(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 116 281***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **20 11877**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 77/00*** *(2020.12), C 08 L 25/08, C 08 L 33/12, C 08 K 7/14, C 08 J 5/12, B 29 C 45/00*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Compositions de moulage transparentes à base de polyamides, de modifiant choc et de fibres de verre courtes et leurs utilisations.

(22) **Date de dépôt :** 19.11.20.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 20.05.22 Bulletin 22/20.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 03.11.23 Bulletin 23/44.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(○) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE Société Anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** PRENVEILLE Thomas, SABARD Mathieu, GLASSON Fabrice et MASSOT Olivier.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE.

FR 3 116 281 - B1

Description

Titre de l'invention : Compositions de moulage transparentes à base de polyamides, de modifiant choc et de fibres de verre courtes et leurs utilisations

[0001] La présente invention concerne des compositions de moulage transparentes à base d'un mélange de polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8 et de polyamide amorphe, de modifiant choc et de fibres de verre courtes, et optionnellement de prépolymères, l'indice de réfraction du mélange de polyamides, du modifiant choc, des fibres de verre courtes et du prépolymère étant compris de 1,50 à 1,54, ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module élevé, en particulier supérieur à 1700 MPa ainsi que l'utilisation de ladite composition pour la fabrication d'articles obtenus par injection, notamment pour le sport ou pour l'électronique.

[0002] Les marchés du sport et de l'électronique sont actuellement demandeurs de compositions de moulage à base de polyamides transparents qui après moulage présentent un module élevé, notamment d'au moins 1700 MPa ainsi qu'une bonne résistance au choc, une transmittance d'au moins 70 % sur plaque de 2 mm, et en particulier pour le marché du sport une bonne résistance à la fatigue, et pour le marché de l'électronique une bonne résistance au sébum.

[0003] Le brevet EP3309199B1 décrit des compositions comprenant un mélange de copolyamide amorphe et éventuellement de polyamide semi-cristallin, et des charges de verre. La composition présente une transparence élevée mais présentent une résistance au choc qui est faible.

[0004] Le brevet FR3018280B1 décrit des compositions comprenant un polyamide semi-cristallin, un polyamide amorphe, des fibres de verre et optionnellement un PEBA. Ces compositions présentent une transmittance élevée et un voile (Haze) faible. Cependant, aucune information sur le module, les propriétés choc ou la résistance à la fatigue n'est donnée.

[0005] La demande EP3486287A1 décrit des compositions comprenant un polyamide semi-cristallin, un modifiant choc et une fibre de verre S.

[0006] Ces compositions présentent une bonne résistance à la fatigue mais un Haze élevé et aucune information sur la transmittance n'est donnée.

[0007] Aucune des compositions ci-dessus ne satisfont les trois et/ou quatre propriétés suivantes :

[0008] - une transmittance supérieure à 70 % ou un Haze inférieur à 50%

[0009] - un module supérieur à 1700 MPa

[0010] - une bonne résistance au choc et/ou à la fatigue.

[0011] La présente invention concerne donc une composition de moulage transparente comprenant, en poids, le total étant égal à 100 % :

[0012] (A) 35 à 84% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0013] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0014] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0015] (B) 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0016] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0017] (D) 0 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0018] (E) 0 à 5%, en particulier de 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0019] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0020] ladite composition étant dépourvue de polyéther block amide (PEBA) et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0021] Les Inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que l'ajout de fibres de verre courtes dans une gamme spécifique, à un mélange de polyamide amorphe et semi-cristallin dans une gamme spécifique, et à des modifiants chocs dans une gamme spécifique avec optionnellement au moins un prépolymère, l'indice de réfraction de chaque constituant fibres de verre courtes, mélange de polyamide amorphe et semi-cristallin, modifiant choc et prépolymère, permettait d'obtenir des compositions présentant un module élevé supérieur à 1700 MPa une transmittance élevée et/ou un Haze faible ainsi qu'une bonne résistance au choc et/ou une bonne résistance à la fatigue.

[0022] Un polyamide amorphe, au sens de l'invention, désigne un polyamide transparent amorphe présentant seulement une température de transition vitreuse (pas de température de fusion (Tf)), ou un polyamide très peu cristallin ayant une température de transition vitreuse et un point de fusion tel que l'enthalpie de cristallisation lors de l'étape de refroidissement à une vitesse de 20K/min en analyse calorimétrique différentielle (« Differential Scanning Calorimetry » DSC en anglais) mesurée selon la norme ISO 11357-3 :2013 est inférieure à 30 J/g, notamment inférieure à 20 J/g, de préférence inférieure à 15 J/g. La température de transition vitreuse (Tg) mesurée par DSC à une vitesse de chauffe de 20K/min selon la norme ISO 11357-1 :2009 et ISO 11357-2 :2013 pour ces polyamides est supérieure à 75°C.

[0023] Un polyamide (PA) semi-cristallin, au sens de l'invention, désigne un polyamide qui

présente une température de fusion (Tf) en DSC selon la norme ISO 11357-3 :2013, et une enthalpie de cristallisation lors de l'étape de refroidissement à une vitesse de 20K/min en DSC mesurée selon la norme ISO 11357-3 de 2013 supérieure à 30 J/g, de préférence supérieure à 40 J/g.

[0024] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011 "Plastiques -- Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion -- Partie 1: Désignation" et est bien connue de l'homme du métier.

[0025] Le terme "polyamide" employé dans la présente description couvre aussi bien les homopolyamides que les copolyamides.

[0026] Dans un mode de réalisation, la composition de l'invention est une composition thermoformable.

S'agissant des PEBA exclus :

[0027] Les poly ether block amide (PEBA) sont des copolymères à motifs amides (Ba1) et motifs polyéthers (Ba2) ledit motif amide (Ba1) correspondant à un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide ou un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, ou un motif X.Y obtenu à partir de la polycondensation :

[0028] - d'au moins une diamine, ladite diamine étant choisie parmi une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée ou une diamine aromatique ou un mélange de ceux-ci, et

[0029] - d'au moins un diacide carboxylique, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique ou un diacide aromatique,

[0030] lesdits motifs polyéthers (Ba2) étant notamment issus d'au moins un polyalkylène éther polyol, notamment un polyalkylène éther diol.

S'agissant du constituant (A) :

Polyamide semi-cristallin

[0031] Le constituant (A) comprend de 10 à 95% de polyamide aliphatique semi-cristallin.

[0032] Ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ou à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ou à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un acide dicarboxylique Ya.

[0033] Le nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est supérieur ou égal à 8.

[0034] Notamment le nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est compris de 8 à 14.

[0035] Avantageusement, le nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est supérieur ou égal à 9.

[0036] Notamment le nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du

polyamide aliphatique semi-cristallin est compris de 9 à 14.

[0037] Plus avantageusement, le nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est supérieur ou égal à 10.

[0038] Notamment le nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est compris de 10 à 14.

[0039] Dans le cas d'un homopolyamide de type PA-XaYa, le nombre d'atomes de carbone par atome d'azote est la moyenne du motif Xa et du motif Ya.

[0040] Dans le cas d'un copolyamide, le nombre de carbone par atome d'azote se calcule selon le même principe. Le calcul est réalisé au prorata molaire des différents motifs amides.

[0041] Dans un mode de réalisation, le polyamide aliphatique semi-cristallin est un mélange de deux polyamides aliphatiques semi-cristallins dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est compris de 8 à 14, notamment de 9 à 14, en particulier de 10 à 14.

[0042] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, il peut donc comprendre un seul lactame ou plusieurs lactames.

