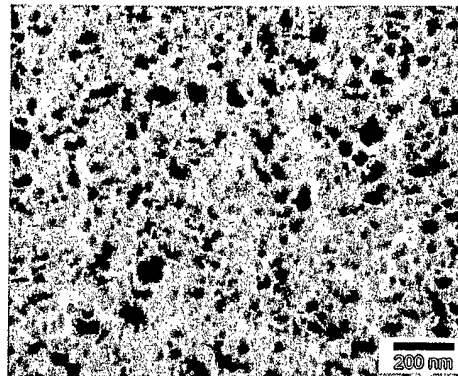


FIG. 1a

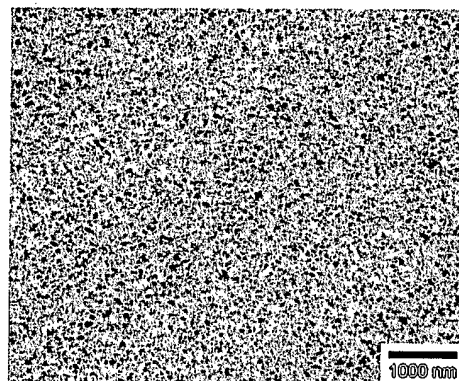


FIG. 1b

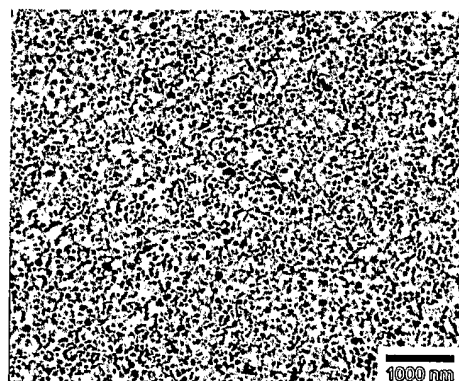


FIG. 1c

2/2

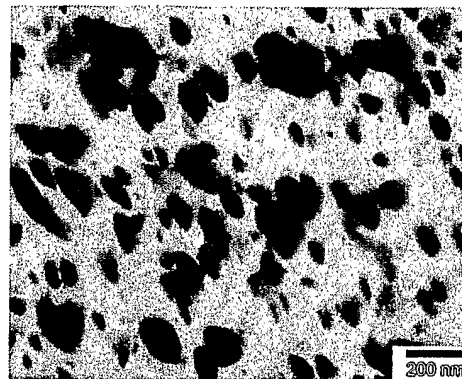


FIG. 2a

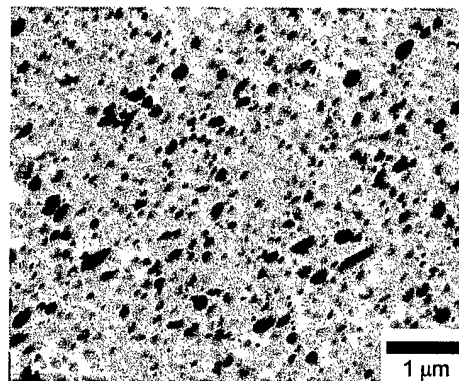


FIG. 2b

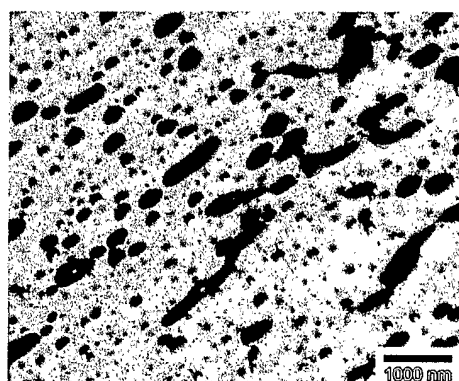


FIG. 2c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L33/12 C03C14/00 B60R13/00 A63B53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C03C B60R A63B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 500 361 A (ROHM & HAAS) 26 August 1992 (1992-08-26) cited in the application the whole document	1-21
X	EP 0 537 767 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21 April 1993 (1993-04-21) the whole document	1-21
A	EP 0 438 239 A (ROHM & HAAS) 24 July 1991 (1991-07-24) the whole document	1-21
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2005

