

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

3 027 603

②1 N° d'enregistrement national : 14 60158

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 L 71/08 (2016.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 22.10.14.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 29.04.16 Bulletin 16/17.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

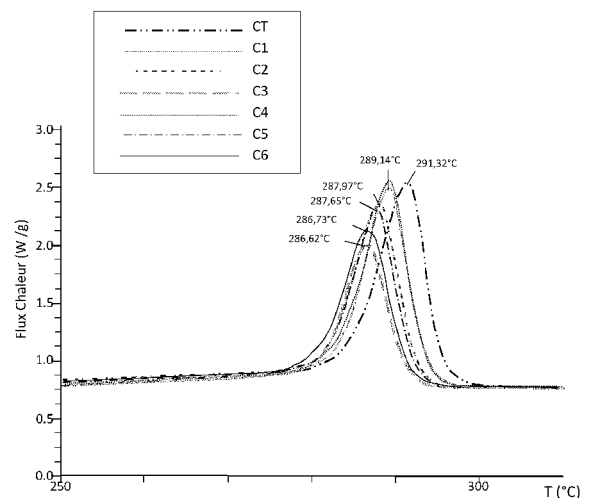
⑦② Inventeur(s) : BRULE BENOIT, AUDRY RICHARD et  
PASCAL JEROME.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : A.P.I CONSEIL Société anonyme.

⑫④ COMPOSITION A BASE DE POLYARYLENE-ETHER-CETONE A PROPRIETES AMELIOREES.

⑫⑤ La présente invention concerne une composition à base de polyéther-éther-cétone (PEEK) comprenant du polyéther-cétone-cétone (PEKK), caractérisée en ce que le polyéther-cétone-cétone (PEKK) comprend un mélange de motifs téréphtaliques et isophtaliques, le pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques étant compris entre 55 et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55 et 70 %, ladite composition comprenant entre 1 et 40%, bornes comprises, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée entre 10 et 30% en masse de PEKK par rapport à la masse totale de la composition.



FR 3 027 603 - A1



## COMPOSITION A BASE DE POLYARYLENE-ETHER-CETONE A PROPRIETES AMELIOREES

[0001] L'invention concerne le domaine des polyarylène-éther-cétones et plus  
précisément celui des compositions à base de polyéther-éther-cétone (notées PEEK  
5 dans la suite de la description).

[0002] Plus particulièrement, l'invention concerne une composition à base de  
polyéther-éther-cétone (PEEK) à propriétés améliorées ainsi qu'un procédé  
d'amélioration d'au moins une propriété d'une composition à base de PEEK. La  
composition selon l'invention présente plus particulièrement une vitesse de  
10 cristallisation ralentie et d'autre part, de meilleures propriétés mécaniques.

### [Art antérieur]

[0003] Les polyarylène-éther-cétones (PAEK) sont des matériaux très performants à  
propriétés thermomécaniques élevées. Ils sont constitués de noyaux aromatiques liés  
par un atome d'oxygène (éther) et/ou par un groupe carbonyle (cétone). Leurs  
15 propriétés dépendent principalement du rapport éther/cétone. Dans les abréviations  
précédentes, E désigne une fonction éther et K désigne une fonction cétone. Dans la  
suite du document, ces abréviations seront utilisées à la place des noms d'usage  
pour désigner les composés auxquels elles se rapportent.

[0004] Les polyarylène-éther-cétones sont utilisés pour des applications  
20 contraignantes en température et/ou en contraintes mécaniques, voire chimiques. On  
retrouve ces polymères dans des domaines aussi variés que l'aéronautique, les  
forages off-shore, les implants médicaux. Ils peuvent être mis en œuvre par moulage,  
extrusion, compression, filage, ou encore frittage laser.

[0005] Dans la famille des PAEK, le polyéther-éther-cétone (PEEK) est  
25 particulièrement utilisé dans le cadre des applications précédemment citées.  
Cependant, il présente l'inconvénient de cristalliser très rapidement, ce qui peut  
générer des contraintes internes importantes dans les pièces fabriquées à base de ce  
matériau au moment de leur refroidissement. Dans certains cas, tels que les  
revêtements en PEEK de pièces métalliques, ou dans le cas des pièces massives de  
30 PEEK, ces contraintes internes peuvent aboutir à une fissuration du matériau. Une  
étape postérieure de recuit, suivie d'un refroidissement lent, est en général

nécessaire pour éliminer, ou du moins réduire, ces contraintes internes. Or, une telle étape s'avère longue et implique donc un surcoût non négligeable des pièces ainsi fabriquées.

5 [0006] De plus, dans le cas particulier du frittage laser, la cinétique rapide de cristallisation peut engendrer une déformation de la pièce. Une telle déformation est aussi appelée « curling ». Par conséquent, dans ce cas, la géométrie de la pièce n'est pas optimale.