[0043] Avantageusement, ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul lactame et ledit lactame est choisi parmi le caprolactame, le lauryllactame et l'undécanolactame, avantageusement le lauryllactame.

[0044] Il est bien évident que si le lactame présente un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est inférieur ou égal à 8, il sera alors sous forme de copolyamide avec un autre aminoacide, lactame ou PAXaYa de manière à ce que le copolyamide présente un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote supérieur ou égal à 8.

[0045] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ledit au moins un aminoacide peut être choisi parmi un aminoacide en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12.

[0046] Un aminoacide C6 à C12 est notamment l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.

[0047] Il est bien évident que si l'aminoacide présente un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est inférieur ou égal à 8, il sera alors sous forme de copolyamide avec un autre aminoacide, lactame ou PAXaYa de manière à ce que le copolyamide présente un

nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote supérieur ou égal à 8.

[0048] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide il peut comprendre un seul aminoacide ou plusieurs aminoacides.

[0049] Avantageusement, ledit polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul aminoacide et ledit aminoacide est choisi parmi l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12- aminododécanoïque, avantageusement l'acide 11-aminoundécanoïque.

[0050] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un diacide Ya, alors la diamine est en C4-C36, préférentiellement C5-C18, préférentiellement C5-C12, plus préférentiellement C10-C12, avec au moins un diacide Ya en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12, et ladite au moins une diamine Xa est une diamine aliphatique et ledit au moins un diacide Ya est un diacide aliphatique.

[0051] La diamine peut être linéaire ou ramifiée. Avantageusement, elle est linéaire.

[0052] Ladite au moins une diamine Xa en C4-C36 peut être en particulier choisi parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylèdiamine, la 1,8-octaméthylèdiamine, la 1,9-nonaméthylèdiamine, la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine, la 1,13-tridécaméthylèdiamine, la 1,14-tétradécaméthylèdiamine, la 1,16-hexadécaméthylèdiamine et la 1,18-octadécaméthylèdiamine, l'octadécènediamine, l'eicosanediamine, la docosanediamine et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

[0053] Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa est en C5-C18 et choisi parmi la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylèdiamine, la 1,8-octaméthylèdiamine, la 1,9-nonaméthylèdiamine, la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine, la 1,13-tridécaméthylèdiamine, la 1,14-tétradécaméthylèdiamine, la 1,16-hexadécaméthylèdiamine et la 1,18-octadécaméthylèdiamine.

[0054] Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa en C5 à C12, est en particulier choisi parmi la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylèdiamine, la 1,8-octaméthylèdiamine, la 1,9-nonaméthylèdiamine, la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine.

[0055] Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa en C6 à C12, est en particulier choisi parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylèdiamine, la

1,8-octaméthylèdiamine, la 1,9-nonaméthylèdiamine, la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine.

[0056] Avantageusement, la diamine Xa utilisée est en C10 à C12, en particulier choisi parmi la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine.

[0057] Ledit au moins un acide dicarboxylique Ya est en C4 à C36 et peut être choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, et les diacides obtenus à partir d'acides gras.

[0058] Le diacide peut être linéaire ou ramifié. Avantageusement, il est linéaire.

[0059] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Ya est en C6 à C18 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque.

[0060] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Ya est en C6 à C12 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

[0061] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Ya est en C10 à C12 et est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

[0062] Il est bien évident que si la diamine Xa présente un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est inférieur ou égal à 8, elle sera alors associée à un diacide carboxylique de manière à ce que le copolyamide présente un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote supérieur ou égal à 8 et vice et versa.

[0063] Le polyamide XaYa peut également présenter un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote du polyamide aliphatique semi-cristallin est inférieur ou égal à 8, mais il sera alors sous forme de copolyamide de manière à ce que le copolyamide présente un nombre moyen d'atome de carbone par rapport à l'atome d'azote supérieur ou égal à 8.

[0064] Lorsque ledit polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un acide dicarboxylique Ya il peut comprendre une seule diamine ou plusieurs diamines et un seul acide dicarboxylique ou plusieurs acides dicarboxyliques.

[0065] Dans un mode de réalisation, ledit polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'une seule diamine Xa avec un seul acide dicarboxylique Ya.

[0066] Avantageusement, le polyamide semi-cristallin aliphatique est choisi parmi PA10, PA11, PA12, PA1010, PA1012, en particulier PA11 et PA12.

[0067] Avantageusement, le polyamide semi-cristallin est partiellement ou totalement bio ressourcé.

Polyamide amorphe

[0068] Le constituant (A) comprend également de 5 à 90 % d'au moins un polyamide amorphe.

[0069] Le polyamide amorphe est un polyamide de formule XY ou A/XY dans laquelle :

[0070] - A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame et un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique et d'au moins un diacide aliphatique,

[0071] - X est au moins une diamine cycloaliphatique, et

[0072] -Y est au moins un diacide carboxylique, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique, linéaires ou ramifiés, un diacide cycloaliphatique et un diacide aromatique,

[0073] ladite diamine et ledit diacide comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

[0074] Avantageusement, le polyamide amorphe est un polyamide de formule A/XY. L'aminoacide, le lactame, la diamine et le diacide carboxylique constitutifs du motif A sont tels que défini pour le polyamide aliphatique semi-cristallin ci-dessus défini.

[0075] Le polyamide amorphe peut être un homopolyamide ou un copolyamide.

[0076] Les proportions molaires en diamine X et en diacide carboxylique Y sont préférentiellement stœchiométriques.

[0077] Le diacide carboxylique comprend de 4 à 36 atomes de carbone et, avantageusement, de 6 à 18 atomes de carbone.

[0078] La diamine cycloaliphatique peut être choisie par exemple parmi le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-méthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-propane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)-butane, le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane ou 3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane couramment dénommé "BMACM" ou "MACM" (et noté B ci-après), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane couramment dénommé "PACM" (et noté P ci-après), l'isopropylidènedi(cyclohexylamine) couramment dénommé "PACP", l'isophorone-diamine (notée IPD ci-après) et le 2,6-bis(amino méthyl)norbornane couramment dénommé "BAMN".

[0079] Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-

Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

[0080] Le diacide carboxylique peut être choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides carboxyliques cycloaliphatiques et les diacides carboxyliques aromatiques.

[0081] Lorsque l'acide dicarboxylique Y est aliphatique et linéaire, il est tel que défini ci-dessus pour le diacide Ya.

[0082] Lorsque le diacide carboxylique Y est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl) ou di(méthylcyclo-hexyl)propane.

[0083] Lorsque le diacide carboxylique Y est aromatique, il peut être choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I) et un acide naphtalénique.

[0084] Avantageusement, le diacide carboxylique Y est aromatique, il peut être choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I).

[0085] Avantageusement, le polyamide amorphe est partiellement ou totalement bio ressourcé.

[0086] Avantageusement, le polyamide aliphatique semi-cristallin et/ou le polyamide semi-cristallin est(sont) partiellement ou totalement bio ressourcé(s).

[0087] Avantageusement, le polyamide amorphe est choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT, 12/PI/PT, 11/BI, 12/BI, 11/PI et 12/PI, notamment 11/B10.

[0088] Avantageusement, le polyamide semi-cristallin aliphatique est choisi parmi PA10, PA11, PA12, PA1010, PA1012, en particulier PA11 et PA12 et le polyamide amorphe est choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT, 12/PI/PT, 11/BI, 12/BI, 11/PI et 12/PI, notamment 11/B10.

