

(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
14 septembre 2006 (14.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/095094 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08L 77/02 (2006.01) **C08G 18/08** (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) **C08G 77/455** (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) **C08G 77/458** (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) **C08G 69/04** (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) **C08G 69/18** (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2006/000527

(22) Date de dépôt international : 9 mars 2006 (09.03.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0502383 10 mars 2005 (10.03.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PLA, Fernand** [FR/FR]; 6c, rue Auguste Bichaton, F-54600 Villers-les-nancy (FR). **FORTEIX, Christian** [FR/FR]; 16, passage De Liège, F-54000 Nancy (FR). **HOPPE, Sandrine** [FR/FR]; 42, rue Jean Lamour, F-54000 Nancy (FR). **RACHED, Rabih** [LB/FR]; 47, rue Sellier, F-54000 Nancy (FR).

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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, LV, 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).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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.

(54) Title: NANOSTRUCTURED DUAL-PHASE MATERIAL COMPRISING A POLYAMIDE MATRIX AND ELASTOMERIC NODULES

(54) Titre : MATERIAU BIPHASE NANOSTRUCTURE COMPRENANT UNE MATRICE DE POLYAMIDE ET DES NODULES D'ELASTOMERE

(57) Abstract: The invention concerns a polyamide-based material, having improved impact and crack propagation resistance. The material is a nanostructured dual phase polymer material comprising a polyamide matrix consisting of recurrent units derived from one or more monomers selected among cyclic lactams polymerizable by anionic process and elastomeric nodules dispersed on nanometric scale and uniformly in the polyamide matrix. The material is obtained by a method which consists in extruding a mixture comprising the elastomer for forming the nodules, one or more precursor monomers of the polyamide matrix, a co-activator, a macroactivator, and an anionic polymerization catalyst of the precursor monomers.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau à base de polyamide, ayant une résistance au choc et à la propagation des fissures améliorée. Le matériau est un matériau polymère biphasé nanostructuré comprenant une matrice polyamide constituée par des unités récurrentes provenant d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les lactames cycliques susceptibles de polymériser par voie anionique et des nodules d'un élastomère dispersés à l'échelle nanométrique et de manière uniforme dans la matrice polyamide. Le matériau est obtenu par un procédé consistant à extruder un mélange comprenant l'élastomère destiné à former les nodules, un ou plusieurs monomères précurseurs de la matrice de polyamide, un co-activateur, un macroactivateur, et un catalyseur de polymérisation anionique des monomères précurseurs.

WO 2006/095094 A1

Matériau biphasé nanostructuré comprenant une matrice de polyamide et des nodules d'élastomère

La présente invention concerne un polyamide renforcé, et un procédé pour sa préparation.

Les polyamides sont des polymères largement utilisés dans l'industrie en raison notamment de leurs bonnes propriétés mécaniques (ténacité, résistance à l'usure) alliées à une bonne résistance à la chaleur, à l'abrasion et aux produits chimiques. Cependant, leur résistance aux chocs et à la propagation de fissures, en particulier aux basses températures, est insuffisante.

Il a été proposé dans l'art antérieur, de remédier à ces inconvénients, en préparant un matériau par un procédé consistant à mélanger un polyamide avec un élastomère possédant les propriétés manquant au polyamide. Le mélange peut être un simple mélange mécanique (Chang Hyung Lee, Yong Moo Lee, Hyeong Ki Choi, Shin Horiuchi, Takeshi Kitano, Polymer, 40, 6321-6327 (1999)). Selon une variante, le mélange est effectué en présence d'un agent de compatibilisation (troisième constituant tel qu'un copolymère comprenant des blocs de polyamide et des blocs d'élastomère [González-Montiel A, Keskkula H., Paul DR, Polymer, 36, 4621-4637 (1995)]). Selon une autre variante, le mélange est effectué en provoquant une réaction chimique à l'interface polyamide/élastomère [Kelar K., Jurkowski B., Polymer, 41, 1055-1062, (2000)]. Par ces différents procédés, on obtient un matériau constitué par une matrice de polyamide au sein de laquelle des nodules d'élastomère de dimension micrométrique sont dispersés. La résistance aux chocs est certes améliorée, mais elle reste à des niveaux insuffisants pour certaines applications. Des exemples de propriétés de résistance aux chocs sont donnés par Tjong S. C., KeY. C., [Eur. Polym. J., (1998), 34, 1565-1570] et par D.M. Laura [Polymer (2003), 44, 3347-3361] notamment pour les mélanges suivants, dans lesquels "polyamide-6" désigne un polyamide obtenu à partir de ϵ -caprolactame :

- Le polyamide-6 mélangé avec 15% de EPDM (terpolymère d'éthylène, propylène, diène monomère) a une résistance de 20 kJ/m² ;
- Le polyamide-6 mélangé avec 15% de EPDM et 40% de PPE
5 (copolymère éthylène propylène) a une résistance de 24 kJ/m² ;
- Le mélange polyamide-6 / EPR (élastomère d'éthylène et de propylène)/EPR-MA (anhydride maléique) a une résistance de l'ordre de 600 J/m (test Izod) ;
- 10 - Le mélange polyamide-6 /SEBS (élastomère de styrène éthylène butadiène) / SEBS-MA a une résistance de l'ordre de 900 J/m (test Izod).

On connaît par ailleurs des procédés d'extrusion réac-
tive, qui sont mis en œuvre à l'échelle industrielle notam-
15 ment pour la modification de polyoléfines (KR-2001.003567 ou JP-5179138) ou le mélange de polyoléfines avec d'autres polymères (DE-4141577 ou US-5 369 168).

Les inventeurs ont trouvé que, de manière surprenante, l'élaboration par extrusion réactive d'un matériau constitué
20 par une matrice polyamide et des particules d'élastomère permettait d'obtenir un matériau qui présente les bonnes propriétés inhérentes au polyamide, mais aussi une résistance aux chocs et à la propagation des fissures suffisante dans un large domaine de température (-50°C à 150°C).

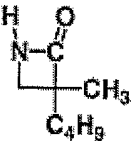
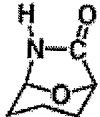
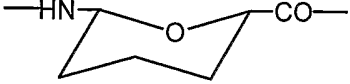
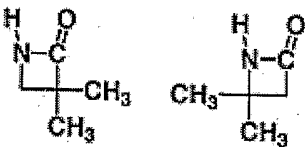
25 Le but de la présente invention est de fournir un matériau polymère à base de polyamide qui présente les bonnes propriétés inhérentes aux polyamides classiques, mais aussi une grande résistance aux chocs et à la propagation des fissures, ainsi qu'un procédé pour son élaboration.

30 Le matériau selon la présente invention est un matériau polymère biphasé nanostructuré comprenant :

- une matrice polyamide constituée par des unités récurrentes qui proviennent d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les lactames cycliques susceptibles de polymériser
35 par voie anionique ;
- des nodules d'un élastomère dispersés à l'échelle nanométrique et de manière uniforme dans la matrice polyamide.

L'élastomère peut être choisi parmi le polyisoprène, le polybutadiène, les copolymères de butadiène (par exemple un copolymère butadiène-nitrile acrylique), les copolymères à base d'éthylène et de propylène (EPR), les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM), les polyuréthannes, les polyacrylates fonctionnalisés par du chlore, les copolymères éthylène - acétate de vinyle - acide acrylique dans lesquels l'unité éthylène peut éventuellement être greffée par un anhydride maléique, et les silicones [par exemple, les poly(diméthylsiloxane) PDMS].