10 [0007] Enfin, même si les PEEK possèdent déjà de bonnes propriétés mécaniques, il peut être intéressant, pour certaines applications, d'améliorer encore les propriétés mécaniques d'objets obtenus par différents type de procédé, moulage, injection, extrusion ou frittage laser. Ainsi, il peut être intéressant d'augmenter la contrainte au seuil de plasticité afin de pouvoir travailler un matériau, sous de plus fortes contraintes, à base de PEEK sans le déformer de manière irréversible, mais sans pour autant dégrader les autres propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture par exemple. En effet, une augmentation de la contrainte au seuil de plasticité revient classiquement à abaisser la valeur de l'allongement à la rupture d'un matériau. Or, pour certaines applications, il peut être important de conserver un matériau ductile avec un allongement à la rupture élevé. Il convient donc en général de trouver un compromis entre l'allongement à la rupture et le seuil de plasticité, pour avoir un matériau plastique présentant des propriétés mécaniques adaptées à l'application à laquelle il est dédié.

25 [0008] On connaît, du document US5 342 664 un alliage de polymère comprenant entre 60 et 98% en poids d'un PAEK semi-cristallin et entre 40 et 2% en poids d'un PAEK amorphe. Un tel alliage présente un allongement à la rupture plus élevé et une viscosité réduite par rapport au PAEK semi-cristallin seul. Ce document reste cependant silencieux sur la vitesse de cristallisation qui génère les problèmes de déformations de pièces ou nécessite une étape longue et coûteuse de post-recuit pour éliminer les contraintes internes apparues dans la pièce du fait d'une cinétique de cristallisation trop rapide. Il ne fait pas non plus mention du seuil de plasticité de l'alliage.

30 [0009] L'article intitulé « Blends of two PAEK » paru dans la revue POLYMER, 1988, Vol.29, June, p. 1017 – 1020, décrit la préparation d'un alliage à base de PEEK et de

PEK, deux polymères de la famille des PAEK qui ont la particularité de cristalliser vite tous les deux. Cet article étudie la cristallisation des deux composés de l'alliage et leur comportement. En revanche, ce document n'étudie ni la vitesse de cristallisation et son influence sur l'apparition de contraintes internes et sur la déformation des pièces obtenues, ni les propriétés mécaniques de l'alliage.

[0010] L'article intitulé « Dynamic study of crystallization and melting-induced phase separation in PEEK/PEKK blends » American Chemical Society, 1997, 30, p.4544 – 4550, décrit un alliage de PEEK et de PEKK dont le ratio T/I entre les motifs téréphtaliques (T) et isophtaliques (I) est de 30/70. Ce document met en évidence que l'incorporation de PEKK 30/70 dans du PEEK, dans des proportions massiques égales à 50/50, permet de ralentir la cristallisation du PEEK du fait d'une interdiffusion des deux composés de l'alliage. Ce document n'étudie pas les propriétés mécaniques d'un tel alliage.

#### [Problème technique]

[0011] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer une composition à base de PEEK dont au moins une propriété est améliorée et un procédé d'amélioration d'au moins une propriété d'une telle composition à base de PEEK, de manière à permettre la réalisation de pièces à partir d'une telle composition qui présentent une réduction significative des contraintes internes de sorte que l'on puisse s'affranchir de l'étape supplémentaire de post-recuit, qui ne soient pas déformées et qui présentent des propriétés mécaniques accrues.

#### [Brève description de l'invention]

[0012] De manière surprenante, il a été découvert qu'une composition à base de polyéther-éther-cétone (PEEK) comprenant du polyéther-cétone-cétone (PEKK), caractérisée en ce que le polyéther-cétone-cétone (PEKK) comprend un mélange de motifs téréphtaliques et isophtaliques, le pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques étant compris entre 55% et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55% et 70 %, ladite composition comprenant entre 1 et 40%, bornes comprises, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée entre 10 et 30% en masse de PEKK par rapport à la masse totale de la composition,

présente non seulement un ralentissement de la cinétique de cristallisation par rapport à celle d'un PEEK pur, mais également un gain sur deux propriétés mécaniques généralement antagonistes, puisque la contrainte au seuil de plasticité et l'allongement à la rupture sont tous deux augmentés par rapport à un PEEK pur.

5 [0013] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de la composition:

- le PEEK peut être remplacé par du PEK ou du PEKEKK,
- le PEKK peut être un mélange de PEKK, chaque PEKK présentant un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques compris entre 55 et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55 et 70 %, 10
- la composition comprend en outre au moins une charge et/ou au moins un additif,
- la proportion massique de PEEK dans la composition comprise 60 à 99%, bornes comprises, de préférence entre 60 et 95%, et de manière encore plus préférée entre 70 et 90% par rapport à la masse totale de la composition. 15

[0014] L'invention a également pour objet un procédé d'amélioration d'au moins une propriété d'une composition à base de PEEK, ledit procédé consistant à incorporer du PEKK dans ladite composition à base de PEEK, ledit procédé étant caractérisé en ce que le PEKK comprend un mélange de motifs téréphtaliques et isophtaliques, le pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques étant compris entre 55 et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55 et 70 %, et en ce que le PEKK est incorporé dans ladite composition dans des proportions comprises entre 1 et 40%, bornes comprises, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée entre 10 et 30% en 20

25 masse par rapport à la masse totale de la composition.