[0089] Avantageusement, le polyamide semi-cristallin aliphatique est le PA11 et le polyamide amorphe est choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT et 12/PI/PT, en particulier 11/B10, 12/BI/BT.

S'agissant du modifiant choc (B):

[0090] Les PEBA sont exclus de la définition des modifiants choc.

[0091] Le modifiant choc est présent de 10% à 30% en poids, en particulier de 15% à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0092] Le modifiant choc peut être tout modifiant choc à partir du moment où il est un polymère de module inférieur à celui de la résine, présentant une bonne adhésion avec la matrice, de manière à dissiper l'énergie de fissuration.

[0093] Le modifiant choc est avantageusement constitué par un polymère présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa mesuré selon la norme ISO 178 et de Tg inférieure à 0°C (mesurée selon la norme 11357-2 au niveau du point d'inflexion du

thermogramme DSC), en particulier une polyoléfine.

[0094] La polyoléfine du modifiant choc peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier on a désigné la polyoléfine par (B) et on a décrit ci-dessous des polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (B2).

[0095] Il est bien évident que dans les polyoléfines décrites ci-dessous, certaines, par exemple sans être limité à celles-ci les homopolymères de polyéthylène ou polypropylène présentent un indice de réfraction inférieur à 1,50. Dans ce cas, ladite polyoléfine ne peut être utilisée seule et doit être en mélange avec une ou plusieurs autres de manière à ce que le mélange présente un indice de réfraction compris de 1,50 à 1,54.

[0096] Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :

[0097] - les homo polymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE(linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE(very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène .

[0098] - les homopolymères ou copolymères du propylène.

[0099] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

[0100] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).

[0101] - les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

[0102] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ; de tels motifs réactifs sont les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines précédentes (B2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique.

[0103] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

[0104] - du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;

[0105] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

[0106] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/ butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/ éthylène-propylène/styrène (SEPS).

[0107] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;

[0108] - des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;

[0109] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.

[0110] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-0342066).

[0111] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.

[0112] A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du co-polymère :

[0113] - les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;

[0114] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;

[0115] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

[0116] Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

[0117] Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) ou (B2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate

d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

[0118] Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.) ; le terme polyoléfine fonctionnalisée comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel tel que diacide, dianhydride, diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir entre elles.

[0119] Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

[0120] Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238.

[0121] Avantageusement, la polyoléfine fonctionnalisée (B1) est choisie parmi les co-polymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS), greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids.

[0122] Elle peut être par exemple du Kraton® FG 1901 (SEBS fonctionnalisé anhydride maléique), du Globalprene® 9901 (SEBS fonctionnalisé anhydride maléique), du Taipol® (SEBS anhydride maléique).

[0123] Le MFI du polyamide, les MFI de (B1) et (B2) peuvent être choisis dans une large plage il est cependant recommandé pour faciliter la dispersion de (B) que le MFI du polyamide soit plus grand que celui de (B).

[0124] Le modifiant choc peut également être une structure cœur écorce ou core-shell.

[0125] Le core-shell est de préférence sous la forme de particules polymères sphériques. Ces particules sont également nommées particules coeur-écorce ou polymères coeur-écorce. La première couche forme le coeur, la deuxième ou toutes les couches suivantes forment les écorces respectives.

[0126] Le core-shell peut être fonctionnalisé ou non-fonctionnalisé. Dans le cas où le core-shell est fonctionnalisé, cela permet une meilleure compatibilité avec la matrice polyamide de ladite invention. A titre d'exemple, une fonctionnalisation du type anhydride maléique est préférée.

[0127] En ce qui concerne la particule polymère sphérique, elle présente une taille de particule moyenne en poids comprise entre 20 nm et 500 nm. De préférence, la taille de particule moyenne en poids du polymère est comprise entre 20 nm et 400 nm, de manière davantage préférée entre 20 nm et 350 nm et avantageusement entre 20 nm et

300 nm.

[0128] La particule polymérique a une structure multicouche comprenant au moins une couche (F) comprenant un polymère (F1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C et une autre couche (G) comprenant un polymère (G1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C.

[0129] De préférence, le polymère (G1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C est la couche externe de la particule polymérique à structure multicouche.

[0130] La particule polymérique est obtenue par un procédé à plusieurs étapes, tel qu'à deux ou trois étapes ou plus.

[0131] De préférence, le polymère (F1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C dans la couche (F) est fabriqué lors de la première étape du procédé à plusieurs étapes formant le noyau de la particule polymère à structure multicouche. De préférence, le polymère (F1) a une température de transition vitreuse inférieure à -5 °C, de manière davantage préférée inférieure à -15 °C, avantageusement inférieure à -25 °C.

[0132] De préférence, le polymère (G1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C est fabriqué lors de la dernière étape du procédé à plusieurs étapes formant la couche externe de la particule polymérique à structure multicouche.

[0133] Une ou plusieurs couches intermédiaires supplémentaires obtenues par une ou plusieurs étapes intermédiaires peuvent être présentes.

[0134] La température de transition vitreuse Tg du polymère à plusieurs couches peut être estimée par exemple par des méthodes dynamiques telles que l'analyse thermomécanique.

[0135] Le polymère (F1) et la couche (F) comprennent de 0 % en poids à moins de 50 % en poids de monomères contenant des groupes aromatiques. Le polymère (G1) et la couche (G) comprennent de 0 % en poids à moins de 50 % en poids de monomères contenant des groupes aromatiques.

[0136] Selon un mode de réalisation, le polymère (G1) et la couche (G) ne comprennent pas de monomères contenant des groupes aromatiques.

[0137] En ce qui concerne le polymère (F1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C, il comprend au moins 50 % en poids d'unités polymériques issues d'isoprène ou de butadiène et la couche (F) est la couche la plus intérieure de la particule polymérique à structure multicouche. En d'autres termes, la couche (F) comprenant le polymère (F1) est le noyau de la particule polymérique.

[0138] À titre d'exemple, le polymère (F1) du noyau peut être constitué d'homopolymères d'isoprène ou d'homopolymères de butadiène, de copolymères d'isoprène-butadiène, de copolymères d'isoprène avec au plus 98 % en poids d'un monomère vinylique et de

copolymères de butadiène avec au plus 98 % en poids d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, un (méth)acrylate d'alkyle ou le butadiène ou l'isoprène ou leurs mélanges, dans la mesure où le polymère (F1) comprend moins de 50 % en poids de monomères contenant des groupes aromatiques.

[0139] Le polymère (F1) peut être réticulé. Des monomères réticulants utiles dans la présente invention comprennent, sans y être limités, les composés vinyliques polyfonctionnels aromatiques tels que le divinylbenzène et le divinyltoluène, les alcools polyhydriques tels que le diméthacrylate d'éthylène glycol et le diacrylate de 1,3-butanediol, les triméthacrylates, les triacrylates, les carboxylates d'allyle tels que l'acrylate d'allyle et le méthacrylate d'allyle, et les composés di- et tri-allyliques tels que le phtalate de diallyle, le sébacate de diallyle et la triallyltriazine.

[0140] Selon un mode de réalisation, le noyau est un homopolymère de butadiène.

[0141] Selon un autre mode de réalisation, le noyau est un copolymère de butadiène-styrène.

[0142] De manière davantage préférée, la température de transition vitreuse Tg du polymère (F1) comprenant au moins 50 % en poids d'unités polymériques issues d'isoprène ou de butadiène est comprise entre -100 °C et 10 °C, de manière encore davantage préférée entre -80 °C et 0 °C et avantageusement entre -70 °C et -20 °C.