Les lactames cycliques polymérisables par voie anionique sont des lactames dans lesquels le chaînon formant le cycle avec le groupe -NH-O- comprend au moins deux atomes de carbone. Comme exemples, on peut citer le ϵ -caprolactame (ϵ -CL) et le lauryllactame (LL), qui donnent respectivement une unité récurrente du polyamide -NH-(CH₂)₅-C(=O)- et -NH-(CH₂)₁₁-C(=O)-. On peut en outre citer les lactames indiquées dans le tableau suivant, qui donne également l'unité récurrente du polyamide correspondant :

Lactame	Formule du monomère	Unité récurrente
α -pyrrolidone		-NH-(CH ₂) ₃ -C(=O)-
3-butyl-3-méthyl-2-azétidinone		-NH-CH ₂ -C(CH ₃)(C ₄ H ₉)-C(=O)-
8-oxa-6-azabicyclo[3.2.1]octan-7-one		
3,3-diméthyl-2-azétidinone et la 4,4-diméthyl-2-azétidinone		-NH-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -C(=O)- -NH-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(=O)-

Généralement, une teneur de 2 à 20% en poids d'élastomère permet d'améliorer la résistance aux chocs de manière substantielle. Par exemple, pour un matériau constitué par

une matrice de polyamide 12 (polymère de LL) et des nodules de PDMS, les éprouvettes non entaillées sont incassables entre -50°C et 150°C, et leur résistance aux chocs, mesurée selon la norme ISO 179/1eC, est supérieure à 60 kJ/m² à 5 température ambiante et de 20 kJ/m² à -40°C, pour une teneur en élastomère supérieure à 10%.

Le procédé selon l'invention pour l'élaboration d'un matériau comprenant une matrice de polyamide et de nodules d'élastomère, est caractérisé en ce qu'il consiste à extruder un mélange comprenant l'élastomère destiné à former les 10 nodules, un ou plusieurs monomères précurseurs de la matrice de polyamide, un co-activateur, un macroactivateur, et un catalyseur de polymérisation par voie anionique des monomères précurseurs.

15 Le coactivateur est obtenu par réaction d'un diisocyanate avec un monomère lactame. Le macroactivateur est obtenu par modification sous atmosphère inerte de l'élastomère de manière à lui fournir des fonctions terminales capables de réagir avec le(s) monomère(s) précurseur(s) du polyamide 20 pour former un copolymère tribloc polyamide-élastomère-polyamide.

Dans le procédé de l'invention, le polyamide se forme in situ par voie anionique, par additions successives de molécules de monomère lactame aux extrémités du co- 25 activateur. Simultanément, un agent compatibilisant se forme par voie anionique, par additions successives de molécules de monomère lactame aux extrémités du macro-activateur.

Le procédé de la présente invention se distingue ainsi des procédés de l'art antérieur, dans lesquels le matériau 30 est obtenu par mélange d'un polyamide formé au préalable éventuellement en présence d'un agent compatibilisant également formé au préalable. Le procédé de l'invention permet ainsi de disperser l'élastomère à l'échelle nanométrique dans la matrice de polyamide, pendant la formation de ladite 35 matrice.

Le catalyseur est un catalyseur de polymérisation anionique, choisi par exemple parmi les bases fortes telles que les sels de métaux alcalins. A titre d'exemples, on peut

citer le caprolactamate de sodium, les hydrures de métal alcalin ou les composés organométalliques. On peut citer en particulier le composé $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2\text{Na}$.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé d'élaboration du matériau selon l'invention comprend :

- une étape préliminaire consistant à préparer d'une part un macroactivateur par modification sous atmosphère inerte de l'élastomère de manière à lui fournir des fonctions terminales capables de réagir avec le(s) monomère(s) précurseur(s) du polyamide pour former un copolymère tribloc polyamide-élastomère-polyamide, et d'autre part un co-activateur par réaction d'un monomère précurseur du polyamide avec un diisocyanate en utilisant un léger excès de monomère, à une température supérieure à la température de fusion du monomère précurseur ;
- une étape au cours de laquelle on prépare un mélange constitué par le(s) monomère(s) précurseur(s) du polyamide, l'élastomère, le macroactivateur et le co-activateur, à une température supérieure à la température de fusion du monomère précurseur ;
- une étape au cours de laquelle on introduit dans une extrudeuse bi-vis simultanément d'une part ledit mélange et d'autre part un catalyseur de polymérisation anionique, la vis de l'extrudeuse ayant un profil adapté pour effectuer le mélange et le convoyage des réactifs de sorte que le temps de séjour dans l'extrudeuse soit suffisant pour atteindre une conversion maximale, et on effectue l'extrusion à une température supérieure à la température de fusion du monomère précurseur, les débits d'introduction du mélange et du catalyseur étant choisis de telle sorte que la vitesse de formation du copolymère tribloc à partir du macroactivateur soit au moins aussi rapide que la vitesse de l'homopolymérisation du précurseur de polyamide ou de la copolymérisation des précurseurs de polyamide.

Un macroactivateur peut être préparé par exemple, par réaction d'un élastomère porteur de groupes OH ou NH terminaux avec un diisocyanate pour former un macrodiisocyanate,

puis par réaction du macrodiisocyanate avec le monomère lactame.

Le copolymère tribloc polyamide-élastomère-polyamide qui se forme à partir du macroactivateur lors du processus
5 d'extrusion agit en tant qu'agent compatibilisant.

Le monomère précurseur du polyamide est un lactame cyclique capable de polymériser par voie anionique, choisi par exemple parmi le ϵ -caprolactame et le lauryllactame.

L'élastomère peut être choisi parmi les élastomères
10 indiqués ci-dessus dans la définition du matériau.

La détermination des conditions spécifiques pour chaque couple polyamide / élastomère et en fonction de la résistance au choc souhaitée est à la portée de l'homme du métier. Elle peut être réalisée en mettant en œuvre le procédé de
15 l'invention pour un lactame cyclique donné et un élastomère donné, et en effectuant une série d'expériences selon un plan d'expérience simple, fourni par exemple par le logiciel commercialisé par la société Stat Soft sous la dénomination Statistica. Pour chaque expérience, on mesure la résistance
20 au choc du matériau résultant.

Par exemple, la détermination des conditions spécifiques peut être effectuée selon le mode opératoire suivant :

- dans une première étape, on prépare un mélange (A) du monomère amide précurseur de la matrice, de l'élastomère,
25 du macroactivateur et du co-activateur dans une cuve agitée, à une température supérieure à la température de fusion du monomère et avec une vitesse d'agitation de 300 tours/minute ;

- dans une seconde étape, on introduit le mélange A,
30 en même temps que le catalyseur, dans une extrudeuse bi-vis, ayant un profil adapté et une température de fourreau supérieure à la température de fusion du polyamide. Par exemple, si on utilise une extrudeuse BC21 commercialisée par la société Clextral, les paramètres opératoires suivants
35 doivent être retenus :

- vitesse de rotation des vis, comprise entre 50 et 150 tours/minute

- débit d'alimentation du mélange (A), compris entre 10 et 50 grammes par minute
- masse molaire moyenne en nombre de l'élastomère comprise entre 5000 et 70000 grammes par mole
- 5 • fraction massique de ce même élastomère, comprise entre 2% et 20%.

L'ensemble des résultats obtenus par la série d'essais ainsi effectués pour un couple monomère amide/élastomère donné permet d'optimiser les paramètres du procédé.

10 La présente invention est illustrée par les exemples décrits ci-après, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

On a utilisé les produits de départ suivants :

- un α,ω -dihydroxy poly(diméthylsiloxane) PDMS (désigné ci-après par PDMS-3100) qui a été séché sous vide à 70°C pendant 6 h avant utilisation, et dont la masse moléculaire déterminée par ^1H RMN est de 3100 g/mol ;
- 15 • un α,ω -dihydroxy poly(diméthylsiloxane) PDMS (désigné ci-après par PDMS-28000) dont la masse moléculaire déterminée par ^1H RMN est de 28000 g/mol ;
- 20 • un α,ω -dihydroxy poly(diméthylsiloxane) PDMS (désigné ci-après par PDMS-62700) dont la masse moléculaire déterminée par ^1H RMN est de 62700 g/mol ;
- le lauryllactame (LL) et l' ϵ -caprolactame (ϵ -CL), séchés sous vide à 70°C pendant 24 heures avant leur utilisation ;
- 25 • l'hydrure de sodium-bis-(2-méthoxyéthoxy)aluminium ;
- le diisocyanate de 4,4'-diphénylméthane (MDI) ;
- le toluène, le cyclohexane, le tétrahydrofurane et l'acétone.