[0015] L'invention porte enfin sur un objet fabriqué par une technologie choisie parmi le frittage laser, le moulage, l'injection ou l'extrusion, à partir d'une composition telle que décrite ci-dessus.

[0016] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en 30

référence aux Figures annexées qui représentent :

- La Figure 1, l'évolution du flux thermique de sept compositions à base de PEEK en fonction de la température,
- La Figure 2, l'évolution du taux de cristallisation de quatre compositions à base de PEEK en fonction du temps.

#### 5 [Description de l'invention]

[0017] La composition objet de l'invention est à base de PEEK. La matrice de PEEK constitutive de la composition peut également être remplacée par du PEK ou du PEKEK. Dans les abréviations utilisées, E désigne une fonction éther et K désigne une fonction cétone.

10 [0018] La présence de PEKK, possédant des motifs téréphtaliques et isophtaliques, dans la composition à base de PEEK, permet de ralentir la cinétique de cristallisation du PEEK, et ainsi de limiter les contraintes internes pouvant entraîner des fissurations lors du refroidissement du matériau, et d'obtenir des pièces non déformées et dont la géométrie répond aux attentes. Par motif téréphtalique et isophtalique, on entend la  
15 formule des acides téréphtalique et isophtalique respectivement.

[0019] De préférence, le PEKK incorporé dans la composition à base de PEEK, comprend un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques compris entre 55% et 85 %, bornes comprises, de manière encore plus préférée entre 55 % et 70 % et de manière encore  
20 plus préférée, de l'ordre de 60%. Un tel PEKK avec autour de 60% de motifs téréphtaliques est un matériau à cristallisation très lente, typiquement 20 minutes lors d'une cristallisation isotherme à des températures comprises entre 240 et 260°C, et présentant une température de transition vitreuse Tg de l'ordre de 160°C et une température de fusion de l'ordre de 305°C.

25 [0020] En particulier, la variation des proportions en motifs téréphtaliques et isophtaliques du PEKK, dans la gamme de proportions précédemment citée, permet de moduler ladite cinétique de cristallisation du PEEK. La cinétique de cristallisation sera étudiée soit en anisotherme, c'est-à-dire lors du refroidissement via une rampe de température, soit en isotherme, c'est-à-dire que le taux de cristallisation sera suivi  
30 à une température donnée. Dans le cas de l'étude de la cristallisation en anisotherme, plus la température de cristallisation sera faible, plus la cinétique de

cristallisation sera lente. Il est dès lors possible d'obtenir une gamme de compositions à base de PEEK et de PEKK, dont la vitesse de cristallisation est connue pour chaque composition et adaptée selon l'application ultérieure desdites compositions.

5 [0021] De préférence, la composition comprend entre 60 et 99%, bornes comprises, de préférence entre 60 et 95% et de manière encore plus préférée, entre 70% et 90% en masse de PEEK par rapport à la masse totale de la composition et entre 1 et 40%, bornes comprises, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée, entre 10% et 30% en masse de PEKK par rapport à la masse totale de la composition.

10 [0022] Une telle composition permet avantageusement d'améliorer deux propriétés mécaniques du PEEK, généralement antagonistes. En effet, l'ajout de PEKK possédant des motifs téréphtaliques et isophtaliques, dans les proportions citées précédemment, avec un pourcentage massique compris entre 1 et 40%, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée entre 10% et 30% par  
15 rapport à la masse totale de la composition, permet d'obtenir un gain compris entre 5% et 15% du seuil de plasticité et un allongement à la rupture amélioré d'un facteur pouvant aller jusqu'à 3.

[0023] La composition peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs ou contenir différents composés tels que des charges, notamment des charges minérales telles  
20 que le noir de carbone, des nanotubes, des fibres courtes (de verre ou de carbone), des fibres longues, des fibres broyées ou non broyées, des agents stabilisants (lumière, en particulier UV, et chaleur), des agents facilitant l'écoulement tels que la silice, ou encore des azurants optiques, colorants, pigments, ou une combinaison de ces charges et/ou additifs.

25 [0024] La composition qui vient d'être décrite est constituée d'une matrice à base de PEEK. Dans une variante, la matrice de PEEK peut être remplacée par une matrice de PEK ou de PEKEKK.