[0143] En ce qui concerne le polymère (G1), on peut mentionner les homopolymères et les copolymères comprenant des monomères contenant des doubles liaisons et/ou des monomères vinyliques. De préférence, le polymère (G1) est un polymère (méth)acrylique.

[0144] De préférence, le polymère (G1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. De manière encore davantage préférée, le polymère (G1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

[0145] De la manière préférée entre toutes, les monomères acryliques ou méthacryliques du polymère (G1) sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et leurs mélanges, dans la mesure où le polymère (G1) a une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C.

[0146] Le polymère (G1) peut comprendre des monomères fonctionnels choisis parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que par exemple le diméthylacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle et leurs mélanges.

[0147] Avantageusement, le polymère (G1) comprend au moins 70 % en poids d'unités monomères issues de méthacrylate de méthyle.

[0148] De préférence, la température de transition vitreuse Tg du polymère (G1) est comprise entre 60 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (G1) est de manière davantage préférée comprise entre 80 °C et 150 °C, avantageusement entre 90 °C et 150 °C et plus avantageusement entre 100 °C et 150 °C.

[0149] De préférence, le polymère (G1) est greffé sur le polymère fabriqué à l'étape précédente.

[0150] Selon certains modes de réalisation, le polymère (G1) est réticulé.

[0151] Le core-shell peut-être obtenu par un procédé à plusieurs étapes comprenant au moins deux étapes. Un tel procédé est décrit par exemple dans les documents US2009/0149600 ou EP0722961.

[0152] De préférence, le polymère (F1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C fabriqué pendant l'étape (F) est la première étape du procédé à plusieurs étapes.

[0153] Le rapport en poids ra du polymère (F1) de la couche comprise dans l'étape (F) par rapport au polymère à plusieurs couches complet est d'au moins 60 % en poids, de préférence d'au moins 70 % en poids, de manière davantage préférée d'au moins 75 % en poids.

[0154] Le rapport en poids rb du polymère (G1) de la couche externe comprise dans l'étape (G) par rapport au polymère à plusieurs couches complet est d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 6 % en poids, de manière davantage préférée d'au moins 7 % en poids.

[0155] Selon l'invention, le rapport rb entre la couche externe (G) comprenant le polymère (B1) et le polymère à plusieurs couches complet est d'au plus 30 % en poids.

[0156] De préférence, le rapport entre le polymère (G1) et le polymère à plusieurs couches complet est compris entre 5 % en poids et 30 % en poids.

[0157] Avantageusement, le modifiant choc est choisi parmi le SEBS, le SBS et une structure cœur-écorce.

S'agissant des fibres de verre courtes (C) :

[0158] Les fibres de verre courtes sont présentes de 6 à 20% en poids dans la composition.

[0159] Les fibres de verre courtes peuvent être à section circulaire ou non circulaire.

[0160] Une fibre à section circulaire est définie comme une fibre présentant en tout point de sa circonférence une distance égale au centre de la fibre et représente donc un cercle parfait ou quasi parfait.

[0161] Toute fibre de verre ne présentant pas ce cercle parfait ou quasi parfait est donc défini comme une fibre à section non circulaire.

[0162] Des exemples de fibre à section non circulaire, sans être limité à celles-ci, sont les fibres non circulaires, ayant par exemple une forme elliptique, ovale ou en cocon, les fibres en étoile, les fibres en flocon (flake), les fibres plates, les cruciformes, un

polygone et un anneau.

[0163] Les fibres de verre courtes de préférence, présentent une longueur comprise entre 2 et 13 mm, de préférence de 3 à 8mm avant mise en œuvre des compositions.

[0164] La fibre de verre peut être :

[0165] - soit à section circulaire de diamètre compris de 4 µm et 25 µm, de préférence de 4 à 15 µm.

[0166] - soit à section non circulaire avec un ratio L/D (L représentant la plus grande dimension de la section transverse de la fibre et D la plus petite dimension de la section transverse de ladite fibre) compris de 2 à 8, en particulier de 2 à 4. L et D peuvent être mesurés par microscopie électronique à balayage (MEB).

[0167] **S'agissant du prépolymère(D)** :

[0168] Le au moins un prépolymère est optionnellement présent de 0 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0169] Le terme « prépolymère » fait référence à des oligomères de polyamides nécessairement de masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle des polyamides utilisés dans la matrice, en particulier ledit prépolymère à une masse moléculaire moyenne en nombre comprise de 1000 à 15000 g /mole, en particulier de 1000 à 10000 g/mole.

[0170] Le prépolymère peut être choisi parmi les oligomères de polyamides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les oligomères de polyamides cycloaliphatiques, les oligomères de polyamides semi-aromatiques, les oligomères de polyamides aromatiques, les polyamides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, semi-aromatiques et aromatiques ayant la même définition que ci-dessus.

[0171] Le prépolymère ou oligomère est par conséquent issu de la condensation :

[0172] - d'au moins un lactame, ou

[0173] - d'au moins un amino acide, ou

[0174] - d'au moins une diamine avec au moins un acide dicarboxylique, ou

[0175] un mélange de ceux-ci.

[0176] Le prépolymère ou oligomère ne peut donc pas correspondre à la condensation d'une diamine avec un lactame ou un amino acide.

[0177] Le prépolymère peut également être un oligomère de copolyamide ou un mélange d'oligomères de polyamides et de copolyamide.

[0178] Par exemple, le prépolymère est monofonctionnel NH2, monofonctionnel CO2H ou difonctionnel CO2H ou NH2.

[0179] Le prépolymère peut donc être mono ou difonctionnel, acide ou amine, c'est-à-dire qu'il présente une seule fonction terminale amine ou acide, lorsqu'il est monofonctionnel (dans ce cas l'autre terminaison est non fonctionnel, notamment CH3), ou deux fonctions terminales amine ou deux fonctions terminales acide, lorsqu'il est di-

fonctionnel.

[0180] Avantageusement, le prépolymère est monofonctionnel, de préférence NH2 ou CO2H.

[0181] Il peut également être non fonctionnel aux deux terminaisons, notamment diCH3.

[0182] L'obtention de prépolymères monofonctionnels NH2 peut être effectuée par réaction d'un alkyle (linéaire ou ramifié) fonctionnalisé NH2 ou COOH, de préférence COOH, ou aryle acide monocarboxylique après condensation d'un lactame ou d'un amino acide ou d'une diamine avec un acide dicarboxylique.

[0183] L'obtention de prépolymères diNH2 peut être effectuée par réaction d'une diamine après condensation d'un lactame ou d'un amino acide ou d'une diamine avec un acide dicarboxylique.

[0184] L'obtention de prépolymères monofonctionnels CO2H peut être effectuée par réaction d'un alkyle (linéaire ou ramifié) fonctionnalisé NH2 ou COOH, de préférence COOH, ou aryle acide monocarboxylique après condensation d'un lactame ou d'un amino acide ou d'une diamine avec un acide dicarboxylique.

[0185] L'obtention de prépolymères diCO2H peut être effectuée par réaction d'un acide dicarboxylique après condensation d'un lactame ou d'un amino acide ou d'une diamine avec un acide dicarboxylique.

[0186] L'obtention de prépolymères non fonctionnels diCH3 peut être effectuée par réaction des terminaisons amines du prépolymère avec un alkyle acide monocarboxylique et des terminaisons acides avec une alkyle amine.

[0187] Avantageusement, dans la composition de l'invention, le prépolymère est choisi parmi les polyamides à longue chaîne et est compatible avec le polyamide de la matrice, en particulier le polyamide de la matrice est choisi parmi les polyamides à longue chaîne, en particulier aliphatique, semi-aromatique ou cycloaliphatique.