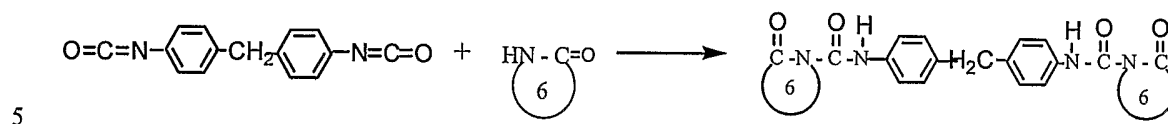
30 Tous les produits sont commercialisés par la société Aldrich, à l'exception des α,ω -dihydroxy-poly(diméthylsiloxane) qui sont commercialisés par la société ABCR.

On a utilisé une extrudeuse bi-vis co-rotative BC 21 commercialisée par la société Clextral.

35 On a préparé le catalyseur selon le mode opératoire suivant. A 2 ml d'une solution contenant $5,10^{-4}$ mol de ϵ -CL à température ambiante, on a ajouté goutte à goutte $5,10^{-4}$ mol d'hydrure de sodium-bis-(2-méthoxyéthoxy)aluminium. La fin

de la réaction est marqué par l'arrêt du dégagement d'hydrogène.

On a préparé le co-activateur selon le schéma réactionnel suivant :



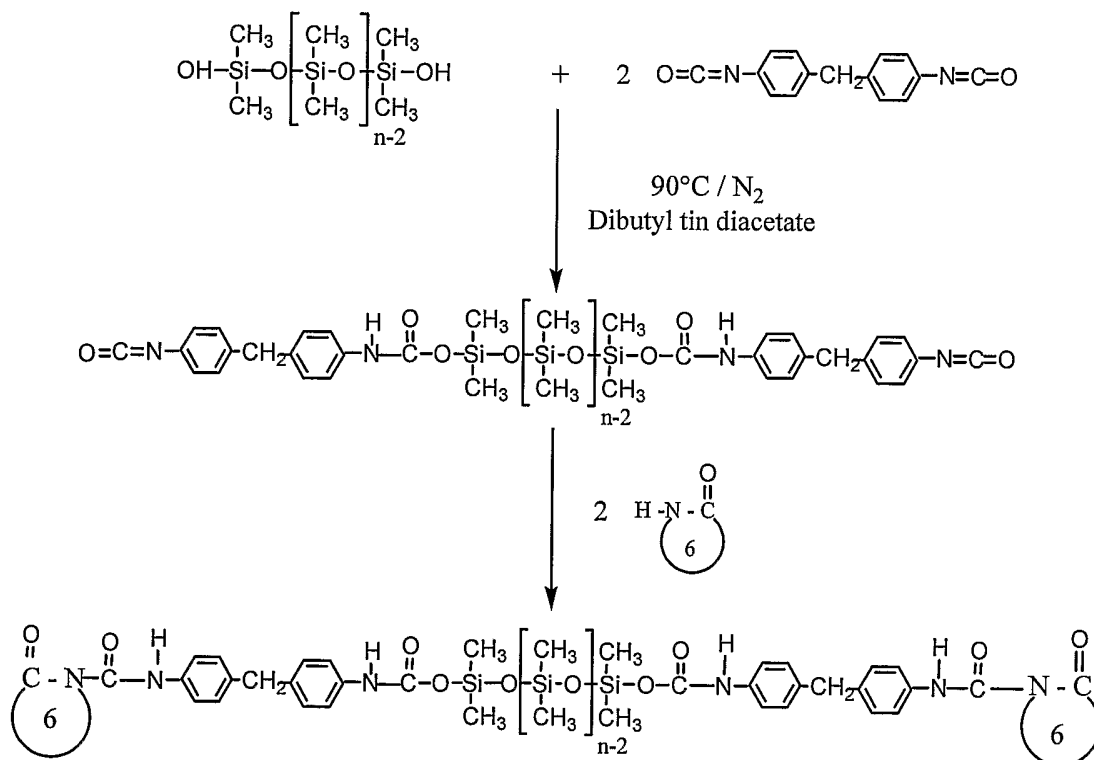
Un léger excès de ϵ -CL est mélangé avec le diisocyanate MDI à 100°C. Après 6 heures de réaction, le produit est dissous dans l'acétone, puis précipité dans de l'eau distillée. Le MDI dicaprolactame récupéré par filtration est séché sous vide à 60°C pendant 3 jours.

10

Exemple 1

Synthèse du macroactivateur

Le macroactivateur α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS est préparé selon le schéma réactionnel suivant :



15 Au cours d'une 1^{ère} étape, on fait réagir PDMS-3100 (1 éq.) avec le diisocyanate MDI (2,1 éq.) à 90°C sous

atmosphère d'azote, en présence de diacétate de dibutylétain comme catalyseur.

Au cours d'une 2^{ème} étape, on fait réagir le macrodiisocyanate formé avec ϵ -CL pour obtenir la macroactivateur sou-
5 haité, qui est ensuite caractérisé par IR, par ^1H RMN et par analyse élémentaire.

La figure 1 représente le spectre infrarouge du macro-
activateur. L'absorbance A est indiquée en ordonnée, et la
longueur d'onde L (en cm^{-1}) est indiquée en abscisse. Elle
10 révèle la présence d'un large pic (vibration à 3333 cm^{-1})
correspondant à la fonction NH. Les vibrations caracté-
ristiques de l'amide I et l'Amide II sont situées 1713 et
 1537 cm^{-1} et elles constituent une preuve claire et nette de
la présence des groupes uréthanes. La figure 1 montre que la
15 bande d'absorption de l'amide I et l'Amide II de la fonction
imide terminale est probablement masquée par celle du groupe
uréthane. Cependant, comme attendu pour ce macroactivateur
de masse molaire élevée ($M_n = 3100\text{ g/mol}$), les bandes de
faibles intensités caractéristiques de la fonction imide
20 ($\nu\text{CO} \cong 1770\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{CN} \cong 1380\text{ cm}^{-1}$ et $\gamma\text{CO} \cong 725\text{ cm}^{-1}$) n'ont
pas pu être identifiées en utilisant le spectre infrarouge.

La figure 2 représente le spectre ^1H RMN. Elle a permis
de voir que le pic situé à $11,25\text{ ppm}$ est caractéristique de
l'hydrogène du groupe NH en position α du groupe imide
25 terminal. Les protons méthylènes de l' ϵ -CL sont facilement
identifiés à $1,78$, $2,76$ et $3,89\text{ ppm}$. En revanche, le pic
large à $6,89$ correspond au groupe uréthane. L'attribution
complète des protons du macroactivateur est présentée dans
le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

N°	Fonction	Déplacement chimique des protons
1	$\text{CH}_2\text{-N CL}$	2,76
2	$(\text{CH}_2)_3 \text{CL}$	1,78
3	$\text{CH}_2\text{-CO CL}$	3,89
4	NHCONCO	11,45
5	CH du MDI	7,43
6 et 8	CH du MDI	7,12
7	CH_2 MDI	4,05
9	CH du MDI	7,25
10	NH-CO-PDMS	6,59
11	$\text{NHCOOSi}(\text{CH}_3)_2\text{O PDMS}$	0,34
12	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}] \text{PDMS}$	0

Le macroactivateur a été caractérisé par une analyse élémentaire:

- expérimentale : Si, 30,05 ; C, 39,95 ; H, 7,95 ; N, 2,15 ;
- théorique : Si, 30,23 ; C, 39,52 ; H, 7,66 ; N, 2,26.