[0025] En outre, le PEKK incorporé dans la composition à base de PEEK, ou de PEK ou de PEKEKK, peut être un mélange de PEKK, pourvu que chaque PEKK  
30 présente un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques compris entre 55 et 85 %, de préférence entre 55 et 70 % et de manière encore plus préférée, de l'ordre de 60%.

[0026] L'invention se rapporte en outre à un procédé d'amélioration d'au moins une propriété d'une composition à base de PEEK, ledit procédé consistant à incorporer du PEKK dans ladite composition à base de PEEK. Le PEKK incorporé comprend un mélange de motifs téréphtaliques et isophtaliques, le pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques étant compris entre 55% et 85 % et de préférence entre 55 % et 70 % et de manière encore plus préférée, de l'ordre de 60%. De manière avantageuse, le PEKK est incorporé dans ladite composition dans des proportions comprises entre 1 et 40%, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée, entre 10 et 30% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

[0027] Une telle incorporation de PEKK dans la composition à base de PEEK permet non seulement de moduler la cinétique de cristallisation du PEEK, mais en outre d'améliorer deux propriétés mécaniques du PEEK, qui sont généralement antagonistes, à savoir le seuil de plasticité et l'allongement à la rupture.

[0028] La composition à base de PEEK et de PEKK telle que définie ci-dessus peut être préparée par toute méthode connue, permettant l'obtention d'un mélange homogène contenant la composition selon l'invention et éventuellement d'autres additifs, charges, autres polymères. Une telle méthode peut être choisie parmi les techniques d'extrusion à l'état fondu, de compactage, ou encore de malaxage, utilisant par exemple un malaxeur à rouleau.

[0029] Plus particulièrement, la composition selon l'invention est préparée par mélange à l'état fondu de tous ses composants, notamment dans un procédé dit en direct.

[0030] Dans le cas du frittage laser, la composition peut également être obtenue par un mélange à sec de poudres.

[0031] Avantageusement, la composition peut être obtenue sous forme de granulés par compoundage sur un outil connu de l'homme de l'art, tel qu'une extrudeuse bi vis, un comalaxeur, ou un mélangeur interne.

[0032] La composition ainsi préparée, peut être ensuite transformée pour une utilisation ou une transformation ultérieure connue par l'homme de l'art à l'aide d'outils tels qu'une presse à injecter, une extrudeuse, etc.

[0033] Le procédé de préparation de la composition selon l'invention peut aussi utiliser une extrudeuse bi-vis alimentant, sans granulation intermédiaire, une presse à injecter ou une extrudeuse selon un dispositif de mise en œuvre connu par l'homme de l'art.

- 5 [0034] A partir de la composition obtenue qui peut être soit des granulés soit des poudres, il est possible de fabriquer différents objets par une technique de frittage laser, ou d'injection ou d'extrusion par exemple.

[0035] Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention :

10 Exemple 1 : Compoundage de plusieurs compositions présentant des formulations différentes

[0036] Le compoundage est un processus qui permet de mélanger par fusion des matières plastiques et/ou des additifs et/ou des charges.

- 15 [0037] Pour fabriquer chaque composition, les matières premières, se présentant sous forme de granulés, sont disposées dans une extrudeuse co-rotative bi-vis. La zone d'alimentation de l'extrudeuse est chauffée à une température de l'ordre de 300°C.

[0038] Le mélangeage des matières se fait en fondu à une température de l'ordre de 360°C, avec une vitesse de rotation de 300 tours / minute et un débit de 2,5kg/h.

- 20 [0039] Les différentes compositions qui ont été fabriquées par compoundage pour être comparées comprennent toutes du PEEK et du PEKK dans des proportions massiques différentes. Le PEKK incorporé dans la composition est un PEKK comprenant des motifs téréphtaliques (T) et isophtaliques (I), dont le ratio T/I est égal à 60/40. Deux grades différents de PEKK ont été utilisés. Ces deux grades  
25 comprennent les mêmes proportions en motifs téréphtaliques. Ils diffèrent l'un de l'autre essentiellement par leur viscosité. Ainsi, un premier PEKK, référencé K1 dans le tableau I ci-dessous et commercialisé par la société Arkema sous la référence commerciale KEPSTAN ® 6001, présente un indice de viscosité de 0.95 dl/g, tandis que le deuxième PEKK, référencé K3 dans le tableau ci-dessous et commercialisé  
30 par la société Arkema sous la référence commerciale KEPSTAN ® 6003, présente un

indice de viscosité de 0.82 dl/g. L'indice de viscosité est mesuré selon la norme ISO 307, en solution à 25°C dans l'acide sulfurique à 96%.

[0040] Dans ces exemples comparatifs, les proportions massiques de PEKK dans la composition varient entre 10 et 30% de la masse totale de la composition. Les compositions à base de PEEK et de PEKK sont destinées à être comparées à une composition témoin référencée CT, comprenant uniquement du PEEK pur, commercialisé par la société Victrex sous la référence commerciale Victrex 450G.