[0188] Avantageusement, ledit prépolymère correspond à un polyamide, en particulier aliphatique, notamment choisi parmi PA6, PA11, PA12, PA11/6 et PA6/12 ou un mélange de ceux-ci.

[0189] Avantageusement, un seul prépolymère est utilisé dans la composition.

[0190] Ledit prépolymère utilisé dans une composition de l'invention peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre comprise de 1000 à 15000 g /mole, notamment de 1000 à 13000 g /mole, notamment de 1000 à 10000 g /mole, notamment de 1000 à 9000 g /mole, notamment de 1000 à 8000 g /mole, notamment de 1000 à 7000 g /mole, notamment de 1000 à 6000 g /mole, en particulier de 1000 à 5000 g /mole, notamment de 2000 à 5000 g /mole, notamment de 2000 à 4000 g /mole, notamment de 2000 à 3000 g /mole.

[0191] Avantageusement, la proportion en poids de prépolymère est comprise 0,1 à 10%, notamment de 1 à 10% en poids, préférentiellement de 1 à 7% en poids, plus préféren-

tiellement de 3 à 7% en poids, encore plus préférentiellement de 5 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0192] Avantageusement, le prépolymère est choisi parmi un prépolymère diCH_3, diNH_2, monoNH_2, mono acide, diacide et amino acide.

[0193] En particulier, le prépolymère est monoNH2 ou monoacide ou diacide, notamment monoNH2.

[0194] L'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) est compris de 1,50 à 1,54 à 560 nm.

[0195] L'indice de réfraction est mesuré à 23°C, à une longueur d'onde de 560 nm sur un réfractomètre d'Abbe de la société Atago (Model NAR_1T SOLID).

[0196] S'agissant de l'indice de réfraction des fibres, celui-ci est accessible dans les fiches techniques et/ou dans la littérature.

S'agissant des additifs (E) :

[0197] Le au moins un additif est optionnellement présent de 0 à 5% en poids, en particulier de 0,1 à 5%, par rapport au poids total de la composition.

[0198] Le au moins un additif est choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci.

[0199] Il faut noter que la composition après ajout des additifs doit conserver ses propriétés de transparence.

[0200] A titre d'exemple, le stabilisant peut être un stabilisant UV, un stabilisant organique ou plus généralement une combinaison de stabilisants organiques, tel un antioxydant de type phénol (par exemple du type de celle de l'irganox 245 ou 1098 ou 1010 de la société Ciba-BASF), un antioxydant de type phosphite (par exemple l'irgafos® 126 ou Irgafos® 168 de la société Ciba-BASF) et voire éventuellement d'autres stabilisants comme un HALS, ce qui signifie Hindered Amine Light Stabiliser ou stabilisant lumière de type amine encombrée (par exemple le Tinuvin 770 de la société Ciba-BASF), un anti-UV (par exemple le Tinuvin 312 de la société Ciba), un stabilisant à base de phosphore. On peut également utiliser des antioxydants de type amine tel le Naugard 445 de la société Crompton ou encore des stabilisants polyfonctionnels tel le Nylostab S-EED de la société Clariant.

[0201] Ce stabilisant peut également être un stabilisant minéral, tel qu'un stabilisant à base de cuivre. A titre d'exemple de tels stabilisants minéraux, on peut citer les halogénures et les acétates de cuivre. Accessoirement, on peut considérer éventuellement d'autres métaux tel l'argent, mais ceux-ci sont connus pour être moins efficaces. Ces composés à base de cuivre sont typiquement associés à des halogénures de métaux alcalins, en particulier le potassium.

[0202] A titre d'exemple, les plastifiants sont choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA) ; l'éthyl toluène sul-

fonamide ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide ; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2-hexyle et le parahydroxy-benzoate de décyl-2-hexyle ; les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool ; et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tel que l'oligoéthylèneoxy malonate.

[0203] On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de plastifiants.

S'agissant de la composition :

[0204] La composition de l'invention présente un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0205] On distingue différents modules (par exemple module de traction, module de flexion, etc.). Si l'on considère le module de flexion, celui-ci est toujours inférieur au module de traction.

[0206] Ces modules peuvent être impactés par la température et par le taux d'humidité contenu dans l'échantillon.

[0207] Dans un mode de réalisation, le module ci-dessus défini correspond aussi bien au module de flexion qu'au module de traction, le module de flexion étant mesuré selon la norme ISO 178 :2010 et le module de traction (ou module d'élasticité E) étant mesuré selon la norme ISO 527-1 et 2 :2012.

[0208] Dans un autre mode de réalisation, le module ci-dessus défini correspond au module de flexion et est mesuré comme ci-dessus.

[0209] Dans un autre mode de réalisation, le module ci-dessus défini correspond au module de traction et est mesuré comme ci-dessus.

[0210] Dans un mode de réalisation, la composition de l'invention présentant un module de flexion et de traction, mesuré à sec à 23°C, supérieur à 1700 MPa.

[0211] Avantageusement, le module de flexion ou de traction mesuré à sec à 23°C, est supérieur à 1800 MPa.

[0212] Avantageusement, le module de traction mesuré à sec à 23°C, supérieur à 1900 MPa, en particulier à 2000MPa.

[0213] Dans un mode de réalisation, la composition de moulage transparente de l'invention présente une transmittance supérieure à 70%, telle que mesurée selon ASTM D1003 sur des plaques de 2 mm d'épaisseur ayant une largeur et une longueur de 100 mm*100 mm fabriquées dans un moule non poli à partir de ladite composition de moulage de polyamides.

[0214] Avantageusement, la transmittance est supérieure à 75%, notamment supérieure ou égale à 80%.

[0215] Dans un autre mode de réalisation, la composition de moulage transparente présente un voile (Haze) inférieur à 50%, en particulier inférieur à 40%, tel que mesuré selon ASTM D1003 sur des plaques de 2 mm d'épaisseur ayant une largeur et une longueur

de 100 mm*100 mm fabriquées dans un moule non poli à partir de ladite composition de moulage de polyamides.

[0216] Avantageusement, le voile est inférieur ou égale à 35%.

[0217] Avantageusement, la composition de moulage transparente de l'invention présente une transmittance supérieure à 70%, et un voile (Haze) inférieur à 50%, en particulier inférieur à 40%, tel que mesuré selon ASTM D1003 sur des plaques de 2 mm d'épaisseur ayant une largeur et une longueur de 100 mm*100 mm fabriquées dans un moule non poli à partir de ladite composition de moulage de polyamides.

[0218] Avantageusement, la transmittance est supérieure à 75%, notamment supérieure ou égale à 80% et le voile est inférieur ou égale à 35%.

[0219] Dans un encore un autre mode de réalisation, la composition de moulage transparente de l'invention présente une résilience à l'impact supérieure à 15 KJ/m^2, notamment supérieure à 17 KJ/m^2, telle que déterminée selon ISO 179-1 : 2010 / 1eA (choc Charpy) sur des barreaux de dimension 80mm x 10mm x 4mm, entaillés en V, à une température de 23°C +/- 2°C sous une humidité relative de 50% +/- 10 % sur échantillons secs.