5 Préparation du matériau composite

On a introduit dans un réacteur 3,1 kg de monomère LL, 0,245 kg de PDMS-28000, 0,155 kg du macroactivateur et 0,0187 du co-activateur tels que préparés ci-dessus, et on a maintenu sous agitation à 180°C à 300 t/min.

- 10 Dans une extrudeuse bi-vis, on a introduit en continu simultanément d'une part le mélange contenu dans le réacteur, et d'autre part le catalyseur. Le débit du mélange était de 30 g/min et le débit du catalyseur était de 0,48 g/mn. la température du fourreau de l'extrudeuse était
- 15 maintenue à 200°C et la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse était de 150 t/min.

La figure 3 représente une vue obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau composite obtenu. L'index d'échelle situé en bas à droite représente 5,00 µm.

- 20 Le matériau a été soumis à un essai choc, qui a montré une résistance au choc de 45 kJ/m² à la température ambiante

Exemple comparatif

Un échantillon de matériau composite a été préparé avec les mêmes produits de départ que dans l'exemple 1 et en

utilisant les mêmes proportions. L'addition du catalyseur au mélange comprenant le monomère lactame, l'élastomère, le co-activateur et le macroactivateur a toutefois été effectué dans un malaxeur et non pas dans une extrudeuse.

- 5 Le matériau obtenu présente une résistance au choc, déterminée par un essai choc, de 20 kJ/m² à température la ambiante.

La figure 4 représente une vue obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau composite obtenu.

- 10 L'index d'échelle situé en bas à droite représente 5,00 µm

- La figure 5 représente la distribution des tailles de nodules d'élastomère pour le matériau selon l'invention de l'exemple 1 (trait plein), et pour le matériau donné à titre comparatif dans le présent exemple (pointillé). La fréquence
15 F (en nombre) est donnée en ordonnée, et le diamètre D (en nm) est donné en abscisse.

Exemple 2

Synthèse du macroactivateur

Le macroactivateur α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS est préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1.

- 20 Préparation du matériau composite

On a introduit dans un réacteur 3,3 kg de monomère LL, 0,116 kg de PDMS-62700, 0,07 kg du macroactivateur et 0,0199 du co-activateur, et on a maintenu sous agitation à 180°C à 300 t/min.

- 25 Dans une extrudeuse bi-vis, on a introduit en continu simultanément d'une part le mélange contenu dans le réacteur, et d'autre part le catalyseur. Le débit du mélange était de 50 g/min et le débit du catalyseur était de 0,8 g/mn. la température du fourreau de l'extrudeuse était
30 maintenue à 200°C et la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse était de 150 t/min.

- La figure 6 représente une vue obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau composite obtenu. Sur la vue de gauche, l'index d'échelle situé en bas à
35 droite représente 5,00 µm. La vue de droite est une vue

agrandie de la zone encadrée de la vue de gauche, et l'index d'échelle situé en bas à droite représente 2,00 μm .

La figure 7 représente la distribution des tailles des nodules d'élastomère dans le matériau. La fréquence F (en nombre) est donnée en ordonnée, et le diamètre D (en nm) est donné en abscisse. Le diamètre moyen des nodules est de 120 nm.

Le matériau a été soumis à un essai choc, qui a montré une résistance au choc de 23 kJ/m^2 à la température ambiante.

Exemple 3

Synthèse du macroactivateur

Le macroactivateur α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS est préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1.

Préparation du matériau composite

On a introduit dans un réacteur 3,05 kg de monomère LL, 0,28 kg de PDMS-62700, 0,168 kg du macroactivateur et 0,0184 du co-activateur, et on a maintenu sous agitation à 180°C à 300 t/min.

Dans une extrudeuse bi-vis, on a introduit en continu simultanément d'une part le mélange contenu dans le réacteur, et d'autre part le catalyseur. Le débit du mélange était de 45 g/min et le débit du catalyseur était de 0,715 g/min. la température du fourreau de l'extrudeuse était maintenue à 200°C et la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse était de 100 t/min.

La figure 8 représente une vue obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau composite obtenu. L'index d'échelle situé en bas à droite représente 5,00 μm .

La figure 9 représente la distribution des tailles des nodules d'élastomère dans le matériau. La fréquence F (en nombre) est donnée en ordonnée, et le diamètre D (en μm) est donné en abscisse. Le diamètre moyen des nodules est de 210 nm.

Le matériau a été soumis à un essai choc, qui a montré une résistance au choc de 37 kJ/m^2 à la température ambiante.

Exemple 4Synthèse du macroactivateur

Le macroactivateur α,ω -dicarbamoyloxy caprolactame PDMS est préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1.

Préparation du matériau composite

5 On a introduit dans un réacteur 3,39 kg de monomère LL, 0,07 kg de PDMS-28000, 0,042 kg du macroactivateur et 0,0204 du co-activateur, et on a maintenu sous agitation à 180°C à 300 t/min.

10 Dans une extrudeuse bi-vis, on a introduit en continu simultanément d'une part le mélange contenu dans le réacteur, et d'autre part le catalyseur. Le débit du mélange était de 10 g/min et le débit du catalyseur était de 0,16 g/mn. la température du fourreau de l'extrudeuse était maintenue à 200°C et la vitesse de rotation des vis de
15 l'extrudeuse était de 133,3 t/min.

La figure 10 représente une vue obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau composite obtenu. Sur les deux vues, l'index d'échelle situé en bas à droite représente 5,00 μm .

20 La figure 11 représente la distribution des tailles des nodules d'élastomère dans le matériau. La fréquence F (en nombre) est donnée en ordonnée, et le diamètre D (en nm) est donné en abscisse. Le diamètre moyen des nodules est de 168 nm.

25 Le matériau a été soumis à un essai choc, qui a montré une résistance au choc de 30 kJ/m² à la température ambiante.

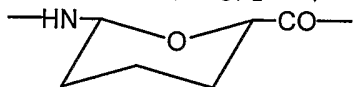
Revendications

1. Matériau polymère biphasé nanostructuré comprenant :
- une matrice polyamide constituée par des unités récurrentes qui proviennent d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les lactames cycliques susceptibles de polymériser par voie anionique ;
 - des nodules d'un élastomère dispersés à l'échelle nanométrique et de manière uniforme dans la matrice polyamide.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élastomère est choisi parmi le polyisoprène, le polybutadiène, les copolymères de butadiène, les copolymères à base d'éthylène et de propylène, les terpolymères éthylène-propylène-diène, les polyuréthannes, les polyacrylates fonctionnalisés par du chlore, les copolymères éthylène-acétate de vinyle - acide acrylique dans lesquels l'unité éthylène peut éventuellement être greffée par un anhydride maléique, et les silicones.

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que unités récurrentes dérivées de lactames cycliques sont des unités $\text{-NH-(CH}_2)_5\text{-C(=O)-}$ ou $\text{-NH-(CH}_2)_{11}\text{-C(=O)-}$.

4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les unités récurrentes dérivées de lactames cycliques sont des unités $\text{NH-(CH}_2)_3\text{-C(=O)-}$, $\text{-NH-CH}_2\text{-C(CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{-C(=O)-}$, $\text{-NH-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-C(=O)-}$, $\text{-NH-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-}$, ou



5. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en élastomère est de 5 à 15% en poids.

6. Procédé pour l'élaboration d'un matériau comprenant une matrice de polyamide et de nodules d'élastomère, caractérisé en ce que :

- il consiste à extruder un mélange comprenant l'élastomère destiné à former les nodules, un ou plusieurs monomères précurseurs de la matrice de polyamide, un co-activateur,

un macroactivateur, et un catalyseur de polymérisation anionique des monomères précurseurs ;

- le coactivateur est obtenu par réaction d'un diisocyanate avec un monomère lactame ;

- 5 - le macroactivateur est obtenu par modification sous atmosphère inerte de l'élastomère de manière à lui fournir des fonctions terminales capables de réagir avec le(s) monomère(s) précurseur(s) du polyamide pour former un copolymère tribloc polyamide-élastomère-polyamide.

- 10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le monomère précurseur du polyamide est un lactame cyclique capable de polymériser par voie anionique.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le lactame cyclique est le ϵ -caprolactame ou le
15 lauryllactame.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le lactame cyclique est choisi parmi la α -pyrrolidone, la 3-butyl-3-méthyl-2-azétidinone, la 8-oxa-6-azabicyclo-[3.2.1]octan-7-one, la 3,3-diméthyl-2-azétidinone et la 4,4-
20 -diméthyl-2-azétidinone.

10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les bases fortes.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le catalyseur est un sel de métal alcalin.

- 25 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les hydrures de métal alcalin ou les composés organométalliques.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est le caprolactamate de sodium ou le
30 composé $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2\text{Na}$.

14. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape préliminaire consistant à préparer d'une part un macroactivateur par modification sous atmosphère inerte

de l'élastomère de manière à lui fournir des fonctions terminales capables de réagir avec le(s) monomère(s) précurseur(s) du polyamide pour former un copolymère tribloc polyamide-élastomère-polyamide, et d'autre part un co-
5 activateur par réaction d'un monomère précurseur du polyamide avec un diisocyanate en utilisant un léger excès de monomère, à une température supérieure à la température de fusion du monomère ;

- une étape au cours de laquelle on prépare un mélange
10 constitué par le(s) monomère(s) précurseur(s) du polyamide, l'élastomère, le macroactivateur et le co-activateur, à une température supérieure à la température de fusion du monomère ;

- une étape au cours de laquelle on introduit dans une
15 extrudeuse bi-vis simultanément d'une part ledit mélange et d'autre part un catalyseur de polymérisation anionique, la vis de l'extrudeuse ayant un profil adapté pour effectuer le mélange et le convoyage des réactifs de sorte que le temps de séjour dans l'extrudeuse soit suffisant pour atteindre
20 une conversion maximale, et on effectue l'extrusion à une température supérieure à la température de fusion du monomère précurseur, les débits d'introduction du mélange et du catalyseur étant choisis de telle sorte que la vitesse de formation du copolymère tribloc à partir du macroactivateur
25 soit au moins aussi rapide que la vitesse de l'homopolymérisation du précurseur de polyamide ou de la copolymérisation des précurseurs de polyamide.

15. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le macroactivateur est préparé par réaction d'un
30 élastomère porteur de groupes OH ou NH terminaux avec un diisocyanate pour former un macrodiisocyanate, puis par réaction du macrodiisocyanate avec le monomère lactame.

16. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la proportion d'élastomère introduite dans l'extru-
35 deuse représente de 5 à 15% en poids de la quantité totale du mélange soumis à l'extrusion.

Fig. 1

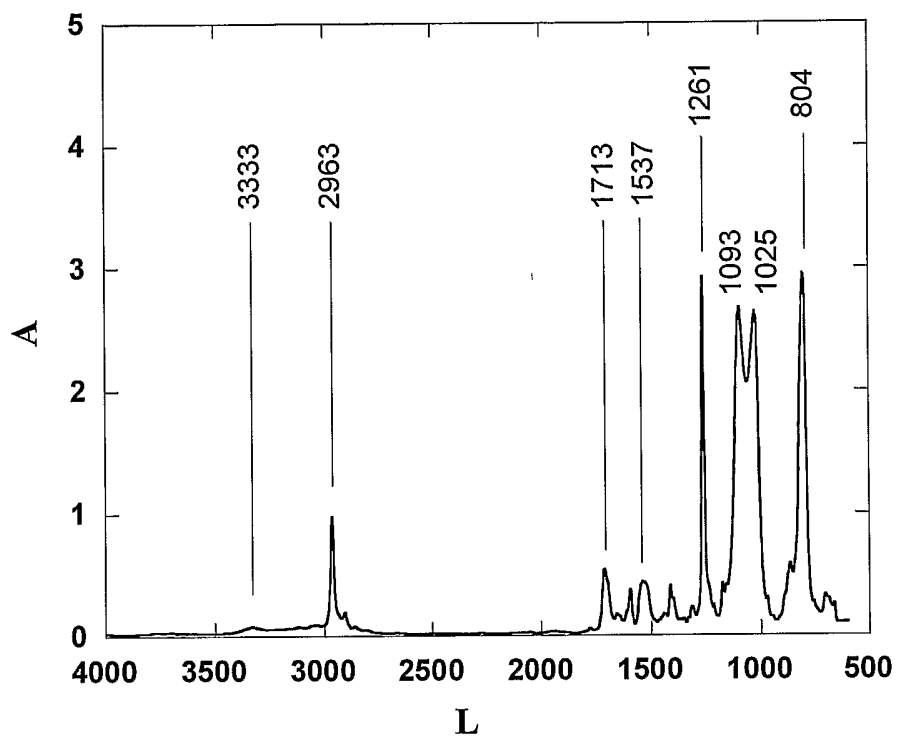
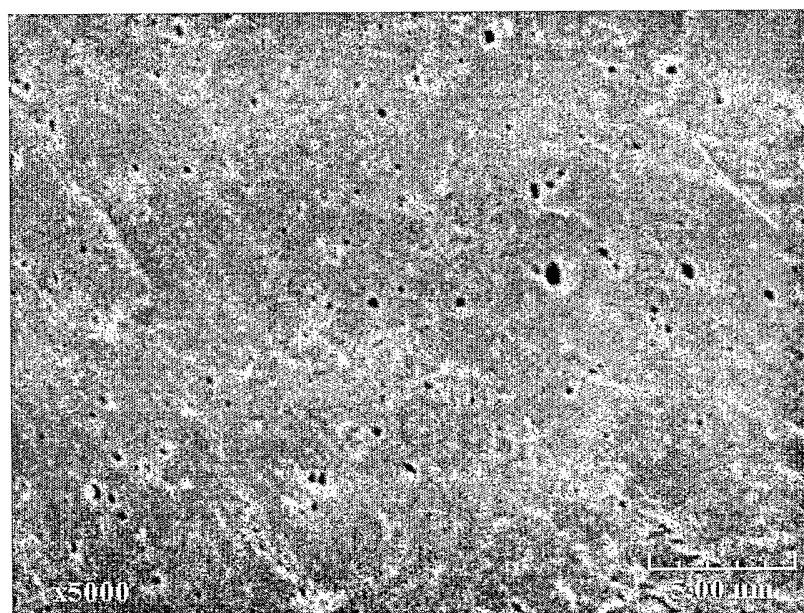
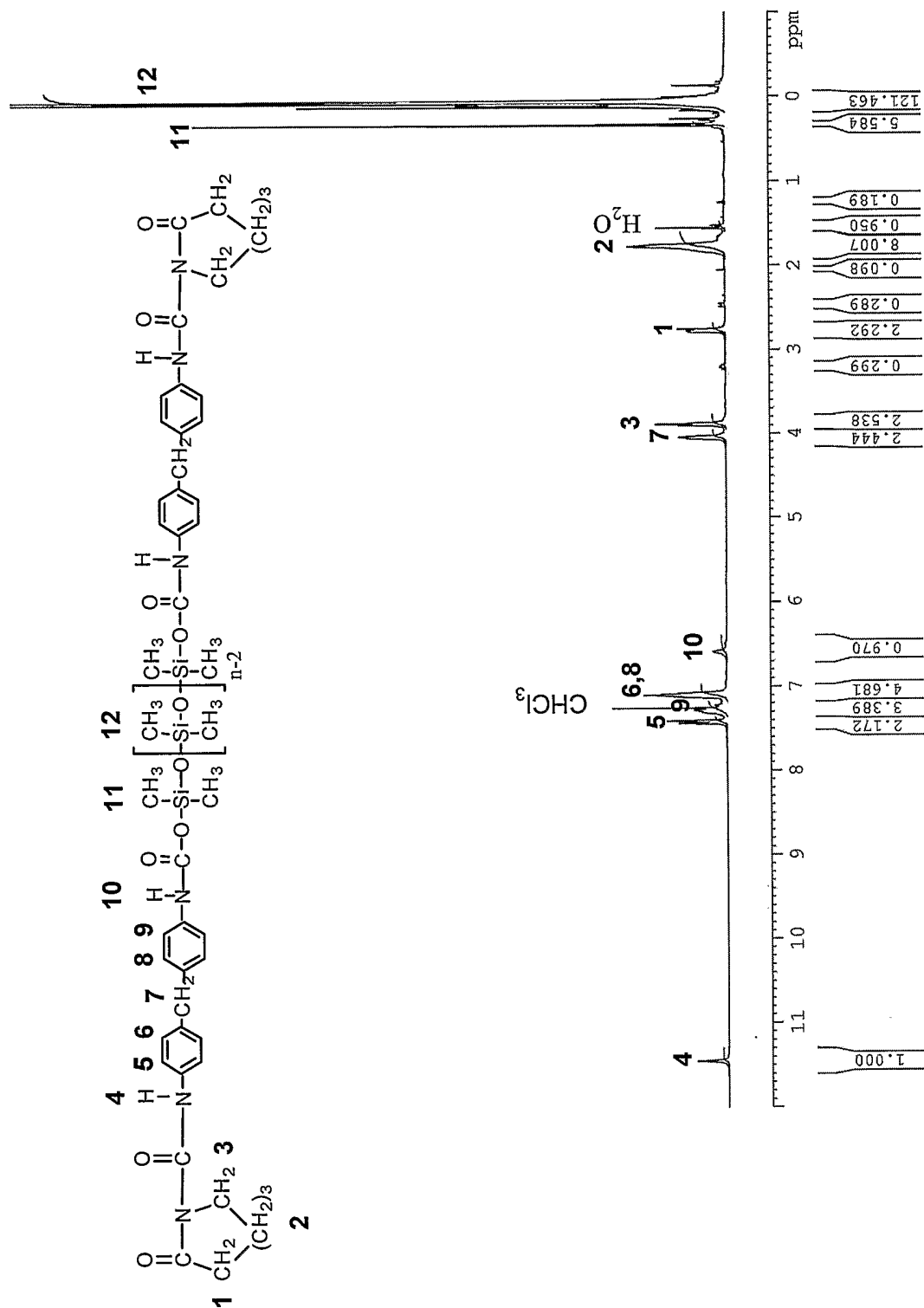


Fig. 3



2 / 6

Fig. 2



3/ 6

Fig. 4

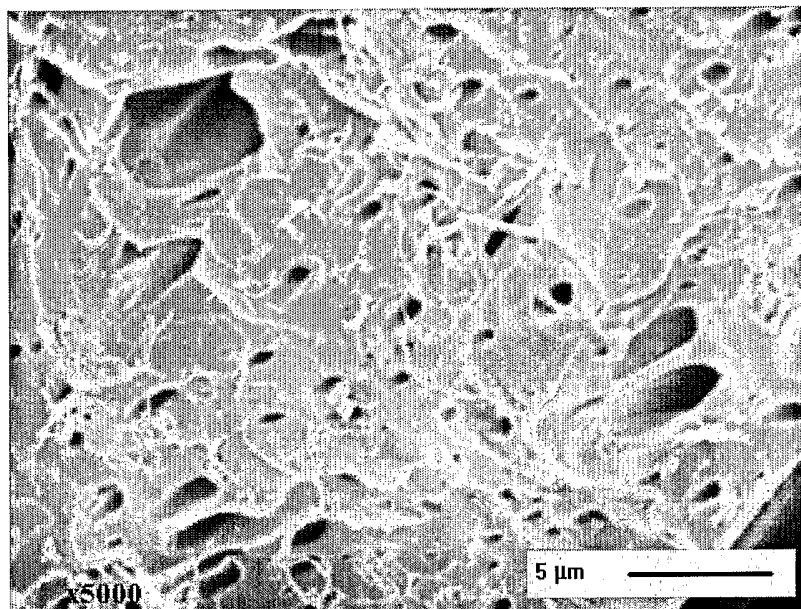


Fig. 5

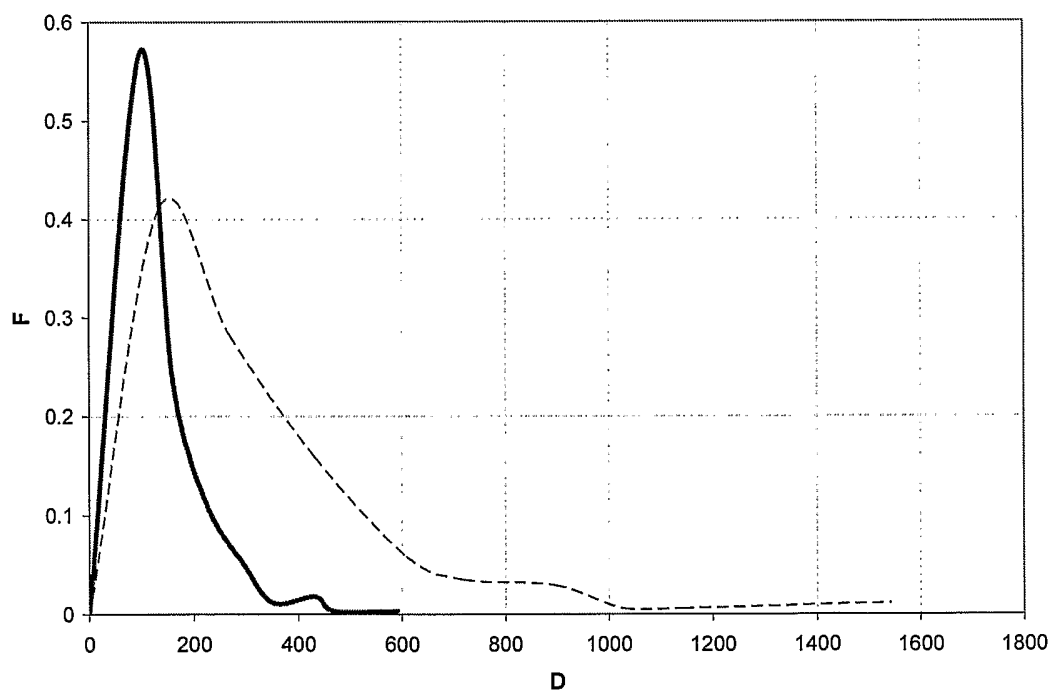


Fig. 6

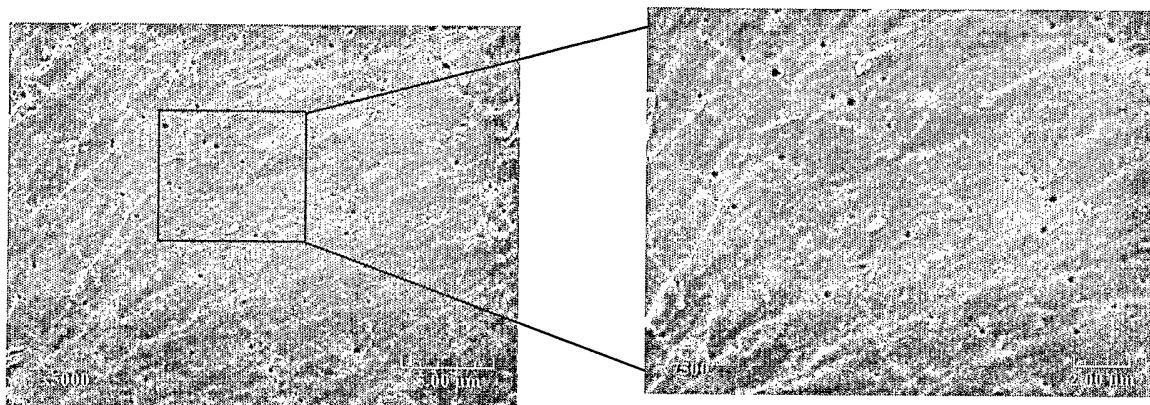
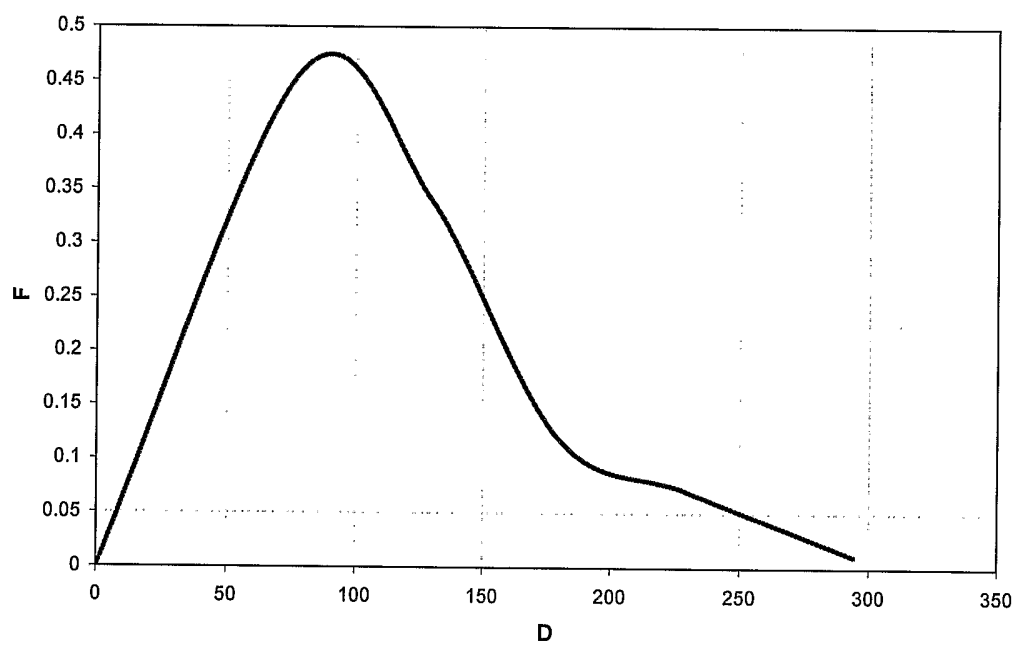


Fig. 7



5/ 6

Fig. 8

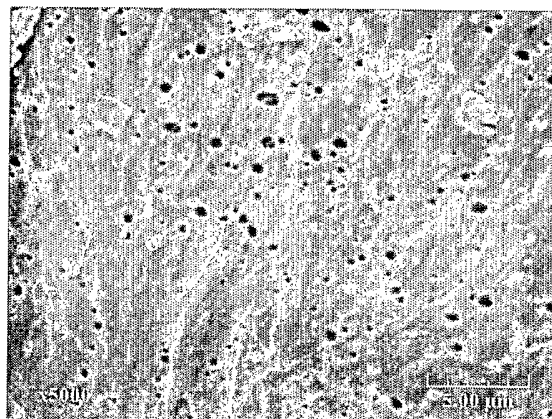


Figure 9

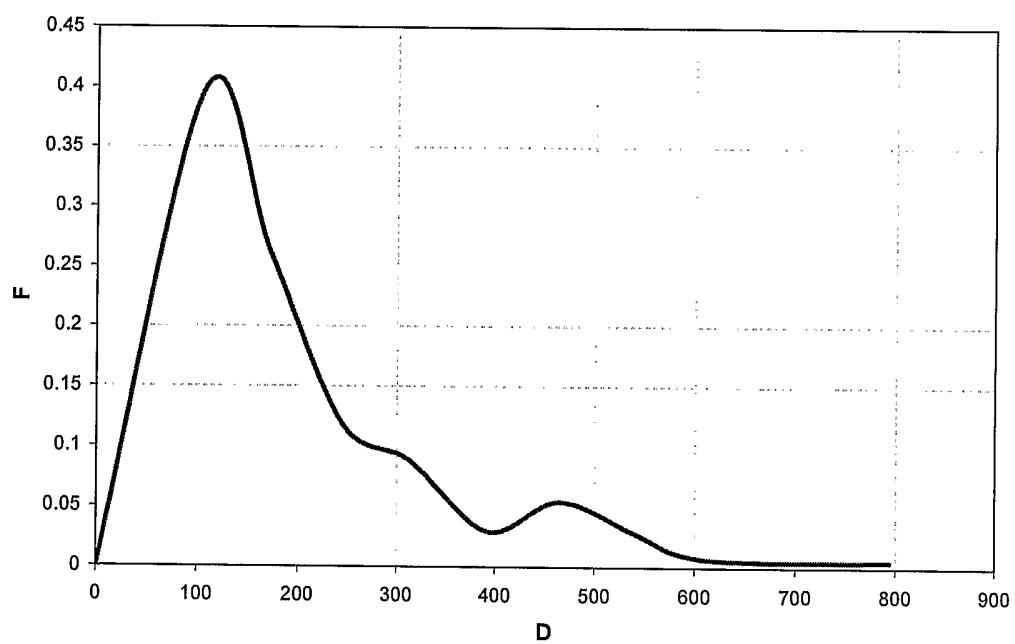


Fig. 10

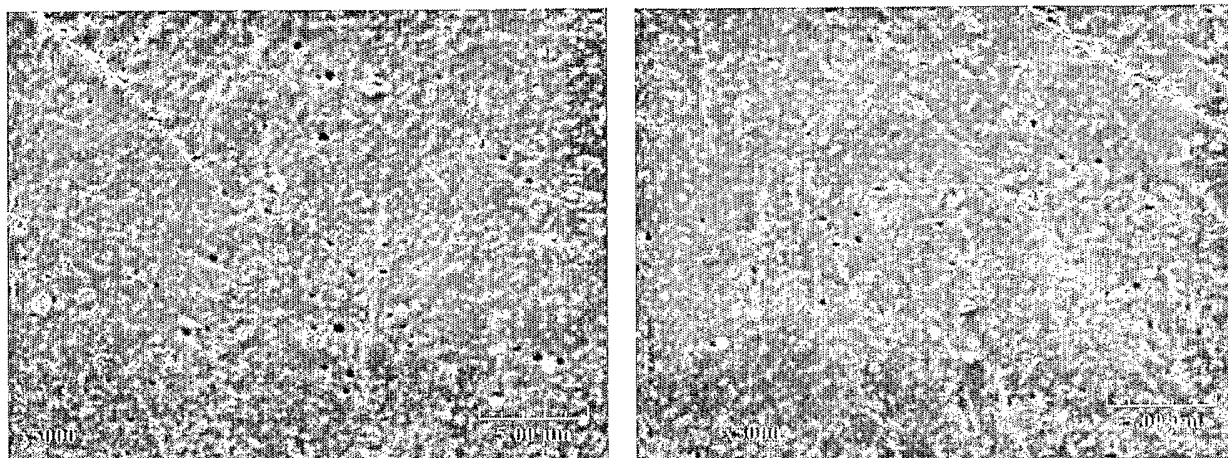
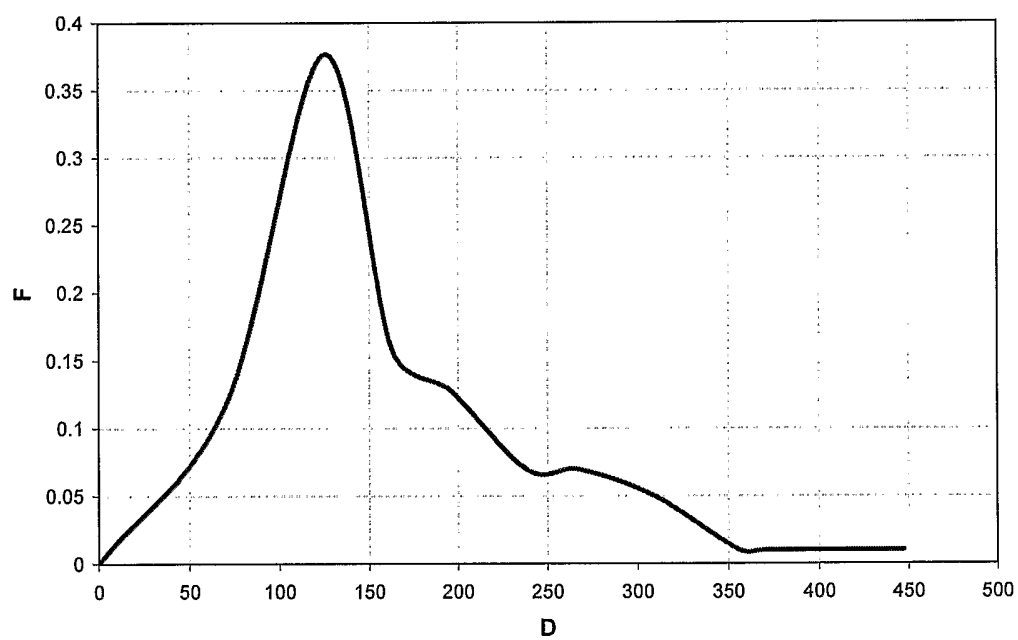


Figure 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/000527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L77/02 C08L77/00 C08L77/06 C08G18/10 C08G18/28
C08G18/61 C08G18/08 C08G77/455 C08G77/458 C08G69/04
C08G69/18

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)

C08G C08L

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, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 458 879 B1 (GRUTKE STEFAN ET AL) 1 October 2002 (2002-10-01) * cf. revendications 1-6; colonne 5, ligne 60 à colonne 6, ligne 67; colonne 8, ligne 20 à colonne 11, ligne 20; exemples *	1-16
X	EP 0 256 323 A (CANALINI, GIOVANNI) 24 February 1988 (1988-02-24) * cf. revendications 1-10; colonne 3, lignes 49-50 et exemple *	1-16
X	US 4 987 189 A (RUSO ET AL) 22 January 1991 (1991-01-22) * cf. revendications 1-8; colonne 3, lignes 2-6; exemples *	1-16
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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

1 June 2006

Date of mailing of the international search report

16/06/2006

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

Okunowski, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/000527

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 174 358 A (EPSTEIN, BENNETT N) 13 November 1979 (1979-11-13) * cf. revendications 1 et 12; colonne 3, lignes 45-50 et exemples 1-168 * -----	1-16
X	WO 94/17124 A (DSM N.V; BRULS, WILHELMUS, GERARDUS, MARIE; VAN DER LOO, HENRICUS, JOS) 4 August 1994 (1994-08-04) * cf. revendications 1-5; page 3, ligne 5 à page 5, ligne 26; page 6, lignes 4-17 page 6, ligne 36 à page 7, ligne 4; page 7, ligne 17 à page 8, ligne 11; exemples I-III * -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2006/000527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6458879	B1	01-10-2002	AT 239766 T 15-05-2003
		CA 2352202 A1 02-06-2000	
		DE 19854170 A1 25-05-2000	
		WO 0031185 A1 02-06-2000	
		EP 1133530 A1 19-09-2001	
		JP 2002530506 T 17-09-2002	
		PL 347974 A1 06-05-2002	
EP 0256323	A	24-02-1988	CA 1303782 C 16-06-1992
		DE 3782776 D1 07-01-1993	
		DE 3782776 T2 01-04-1993	
		IT 1213482 B 20-12-1989	
		US 5039784 A 13-08-1991	
US 4987189	A	22-01-1991	BR 8402618 A 11-06-1985
		DK 242184 A 07-01-1985	
		EP 0131113 A2 16-01-1985	
		ES 8600645 A1 16-01-1986	
		IT 1165455 B 22-04-1987	
		JP 60015454 A 26-01-1985	
		NO 841950 A 07-01-1985	
		PT 78824 A 01-07-1984	
US 4174358	A	13-11-1979	NONE
WO 9417124	A	04-08-1994	AU 5950394 A 15-08-1994
		BE 1006638 A3 03-11-1994	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000527

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L77/02 C08L77/00 C08L77/06 C08G18/10 C08G18/28 C08G18/61 C08G18/08 C08G77/455 C08G77/458 C08G69/04 C08G69/18					
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) C08G C08L					
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	US 6 458 879 B1 (GRUTKE STEFAN ET AL) 1 octobre 2002 (2002-10-01) * cf. revendications 1-6; colonne 5, ligne 60 à colonne 6, ligne 67; colonne 8, ligne 20 à colonne 11, ligne 20; exemples *				1-16
X	EP 0 256 323 A (CANALINI, GIOVANNI) 24 février 1988 (1988-02-24) * cf. revendications 1-10; colonne 3, lignes 49-50 et exemple *				1-16
X	US 4 987 189 A (RUSO ET AL) 22 janvier 1991 (1991-01-22) * cf. revendications 1-8; colonne 3, lignes 2-6; exemples *				1-16
	----- -/--				
☒ 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			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
1 juin 2006			16/06/2006		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
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			Okunowski, F		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000527

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 174 358 A (EPSTEIN, BENNETT N) 13 novembre 1979 (1979-11-13) * cf. revendications 1 et 12; colonne 3, lignes 45-50 et exemples 1-168 *	1-16
X	WO 94/17124 A (DSM N.V; BRULS, WILHELMUS, GERARDUS, MARIE; VAN DER LOO, HENRICUS, JOS) 4 août 1994 (1994-08-04) * cf. revendications 1-5; page 3, ligne 5 à page 5, ligne 26; page 6, lignes 4-17 page 6, ligne 36 à page 7, ligne 4; page 7, ligne 17 à page 8, ligne 11; exemples I-III *	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000527

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6458879	B1	01-10-2002	AT 239766 T	15-05-2003
			CA 2352202 A1	02-06-2000
			DE 19854170 A1	25-05-2000
			WO 0031185 A1	02-06-2000
			EP 1133530 A1	19-09-2001
			JP 2002530506 T	17-09-2002
			PL 347974 A1	06-05-2002
EP 0256323	A	24-02-1988	CA 1303782 C	16-06-1992
			DE 3782776 D1	07-01-1993
			DE 3782776 T2	01-04-1993
			IT 1213482 B	20-12-1989
			US 5039784 A	13-08-1991
US 4987189	A	22-01-1991	BR 8402618 A	11-06-1985
			DK 242184 A	07-01-1985
			EP 0131113 A2	16-01-1985
			ES 8600645 A1	16-01-1986
			IT 1165455 B	22-04-1987
			JP 60015454 A	26-01-1985
			NO 841950 A	07-01-1985
			PT 78824 A	01-07-1984
US 4174358	A	13-11-1979	AUCUN	
WO 9417124	A	04-08-1994	AU 5950394 A	15-08-1994
			BE 1006638 A3	03-11-1994