[0041] Les différentes compositions réalisées sont regroupées dans le tableau I ci-dessous. Les quantités des différents constituants de la composition, c'est – à –dire de PEEK et de PEKK, sont exprimées en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la composition.

	CT	C1	C2	C3	C4	C5	C6
PEEK	100%	90%	80%	70%	90%	80%	70%
PEKK (K 1)		10%	20%	30%			
PEKK (K3)					10%	20%	30%

Tableau I

Exemple 2 : Etude de la cinétique de cristallisation des compositions obtenues à l'issue du processus de compoundage de l'exemple 1

[0042] Une étude de cristallisation a été réalisée sur l'échantillon témoin de PEEK, référencé CT dans le tableau I ci-dessus et sur les six échantillons de compositions référencées C1 à C6 dans le tableau I ci-dessus.

[0043] L'étude de cristallisation est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage, noté DSC. La DSC, de l'acronyme anglo-saxon « Differential Scanning Calorimetry », est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

[0044] Pour réaliser cette étude de cristallisation, on a utilisé l'équipement Q 2000 de la société TA instruments. L'étude a été menée en cristallisation anisotherme et isotherme.

### Cristallisation anisotherme

[0045] Le protocole de la DSC en anisotherme, sur les différents échantillons CT, C1 à C6 issus de l'exemple 1, consiste dans un premier temps à stabiliser la température à 20°C. La température est ensuite augmentée progressivement, selon une rampe de 20°C par minute jusqu'à 400°C, puis elle est à nouveau diminuée progressivement jusqu'à 20°C, selon une rampe inverse de 20°C par minute.

[0046] La cristallisation est étudiée durant l'étape de refroidissement. Le flux de chaleur est mesuré en fonction de la température, et une courbe représentant l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température est obtenue pour chaque composition étudiée. Ces courbes sont représentées sur la Figure 1. La température de cristallisation, notée  $T_c$  et exprimée en degrés Celsius, est ensuite déterminée pour chaque composition, en projetant sur l'axe des abscisses le maximum de la courbe correspondante. Cette détermination est réalisée directement par l'équipement de DSC utilisé.

[0047] Les températures de cristallisation  $T_c$  de chaque échantillon analysé sont regroupées dans le Tableau II ci-dessous.

Composition	$T_c$ (°C)
CT	291.3
C1	289.1
C2	288.0
C3	286.6
C4	289.1
C5	287.7
C6	286.7

Tableau II

[0048] La courbe de la composition témoin CT (PEEK pur), ne comprenant pas de PEKK, est la courbe située la plus à droite sur le graphe de la Figure 1. Cette composition témoin présente une température de cristallisation  $T_{cCT}$  la plus haute, égale à 291.3°C.

[0049] Ces courbes mettent en évidence que plus la fraction massique de PEKK dans la composition est élevée, plus la température de cristallisation est basse, et donc plus la cristallisation est retardée. L'ajout de PEKK au PEEK selon l'invention permet donc de retarder la cristallisation du PEEK.

## 5 Cristallisation isotherme

[0050] Une DSC en isotherme a été réalisée pour un échantillon de composition témoin CT et un échantillon des compositions C1, C2 et C3, comprenant respectivement 10%, 20% et 30% massique de PEKK. Le protocole de la DSC isotherme comprend les trois étapes suivantes : une première étape consiste dans un premier temps à stabiliser la température à 20°C, une deuxième étape consiste ensuite à augmenter la température progressivement, selon une rampe de 20°C par minute, jusqu'à 400°C. Enfin, la température est diminuée de 400°C jusqu'à 315°C, selon une rampe de 20°C par minute, puis elle est stabilisée à 315°C pendant une heure.

[0051] Pendant l'heure de stabilisation de la température à 315°C, la fraction massique de PEEK cristallisé en fonction du temps  $t$  est mesurée. Les mesures sont effectuées sur les compositions C1, C2 et C3 comparativement à la composition témoin CT. Les quatre courbes obtenues sont représentées sur le graphe de la Figure 2.

[0052] Il résulte de la courbe correspondant à l'échantillon témoin CT que le temps de demi-cristallisation est d'environ 6 minutes. Le temps de demi-cristallisation d'un polymère est le temps nécessaire à la cristallisation de 50% de ce polymère. Sur les courbes de la Figure 2, il est déterminé en se plaçant à la valeur de 50% sur l'axe des ordonnées (% de PEEK cristallisé) et en projetant cette valeur sur l'axe des abscisses (Temps).