[0220] La composition de l'invention est une composition de moulage transparente comprenant, en poids, le total étant égal à 100 % :

[0221] (A) 35 à 84% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0222] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0223] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0224] (B) 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0225] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0226] (D) 0 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0227] (E) 0 à 5%, en particulier de 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0228] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0229] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0230] Avantageusement, la composition de moulage transparente est constituée en poids, le total étant égal à 100 %, de :

[0231] (A) 35 à 84% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0232] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal

à 8,

[0233] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0234] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0235] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0236] (D) 0 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0237] (E) 0 à 5%, en particulier de 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0238] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0239] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0240] Dans un autre mode de réalisation, la composition de moulage transparente comprend, en poids, le total étant égal à 100 % :

[0241] (A) 35 à 83% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0242] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0243] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0244] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0245] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0246] (D) 1 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0247] (E) 0 à 5%, en particulier de 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0248] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0249] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0250] Dans un autre mode de réalisation, la composition de moulage transparente est constituée, en poids, le total étant égal à 100 %, de :

[0251] (A) 35 à 83% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0252] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0253] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0254] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0255] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0256] (D) 1 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0257] (E) 0 à 5%, en particulier de 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0258] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0259] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0260] Dans encore un autre mode de réalisation, la composition de moulage transparente comprend, en poids, le total étant égal à100 % :

[0261] (A) 35 à 83,9% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0262] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0263] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0264] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0265] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0266] (D) 0 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0267] (E) 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0268] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0269] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0270] Avantageusement, elle est constituée de, le total étant égal à100 % :

[0271] (A) 35 à 83,9% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0272] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0273] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0274] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0275] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0276] (D) 0 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0277] (E) 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0278] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50

à 1,54,

[0279] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0280] Dans encore un autre mode de réalisation, ladite composition comprend Dans encore un autre mode de réalisation, la composition de moulage transparente comprend, en poids, le total étant égal à100 % :

[0281] (A) 35 à 82,9% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0282] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0283] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0284] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0285] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0286] (D) 1 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0287] (E) 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0288] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0289] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0290] Avantageusement, elle est constituée de, le total étant égal à100 % :

[0291] (A) 35 à 82,9% d'un mélange de polyamide comprenant de:

[0292] -10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,

[0293] - 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,

[0294] (B) de plus de 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,

[0295] (C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,

[0296] (D) 1 à 10% d'au moins un prépolymère,

[0297] (E) 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,

[0298] l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,

[0299] ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[0300] Dans une première variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin est majoritaire

dans le mélange (A), en particulier il est compris de 51% à 80% en poids dans ledit mélange.

[0301] Le terme « majoritaire » signifie donc que dans le mélange (A) le polyamide aliphatique semi-cristallin est présent à plus de 50% dans le mélange et le polyamide amorphe est présent à moins de 50%.

[0302] Le polyamide amorphe est donc présent en particulier dans le mélange de 20 à 49%.

[0303] Tous les modes de réalisation des compositions ci-dessus détaillées sont valables pour cette première variante.

[0304] Avantageusement, dans cette première variante, la composition présente une résistance au test de fatigue dit « Ross Flex » non entaillé supérieure à 50 000 cycles à 23°C, tel que déterminé selon la norme ASTM D1052 avec un échantillon non entaillé et non percé et un angle de pliage de 60°.

[0305] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition telle que définie pour la première variante pour la fabrication d'articles obtenus par injection choisis parmi un article de sport, notamment une chaussure de sport, en particulier une chaussure de ski ou une partie de chaussure de ski ou une chaussure rigide à crampon, telle que chaussure de soccer, de rugby ou de football américain une chaussure de hockey ou une partie de chaussure de hockey, ou une chaussure de running, une balle de golf ou une partie de balle de golf, ou une crosse dans le sport lacrosse, un article de hockey tel qu'un casque et des articles de sport pour la protection de la tête, des épaules, des coudes, des mains, des genoux, du dos ou du tibia, tels que casque, gants, épaulettes, coudières, genouillères ou protèges tibia.

[0306] Avantageusement, ladite composition de la première variante est utilisée pour fabriquer une semelle extérieure de chaussure de sport permettant en raison de sa transparence, de voir à travers la semelle extérieure le motif et la couleur de la semelle intermédiaire de ladite chaussure de sport.

[0307] Dans une seconde variante, le polyamide amorphe est majoritaire dans le mélange (A), en particulier il est compris de 55% à 85% en poids dans ledit mélange.

[0308] Le terme « majoritaire » signifie donc que dans le mélange (A) le polyamide amorphe est présent à plus de 50% dans le mélange et le polyamide aliphatique semi-cristallin est présent à moins de 50%.

[0309] Le polyamide aliphatique semi-cristallin est donc présent en particulier dans le mélange de 15 à 45%.

[0310] Tous les modes de réalisation des compositions ci-dessus détaillées sont également valables pour cette seconde variante.

[0311] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition telle que définie pour la seconde variante pour la fabrication d'un article, pour l'électronique, pour des applications télécom ou pour l'échange de donnée, tel que

pour un véhicule autonome ou pour des applications connectées entre elles.

[0312] Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition telle que définie ci-dessus, comprenant une étape de mélange des constituants (A), (B), (C), (D) et (E) dans une extrudeuse, à une température comprise entre 230 et 330°C, pour obtenir des granulés, granulés qui seront par la suite injectés à une température comprise entre 230 et 330°C, sur une presse à injecter pour obtenir les articles désirés.

[0313] Ce procédé de préparation concerne donc toutes les compositions ci-dessus définies, qu'il s'agisse des compositions en général ou des compositions de la première et deuxième variante.

[0314] Article transparent façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube ou pièce injectée, comprenant la composition telle que définie ci-dessus, laquelle peut être réalisée sous la forme d'un mélange à sec ou après un compoundage sur extrudeuse.

[0315] L'article concerne donc toutes les compositions ci-dessus définies, qu'il s'agisse des compositions en général ou des compositions de la première et deuxième variante.

[0316] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un article composite moulé qui comprend un élément en résine (I) comprenant une composition telle que définie ci-dessus et un élément en résine (II) comprenant une composition comprenant un polymère thermoplastique semi-cristallin, avantageusement un thermo polyuréthane (TPU) ou un polyéther block amide (PEBA) moussé ou non, dans lequel l'élément en résine (I) est directement joint ou lié à l'élément en résine (II).

[0317] Procédé pour produire un article composite moulé tel que défini ci-dessus, qui comprend le chauffage d'au moins une résine (I) et d'une résine (II), pour joindre une résine à l'autre résine.

[0318] EXEMPLES

[0319] Préparation des compositions de l'invention et propriétés mécaniques:

[0320] Les compositions des tableaux 1 et 2 ont été préparées par mélange à l'état fondu des granulés de polyamide avec les modifiant choc et les fibres de verre courtes et optionnellement les prépolymère et les additifs. Ce mélange a été effectué par compoundage sur extrudeuse bi-vis co-rotative de diamètre 18 mm avec un profil de température (T°) plat à 250°C. La vitesse de vis est de 300 rpm et le débit de 8 kg/h.

[0321] L'introduction des fibres de verre courtes est effectuée en gavage latéral.

[0322] Les polyamides, les prépolymères, les modifiants choc et les additifs sont additionnés lors du procédé de compoundage en trémie principale.

[0323] Les compositions ont ensuite été moulées sur presse à injecter (Engel) à une température de consigne de 240°C pour l'alimentation et 260 °C pour la buse et une température de moule de 60°C sous forme d'haltères (cf Tableau 3) ou de barreaux afin d'étudier les propriétés des compositions selon les normes ci-dessous.

[0324] Le module de traction a été mesuré à 23°C selon la norme ISO 527-1 : 2012 sur des haltères de type 1A.

[0325] La machine utilisée est de type INSTRON 5966. La vitesse de la traverse est de 1 mm/min pour la mesure du module. Les conditions de test sont 23°C +/- 2°C, sur échantillons secs.