Date of mailing of the international search report

15/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000862

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANONYMOUS: "NYLON6: Nomenclature of the UBE NYLON resins" INTERNET ARTICLE, 'Online! XP002340827 Retrieved from the Internet: URL: http://ube.com/item.php3?country=US&id=543> the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000862

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0500361	A	26-08-1992	CA 2061011 A1	22-08-1992
			EP 0500361 A2	26-08-1992
			JP 5039426 A	19-02-1993
EP 0537767	A	21-04-1993	JP 3094559 B2	03-10-2000
			JP 5105797 A	27-04-1993
			CA 2080553 A1	18-04-1993
			EP 0537767 A1	21-04-1993
EP 0438239	A	24-07-1991	AU 644127 B2	02-12-1993
			AU 6937991 A	18-07-1991
			BR 9100151 A	22-10-1991
			CA 2033579 A1	17-07-1991
			CS 9100093 A2	15-09-1991
			EP 0438239 A2	24-07-1991
			HU 59949 A2	28-07-1992
			IE 910129 A1	17-07-1991
			JP 4218570 A	10-08-1992
			MX 173239 B	09-02-1994
			NO 910157 A	17-07-1991
			NZ 236791 A	27-01-1993
			ZA 9100316 A	27-11-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000862

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L33/12 C03C14/00 B60R13/00 A63B53/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C03C B60R A63B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 500 361 A (ROHM & HAAS) 26 août 1992 (1992-08-26) cité dans la demande le document en entier	1-21
X	EP 0 537 767 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21 avril 1993 (1993-04-21) le document en entier	1-21
A	EP 0 438 239 A (ROHM & HAAS) 24 juillet 1991 (1991-07-24) le document en entier	1-21
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 août 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/09/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Y

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ANONYMOUS: "NYLON6: Nomenclature of the UBE NYLON resins" INTERNET ARTICLE, 'Online! XP002340827 Extrait de l'Internet: URL: http://ube.com/item.php3?country=US&id=543> le document en entier -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000862

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0500361	A	26-08-1992	CA 2061011 A1	22-08-1992
			EP 0500361 A2	26-08-1992
			JP 5039426 A	19-02-1993
EP 0537767	A	21-04-1993	JP 3094559 B2	03-10-2000
			JP 5105797 A	27-04-1993
			CA 2080553 A1	18-04-1993
			EP 0537767 A1	21-04-1993
EP 0438239	A	24-07-1991	AU 644127 B2	02-12-1993
			AU 6937991 A	18-07-1991
			BR 9100151 A	22-10-1991
			CA 2033579 A1	17-07-1991
			CS 9100093 A2	15-09-1991
			EP 0438239 A2	24-07-1991
			HU 59949 A2	28-07-1992
			IE 910129 A1	17-07-1991
			JP 4218570 A	10-08-1992
			MX 173239 B	09-02-1994
			NO 910157 A	17-07-1991
			NZ 236791 A	27-01-1993
			ZA 9100316 A	27-11-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000862

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0500361	A	26-08-1992	CA 2061011 A1	22-08-1992
			EP 0500361 A2	26-08-1992
			JP 5039426 A	19-02-1993
EP 0537767	A	21-04-1993	JP 3094559 B2	03-10-2000
			JP 5105797 A	27-04-1993
			CA 2080553 A1	18-04-1993
			EP 0537767 A1	21-04-1993
EP 0438239	A	24-07-1991	AU 644127 B2	02-12-1993
			AU 6937991 A	18-07-1991
			BR 9100151 A	22-10-1991
			CA 2033579 A1	17-07-1991
			CS 9100093 A2	15-09-1991
			EP 0438239 A2	24-07-1991
			HU 59949 A2	28-07-1992
			IE 910129 A1	17-07-1991
			JP 4218570 A	10-08-1992
			MX 173239 B	09-02-1994
			NO 910157 A	17-07-1991
			NZ 236791 A	27-01-1993
			ZA 9100316 A	27-11-1991