[0053] La courbe correspondant à la composition C3 est décalée sur la droite d'environ 4 minutes par rapport à la courbe de la composition témoin CT. Le temps de demi-cristallisation, sur cette courbe, est d'environ 10 minutes. Les courbes correspondant aux compositions C1 et C2 sont décalées sur la droite d'environ 3 minutes par rapport à la courbe de la composition témoin CT, le temps de demi-cristallisation de la composition C1 étant d'environ 9 minutes et celui de la composition C2 étant pratiquement de 10 minutes.

[0054] Il résulte de ces courbes que, de manière surprenante, le retard de cristallisation n'est pas proportionnel au taux de PEKK incorporé dans la composition. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le changement de cinétique de cristallisation n'est pas linéaire en fonction du taux de PEKK incorporé. Par conséquent, on préfère incorporer un taux de PEKK inférieur ou égal à 40% massique par rapport à la masse totale de la composition afin d'éviter l'apparition d'un phénomène de démixtion dans la composition.

[0055] L'ajout de PEKK à raison de 1 à 40% massique, de préférence entre 5 et 40% et de manière encore plus préférée entre 10 et 30% massique par rapport à la masse totale de la composition à base de PEEK selon l'invention permet donc de ralentir la cristallisation du PEEK, tout en évitant un phénomène de démixtion.

Exemple 3 : Mesure de la contrainte au seuil de plasticité et de l'allongement à la rupture de pièces injectées à base des compositions obtenues à l'issue du processus de compoundage de l'exemple 1

[0056] Pour pouvoir effectuer des mesures de contrainte au seuil de plasticité et d'allongement à la rupture, des éprouvettes d'échantillons ont dans un premier temps été réalisées. Pour cela, une presse à injecter est utilisée. Dans cet exemple, la presse à injecter utilisée est une presse Battenfeld 80T. La température d'alimentation de la presse est réglée à 350°C, la température de la buse d'injection est réglée à 390°C et la température du moule est fixée à 230°C.

[0057] Des éprouvettes appropriées pour des essais en traction de type 1BA selon la norme ISO 527 sont alors obtenues.

[0058] Pour les essais comparatifs de mesure de contrainte au seuil de plasticité et d'allongement à la rupture, deux éprouvettes ont été réalisées selon la norme ISO 527 1BA. Une première éprouvette de la composition témoin CT est comparée à une deuxième éprouvette de la composition C3 de l'exemple 1, comprenant 30% massique de PEKK.

[0059] Les mesures de contraintes ont été réalisées sur chaque éprouvette au moyen d'un dynamomètre de traction, couplé à un extensiomètre optique permettant l'enregistrement des courbes de contrainte en fonction de la déformation des éprouvettes soumises à une sollicitation en traction. Le dynamomètre utilisé pour ces

essais est plus particulièrement un dynamomètre de la société Zwick et commercialisé sous la référence Zwick 1455.

[0060] Les mesures sont effectuées à 23°C, à une humidité relative de 50%<sub>Hr</sub> et à une vitesse de traction de 25mm/min.

- 5 [0061] La force de traction nécessaire en fonction de l'allongement est alors mesurée et la contrainte au seuil de plasticité et l'allongement à la rupture sont déterminés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III ci-dessous.

Composition	Contrainte au seuil de plasticité (MPa)	Allongement à la rupture (%)
CT	92.5	40
C3	101	100

Tableau III

- 10 [0062] L'ajout de 30% massique de PEKK dans du PEEK permet de faire passer la contrainte au seuil de plasticité de 92.5 MPa à 101 MPa, soit une augmentation de 7.5%. Cet ajout permet en outre d'augmenter l'allongement à la rupture de 40% à 100%, soit une augmentation d'un facteur 2,5.

- 15 [0063] Ainsi, l'incorporation de PEKK dans une composition à base de PEEK, induit une augmentation de la contrainte au seuil de plasticité ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture, et donc une augmentation de deux propriétés mécaniques qui sont, en général, antagonistes.

- 20 [0064] La composition selon l'invention présente non seulement l'avantage de ralentir la cinétique de cristallisation du PEEK, et par là même de réduire les contraintes internes dans le matériau, de s'affranchir ainsi de l'étape longue et coûteuse de post-recuit, et d'obtenir des pièces non déformées à la géométrie optimum souhaitée, mais elle présente en outre l'avantage de posséder des propriétés mécaniques exceptionnelles avec un gain du seuil de plasticité et de l'allongement à la rupture qui étaient jusqu'à présent connus pour être des propriétés  
25 mécaniques antagonistes.