[0326] Les compositions sont des compositions séchées.

[0327] La résistance au choc a été déterminée selon ISO 179-1 : 2010 / 1eA (choc Charpy) sur des barreaux de dimension 80mm x 10mm x 4mm, entaillés en V, à une température de 23°C +/- 2°C sous une humidité relative de 50% +/- 10 % ou à -30°C +/-2°C sous une humidité relative de 50% +/- 10 % sur échantillons secs.

[0328] L'allongement et la contrainte à la rupture ont été mesurés à 23°C selon la norme ISO 527-1 : 2012 sur échantillon sec.

[0329] La résistance au test de fatigue dit « Ross Flex » non entaillé est réalisé conformément à la norme ASTM D1052 09(2014) à 23 °C (à la différence que l'angle de pliage est de 60°). On a réalisé des pièces de 2 mm d'épaisseur, 150 mm de longueur et 20 mm de largeur, à partir de compositions de l'invention (EIn) ou de compositions comparatives (ECn) puis conditionnées pendant 7 jours à 70°C sous 62% d'humidité relative. Le nombre de cycles est de 100/min.

[0330] Des plaques 100x100x2 mm3 ont été réalisés par injection moulage pour les mesures de la transmittance et du Haze. Les paramètres suivants ont été utilisés:

[0331] - Moule non poli

[0332] - Presse hydraulique ENGEL VICTORY 500, 160T

[0333] - Température d'injection (alimentation/buse) : 260C/280C

[0334] - Température du moule : 60C

[0335] - Temps de maintien : 20s

[0336] - Pression de maintien de la matière : 525bars

[0337] - Temps de refroidissement : 20s

[0338]

[Tableaux1]

Tous les pourcentages sont exprimés en poids	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EI 1	EI 2	EI 3	EI4	EI5	EI 6
		EP 3 309 199 B1 (EMS) Ex 20	EP 3 486 287 A1 (Evonik) Ex 1							
Modifiant choc : Kraton™FG 1901 Kraton				26,8	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Modifiant choc – Paraloid™ EXL 2690 Dow Inc.			5,0							
Fibre de verre CSG 3PA-820S (E FF) Fibres à section plate Nittobo		20,0								
Fibre de verre CNG 3PA-820S (NE FF) Fibres à section plate Nittobo					8,0	10,0	8,0	10,0	8,0	10,0
Fibre de verre standard à section circulaire Lanxes	8,0									
Fibre de verre à section circulaire S-2 AGY® 544 AGY			4,0							
prepolymère PA11 mono NH2				1,6	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Rilsan® PA 11	91,7			47,5	22,7	21,9	29,9	28,9	37,1	35,9
PA 12		3,9	91,0							
Lauryl lactam		3,0								

11/B10				24,1	43,0	41,8	35,9	34,9	28,7	27,9
Additifs	0,3				0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
alliage contenant 70% de MACMI/ MACMT/12 (38/38/24) et 30% de 6I/6T (pourcentage molaire I/T =2)		73,1								

[0339]

[Tableaux2]

Tous les pourcentages sont exprimés en poids	EI7	EI8	EI9	EI10	EI11	EI12	EI13
Modifiant choc : Kraton™FG 1901 Kraton	20,0	20,0	22,5	25,0	20,0	22,5	20,0
Modifiant choc – Paraloid™ EXL 2690 Dow Inc.							
Fibre de verre CNG 3PA-820S (NE FF) Fibres à section plate Nittobo					8,0		
Fibre de verre à section circulaire CN 3J-451 Nittobo	8,0	8,0	8,0	8,0		8,0	8,0
Fibre de verre standard à section circulaire Lanxes							
Fibre de verre à section circulaire S-2 AGY® 544 AGY							
prepolymère PA11 mono NH2		3,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Rilsan® PA 11	43,0	40,0	35,5	34,0	37,0	35,5	29,1
PA 12							15,1
Lauryl lactam							
11/B10	28,7	28,7	27,7	26,7	28,7	27,7	21,5
Additifs	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

[0340] PA11 : Rilsan® (Arkema)

[0341] PA11/B10 (10/90 en poids)

[0342] Kraton™ FG 1901 : copolymère linéaire triblock à base de styrène et d'éthylène/butylène, fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, d = 0.91 g/cm3, fourni par la société Kraton Polymers

[0343] Paraloid™ EXL 2690 : core-shell copolymère de methyl methacrylate-butadiène-styrène (MBS)

[0344] Additifs : mélange d'antioxydant (0,1% en poids) + antioxydant secondaire (0,2% e poids)

[0345] L'injectabilité et l'aspect de surface ont également été déterminés.

[0346] Les différents résultats sont présentés du tableau 1 au tableau 6.

[0347] [Tableaux3]

	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EI 1	EI 2	EI 3	EI 4	EI 5
		EP 3 309 199 B1 (EMS) Ex 20	EP 3 486 287 A1 (Evonik) Ex 1						
module de traction (MPa)	2656	6870	1620	930	1970	2140	1982	2198	1965
allongement rupture (%)	17,4	2,5	-	250,0	8,4	6,4	9,1	7,0	10,2
contrainte rupture (MPa)	59,6	131,0	33,9	37,0	42,9	54,2	40,9	50,8	34,1
résilience Choc à 23°C	10,2	8,5	20,7	49,8	22,2	21,6	22,6	22,2	22,8
résilience Choc à -30°C	5,4	-	-	24,8	12,3	11,9	13,2	12,7	11,1
Rossflex @23 °C (2 mm)	*Pas de casse 150 000 cycles*	-	*Pas de casse 200 000 cycles*	*Pas de casse 200 000 cycles*	*Pas de casse à 10 000 cycles*	*Pas de casse à 5000 cycles*	-	-	*Pas de casse à 150 000 cycles*
Haze (%)	96,5	27	55	16	24	27,4	23,4	29	35,8
Transmittance (2mm) (%)	62	86	-	79	81	80	81	77	72

[0348] Les données de EC 2 et EC 3 ne proviennent pas de la Demanderesse mais sont celles indiquées dans EP 3 309 199 B1 et EP 3 486 287 A1 respectivement.

[0349] [Tableaux4]

	EI 6	EI 7	EI 8	EI 9	EI 10	EI 11	EI 12	EI 13
module de traction (MPa)	2135	1988	1970	2140	1950	2355	2566	2503
allongement rupture (%)	8,1	15,0	8,4	6,4	8,4	5,8	5,6	5,3
contrainte rupture (MPa)	49,6	27,6	42,9	54,2	42,2	52,6	61,5	55,7
résilience Choc à 23°C	21,2	23,8	22,2	21,6	23,1	20,7	20,0	18,0
résilience Choc à -30°C	10,2	12,9	12,3	11,9	12,6	10,8	11,5	10,2
Rossflex @23 °C (2 mm)	*Pas de casse à 100 000 cycles*	-	-	-	-	-	-	-
Haze (%)	35	51,3	24	27,4	49,5	36,7	43,8	50,7
Transmittance (2mm) (%)	72	72,9	81	80	74,2	74,2	79	76,1

[0350] Les haltères de type 1A ont été obtenues par injection sur presse à injecter de type Engel :

[0351]

[Tableaux5]

	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EI 1	EI 2	EI 3	EI 4	EI 5
Température d'injection (°C) de la buse à la trémie (valeur de consigne)	240/260	280	ND	ND	240/260	240/260	240/260	240/260	240/260
Pression d'injection (bar, éprouvettes 1A)	967	130	ND	ND	1310	1367	1333	1355	1220
Température du moule (°C)	60	40	-	-	60	60	60	60	60
Temps de cycle (s)	42	-	-	-	42	42	42	42	42
Injectabilité et aspect de surface (visuel)	OK	OK	-	-	OK	OK	OK	OK	OK