## REVENDEICATIONS

1. Composition à base de polyéther-éther-cétone (PEEK) comprenant du polyéther-cétone-cétone (PEKK), caractérisée en ce que le polyéther-cétone-cétone (PEKK) comprend un mélange de motifs téréphtaliques et isophtaliques, le pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques étant compris entre 55 et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55 et 70 %, ladite composition comprenant entre 1 et 40%, bornes comprises, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée entre 10 et 30% en masse de PEKK par rapport à la masse totale de la composition.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le PEEK est remplacé par du PEK ou du PEKEKK.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le PEKK peut être un mélange de PEKK, chaque PEKK présentant un pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques est compris entre 55 et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55 et 70 %.
4. Composition selon les revendications 1 et 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une charge et/ou au moins un additif.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 3 ou 4, caractérisée en ce que la proportion massique de PEEK dans la composition est comprise entre 60 à 99%, bornes comprises, de préférence entre 60 et 95%, et de manière encore plus préférée entre 70 et 90% par rapport à la masse totale de la composition.
6. Procédé d'amélioration d'au moins une propriété d'une composition à base de PEEK, ledit procédé consistant à incorporer du PEKK dans ladite composition à base de PEEK, ledit procédé étant caractérisé en ce que le PEKK comprend un mélange de motifs téréphtaliques et isophtaliques, le pourcentage massique en motifs téréphtaliques par rapport à la somme des motifs téréphtaliques et isophtaliques étant compris entre 55 et 85 %, bornes comprises, et de préférence entre 55 et 70 %, et en ce que le PEKK est incorporé dans ladite composition dans des proportions comprises entre 1 et 40%, bornes comprises, de préférence entre 5 et 40%, et de manière encore plus préférée entre 10 et 30% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

7. Objet fabriqué par une technologie choisie parmi le frittage laser, le moulage, l'injection ou l'extrusion, à partir d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

1 / 1

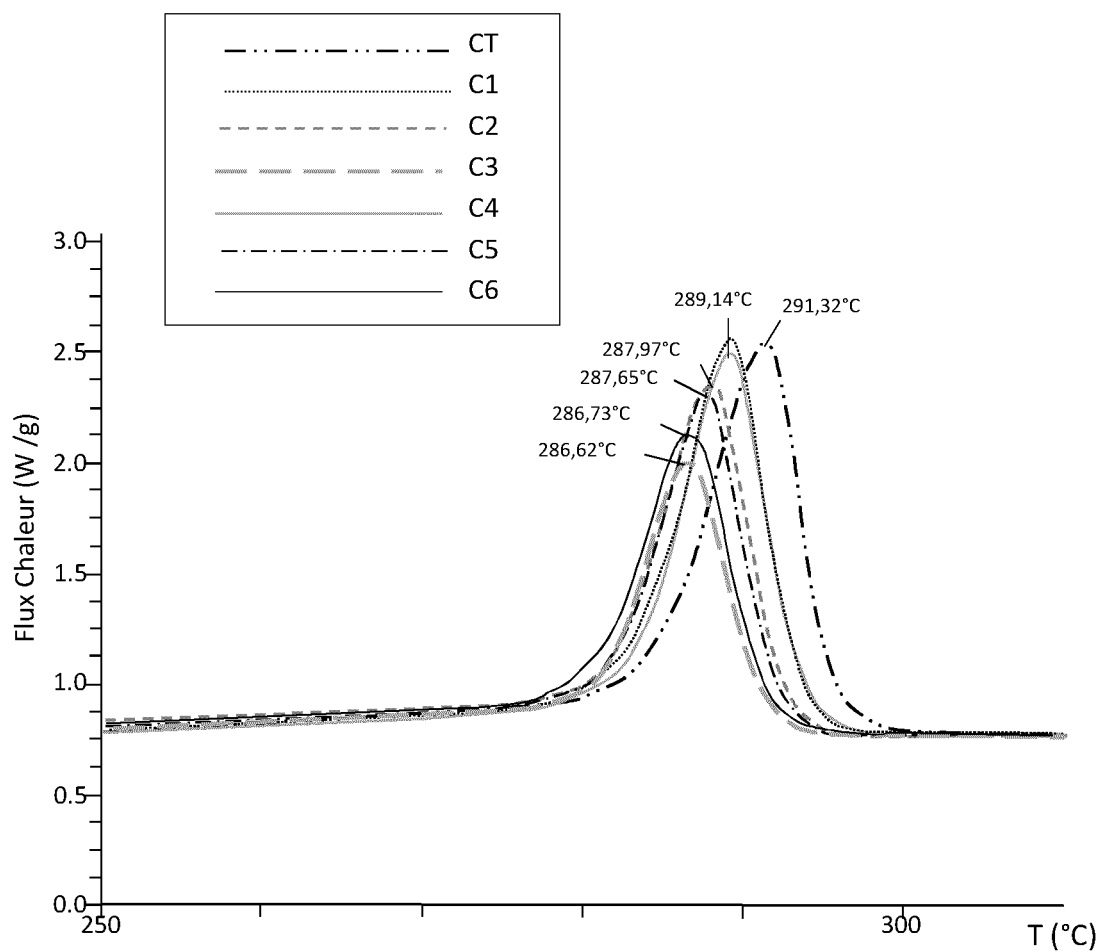


FIG. 1

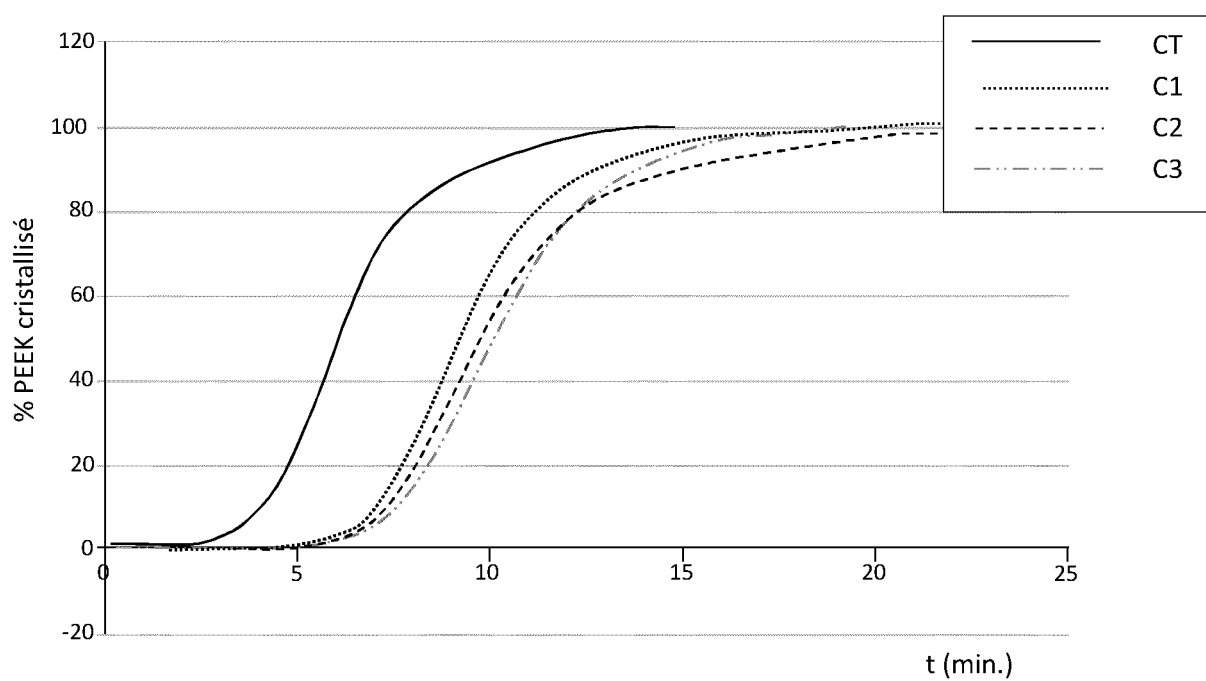


FIG. 2



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 804494  
FR 1460158

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	W. WANG ET AL: "Dynamic Study of Crystallization- and Melting-Induced Phase Separation in PEEK/PEKK Blends", MACROMOLECULES, vol. 30, no. 16, 11 août 1997 (1997-08-11) , pages 4544-4550, XP055194361, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma9700921 * page 4545, colonne 1, ligne 1 - ligne 17 * * page 4544, colonne 2, ligne 2 - ligne 25 *	1-7	C08L71/08
A	----- GARDNER K H ET AL: "Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone)", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 33, no. 12, 2 janvier 1992 (1992-01-02), pages 2483-2495, XP024204444, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(92)91128-0 [extrait le 1992-01-01] * abrégé * * tableau 2 * * figures 4-6 * * page 2494, colonne 2, ligne 27 - ligne 66 *	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C08L C08G
A	----- US 5 342 664 A (DROTLOFF HANS-OTTO [DE] ET AL) 30 août 1994 (1994-08-30) * exemples 1-7 * * revendications 1-18 *	1-7	
A	----- EP 2 272 899 A1 (EOS ELECTRO OPTICAL SYST [DE]) 12 janvier 2011 (2011-01-12) * exemples 1-7 * * revendications 1-18 *	1-7	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juin 2015		Popescu, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1460158 FA 804494**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-06-2015**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5342664	A	30-08-1994	DE 4039924 A1	17-06-1992
			EP 0561831 A1	29-09-1993
			JP H06503104 A	07-04-1994
			US 5342664 A	30-08-1994
			WO 9210542 A1	25-06-1992
-----				
EP 2272899	A1	12-01-2011	AT 490284 T	15-12-2010
			BR PI0901530 A2	06-04-2010
			CN 104647764 A	27-05-2015
			EP 2145913 A1	20-01-2010
			EP 2272899 A1	12-01-2011
			JP 2010006057 A	14-01-2010
			RU 2009118968 A	27-11-2010
US 2009295042 A1	03-12-2009			
-----				