[0352]

[Tableaux6]

	EI 6	EI 7	EI 8	EI 9	EI 10	EI 11	EI 12	EI 13
Température d'injection (°C) de la buse à la trémie (valeur de consigne)	240/260	240/260	240/260	240/260	240/260	240/260	240/260	240/260
Pression d'injection (bar, éprouvettes 1A)	1244	1144	1145	1111	978	1022	1000	889
Température du moule (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60
Temps de cycle (s)	42	42	42	42	42	42	42	42
Injectabilité et aspect de surface (visuel)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Revendications

[Revendication 1] Composition de moulage transparente comprenant, en poids, le total étant égal à 100 % :
(A) 35 à 84% d'un mélange de polyamide comprenant de:
-10 à 95% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur ou égal à 8,
- 90 à 5% en poids d'au moins un polyamide amorphe,
(B) 10 à 30%, en particulier de 15 à 30%, d'au moins un modifiant choc,
(C) 6 à 20% de fibres de verre courtes,
(D) 0 à 10% d'au moins un prépolymère,
(E) 0 à 5%, en particulier de 0,1 à 5%, d'au moins un additif choisi parmi les stabilisants, les colorants, les plastifiants, les adjuvants aidant à la transformation (processing aids) ou un mélange de ceux-ci,
l'indice de réfraction de chaque constituant (A), (B), (C) et (D) étant compris de 1,50 à 1,54,
ladite composition étant dépourvue de PEBA et présentant un module mesuré à sec à 23°C supérieur à 1700 MPa.

[Revendication 2] Composition de moulage transparente selon la revendication 1, caractérisée en ce que la transmittance est supérieure à 70%, telle que mesurée selon ASTM D1003 sur des plaques de 2 mm d'épaisseur ayant une largeur et une longueur de 100 mm*100 mm fabriquées dans un moule non poli à partir de ladite composition de moulage de polyamides.

[Revendication 3] Composition de moulage transparente selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le voile (Haze) est inférieur à 50%, en particulier inférieur à 40%, tel que mesuré selon ASTM D1003 sur des plaques de 2 mm d'épaisseur ayant une largeur et une longueur de 100 mm*100 mm fabriquées dans un moule non poli à partir de ladite composition de moulage de polyamides.

[Revendication 4] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la résilience à l'impact est supérieure à 15 KJ/m^2 telle que déterminée selon ISO 179-1 : 2010 / 1eA (choc Charpy) sur des barreaux de dimension 80mm x 10mm x 4mm, entaillés en V, à une température de 23°C +/- 2°C sous une humidité relative de 50% +/- 10 % sur échantillons secs.

[Revendication 5] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le modifiant choc est choisi parmi le SEBS, le SBS et une structure cœur-écorce.

[Revendication 6] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polyamide amorphe est un polyamide de formule XY ou A/XY dans laquelle :

- A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame et un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique et d'au moins un diacide aliphatique,
- X est une diamine cycloaliphatique, et
- Y est un diacide carboxylique, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique, linéaires ou ramifiés, un diacide cycloaliphatique et un diacide aromatique,

ladite diamine et ledit diacide comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

[Revendication 7] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polyamide amorphe est choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT, 12/PI/PT, 11/BI, 12/BI, 11/PI et 12/PI, notamment 11/B10.

[Revendication 8] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin est un mélange de deux polyamides aliphatiques semi-cristallins dont le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est compris de 8 à 14, notamment de 9 à 14, en particulier de 10 à 14.

[Revendication 9] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le polyamide semi-cristallin aliphatique est choisi parmi PA10, PA11, PA12, PA1010, PA1012, en particulier PA11 et PA12.

[Revendication 10] Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le polyamide semi-cristallin aliphatique est PA11 et le polyamide amorphe est choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT et 12/PI/PT, en particulier 11/B10, 12/BI/BT.

[Revendication 11] Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le polyamide semi-cristallin et/ou le polyamide amorphe est(sont) partiellement ou totalement bio ressourcé(s).

[Revendication 12] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin est majoritaire dans le mélange (A), en particulier il est compris de 51% à 80% en poids dans ledit mélange.

[Revendication 13] Composition de moulage transparente selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle présente une résistance au test de fatigue dit « Ross Flex » non entaillé supérieure à 50 000 à 23°C, tel que déterminé selon la norme ASTM D1052 avec un échantillon non entaillé et non percé et un angle de pliage de 60°.

[Revendication 14] Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 12 ou 13, pour la fabrication d'articles obtenus par injection choisis parmi un article de sport, notamment une chaussure de sport, en particulier une chaussure de ski ou une partie de chaussure de ski ou une chaussure rigide à crampon, telle que chaussure de soccer, de rugby ou de football américain une chaussure de hockey ou une partie de chaussure de hockey, ou une chaussure de running, une balle de golf ou une partie de balle de golf, ou une crosse dans le sport lacrosse, un article de hockey tel qu'un casque et des articles de sport pour la protection de la tête, des épaules, des coudes, des mains, des genoux, du dos ou du tibia, tels que casque, gants, épaulettes, coudières, genouillères ou protèges tibia.

[Revendication 15] Utilisation d'une composition de moulage transparente selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle est utilisée pour fabriquer une semelle extérieure de chaussure de sport permettant en raison de sa transparence, de voir à travers la semelle extérieure le motif et la couleur de la semelle intermédiaire de ladite chaussure de sport.

[Revendication 16] Composition de moulage transparente selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le polyamide amorphe est majoritaire dans le mélange (A), en particulier il est compris de 55% à 85% en poids dans ledit mélange.

[Revendication 17] Utilisation d'une composition de moulage transparente telle que définie dans la revendication 16, pour la fabrication d'un article, pour l'électronique, pour des applications télécom ou pour l'échange de donnée, tel que pour un véhicule autonome ou pour des applications connectées entre elles.

[Revendication 18] Procédé de préparation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13 et 16, comprenant une étape de mélange des constituants (A), (B), (C), (D) et (E) dans une extrudeuse, à une tem-

pérature comprise entre 230 et 330°C, pour obtenir des granulés, granulés qui seront par la suite injectés à une température comprise entre 230 et 330°C, sur une presse à injection pour obtenir les articles désirés.

[Revendication 19] Article transparent façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube ou pièce injectée, comprenant la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13 et 16, laquelle peut être réalisée sous la forme d'un mélange à sec ou après un compoundage sur extrudeuse.

[Revendication 20] Article composite moulé qui comprend un élément en résine (I) comprenant une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 13 et 16, et un élément en résine (II) comprenant une composition comprenant un polymère thermoplastique, en particulier un thermo polyuréthane (TPU) ou un polyéther block amide (PEBA) moussé ou non, dans lequel l'élément en résine (I) est directement joint ou lié à l'élément en résine (II).

[Revendication 21] Procédé pour produire un article composite moulé tel que défini dans la revendication 20, qui comprend le chauffage d'au moins une résine (I) et d'une résine (II), pour joindre une résine à l'autre résine.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 3 309 199 B1 (EMS PATENT AG [CH])
1 avril 2020 (2020-04-01)

WO 2017/158301 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
21 septembre 2017 (2017-09-21)

EP 3 486 287 B1 (EVONIK OPERATIONS GMBH [DE]; EVONIK SPECIALTY CHEMICALS SHANGHAI CO LTD [CN])
29 juillet 2020 (2020-07-29)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT