

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 06.04.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.10.01 Bulletin 01/41.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR.

72 Inventeur(s) : CASSAGNAU PHILIPPE et MICHEL
ALAIN.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 MATERIAUX MICRO-COMPOSITES POLYMERE/POLYMERE ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION.

57 La présente invention concerne un matériau micro-composite polymère/ polymère, comprenant a) un polymère semi-cristallin ou b) un polymère amorphe formant une phase dispersée dans un polymère thermoplastique ou un élastomère formant matrice, la température de cristallisation ou de transition vitreuse du polymère formant phase dispersée étant supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice, et en ce que ledit matériau est a) physiquement réticulé et présente une contrainte seuil d'écoulement ou b) présente une teneur en polymère amorphe supérieure ou égale à 40% en poids.

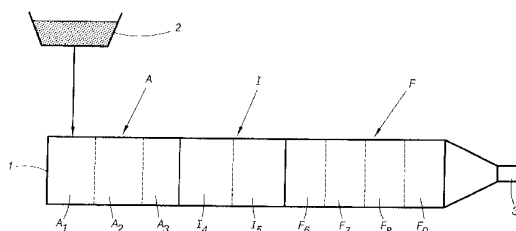
L'invention concerne également un procédé pour l'obtention d'un tel matériau comprenant les étapes consistant à:

- introduire à température régulée un mélange d'au moins deux polymères non miscibles (2) dans la zone d'alimentation (A) d'une extrudeuse (1), la température de régulation dans cette zone étant supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de chacun des polymères dudit mélange (2);

- extruder à température régulée ledit mélange de polymères à l'état fondu, ladite température de régulation étant décroissante de la zone d'alimentation (A) à la zone de la filière (F) de ladite extrudeuse (1) de sorte que la température

matière dans ladite zone de la filière (F), soit inférieure à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase dispersée et supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice; et

- refroidir à température ambiante le matériau micro-composite résultant.



La présente invention concerne un procédé pour la préparation de matériaux micro-composites polymère/polymère par extrusion à température régulée ainsi que les matériaux micro-composites résultant.

Les matériaux micro-composites polymère/polymère désignent des
5 matériaux comprenant un mélange de polymères non miscibles dont l'un forme une phase dispersée dans l'autre constituant la matrice.

Ils sont généralement préparés par extrusion à température constante ou sensiblement croissante de la zone d'alimentation à la filière, cette étape d'extrusion étant suivie d'une étape d'étirage et d'une trempe en sortie de
10 filière avant d'être remis en œuvre pour les applications visées.

Dans le cas de polymères semi-cristallins, les matériaux ainsi obtenus présentent une phase dispersée de morphologie nodulaire ou fibrillaire orientée dans la direction d'étirage.

Cette morphologie n'est en général pas très stable et est souvent
15 détruite lors de la remise en œuvre subséquente du matériau micro-composite.

Dans le cas d'une phase dispersée de type polymère amorphe, on est actuellement limité à des teneurs inférieures à 20% (en poids) en phase dispersée. Au-delà, on ne peut contrôler la morphologie et la reproductibilité du matériau final obtenu.

D'une manière générale, les propriétés thermomécaniques des
20 matériaux micro-composites dont on peut disposer aujourd'hui sont limitées et insuffisantes pour leur mise en œuvre subséquente.

L'objectif de la présente invention est de fournir des matériaux micro-composites polymère/polymère présentant une phase dispersée de type
25 polymère semi-cristallin possédant des propriétés thermomécaniques améliorées.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir des matériaux micro-composites polymère/polymère fortement chargés en polymère de renfort de type polymère amorphe, de morphologie définie, stable et
30 reproductible.

Un autre objectif de l'invention est encore de fournir un procédé pour la préparation des matériaux micro-composites précités pouvant être mis en

œuvre de manière simple reproductible avec des teneurs en phase dispersée élevées.

L'objectif de l'invention est encore de fournir un tel procédé pour fournir des matériaux micro-composites tels qu'indiqués ci-dessus avec des propriétés thermomécaniques améliorées.

Un autre objectif de la présente invention est encore de fournir des matériaux micro-composites polymère/polymère pouvant être mis en œuvre pour l'obtention d'objets conformés, tout en conservant leurs propriétés.

L'invention a pour objet un matériau micro-composite polymère/polymère, caractérisé en ce qu'il comprend un polymère semi-cristallin formant une phase dispersée dans un polymère thermoplastique ou un élastomère formant matrice, la température de cristallisation du polymère formant phase dispersée étant supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice, et en ce que ledit matériau est physiquement réticulé et présente une contrainte seuil d'écoulement.

Elle a également pour objet un matériau micro-composite polymère/polymère, caractérisé en ce qu'il comprend un polymère amorphe formant une phase dispersée dans un polymère thermoplastique ou un élastomère formant matrice, la température de transition vitreuse du polymère formant phase dispersée étant supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice, et en ce que la teneur en polymère amorphe est supérieure ou égale à 40% en poids.

L'invention a encore pour objet un procédé pour la préparation de tels matériaux composites, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- introduire à température régulée dans la zone d'alimentation d'une extrudeuse, un mélange d'au moins deux polymères non miscibles dont la température de cristallisation ou de transition vitreuse de l'un desdits polymères est supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement de l'autre desdits polymères, la température de régulation dans

cette zone étant supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de chacun des polymères dudit mélange ;

- extruder à température régulée ledit mélange de polymères à l'état fondu, ladite température de régulation étant décroissante de la zone d'alimentation à la zone de la filière de ladite extrudeuse de sorte que la température matière soit inférieure à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase dispersée dans ladite zone de la filière et supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice ; et
- refroidir à température ambiante le matériau micro-composite résultant.

L'invention est également relative à un procédé pour l'obtention d'objets conformés, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un matériau micro-composite tel que précité à température contrôlée pour que la température matière reste inférieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant phase dispersée.

Les inventeurs ont mis en évidence qu'en traitant un mélange de polymères (ou copolymères) choisis par un procédé de « trempe dynamique » tel que défini ci-après, on pouvait obtenir des matériaux micro-composites à phase dispersée semi-cristalline présentant une contrainte seuil d'écoulement ou des matériaux micro-composites à forte teneur en phase dispersée amorphe, de manière reproductible et stable, présentant des propriétés thermomécaniques améliorées.

L'invention est décrite plus en détail ci-après en référence aux dessins dans lesquels :

- la figure 1 schématise l'étape d'extrusion du procédé selon l'invention ;
- les figures 2 et 3 sont des photographies prises au microscope électronique à balayage, montrant la morphologie de matériaux obtenus à partir d'un mélange éthylène vinyle acétate (EVA) / polybutylène téréphtalate (PBT) 70/30 respectivement par un procédé traditionnel et par le procédé de trempe dynamique selon l'invention ;

– la figure 4 est un diagramme comparatif indiquant les courbes de variation du module complexe de cisaillement G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation, en viscoélasticité linéaire, des matériaux des figures 2 et 3 obtenus respectivement selon un procédé traditionnel (G' : $-\Delta-\Delta-$ et G'' : $-\square-\square-$), et selon le procédé de trempe dynamique de l'invention (G' : Δ et G'' : $\square$), G_p étant la contrainte au seuil d'écoulement ;

– la figure 5 est un diagramme comparatif montrant le comportement thermomécanique (variation du module élastique G' en fonction de la température) des matériaux des figures 2 et 3 obtenus respectivement selon un procédé traditionnel ($\blacksquare$) et selon le procédé de trempe dynamique de l'invention ($\blacklozenge$) ainsi que celui de l'EVA seul ($\blacktriangle$), à une fréquence de sollicitation ω égale à 1 rad/sec. ;

– les figures 6 et 7 sont des photographies prises au microscope électronique à balayage montrant la morphologie de matériaux obtenus à partir d'un mélange éthylène vinyle acétate (EVA) / polycarbonate (PC) 50/50 respectivement par un procédé traditionnel et par le procédé de trempe dynamique selon l'invention ;

– la figure 8 est un diagramme comparatif montrant le comportement thermodynamique des matériaux des figures 6 et 7 obtenus respectivement, selon un procédé traditionnel ($\blacktriangle$) et selon le procédé de trempe dynamique de l'invention ($\blacksquare$), ainsi que de l'EVA seul ($\blacklozenge$), à une fréquence de sollicitation ω égale à 1 rad/sec.

Pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, on prévoit tout d'abord un mélange de deux polymères non miscibles, l'un étant destiné à former une phase dispersée (nommé « polymère formant phase dispersée ») dans l'autre polymère formant alors la matrice (nommé « polymère formant matrice »).

Le terme « polymère » désigne ici indifféremment un ou plusieurs polymères ou copolymères.

Par « non miscibles », on désigne des polymères non miscibles à l'état fondu dans les conditions de leur mise en œuvre pour la préparation des matériaux désirés, ainsi que dans le matériau extrudé final.

Le choix des polymères est opéré de sorte que la température de
5 cristallisation ou de solidification du polymère destiné à former la phase dispersée soit nettement supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice.

Par « nettement supérieure », on entend une différence d'au moins 20°C entre les températures considérées, et de préférence une différence
10 allant de 30°C à 50°C. Un intervalle de 30°C est plus particulièrement préféré.

Le polymère matrice peut être choisi parmi les polymères thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes ou les élastomères.

Parmi les exemples convenables aux fins de l'invention, on peut citer les polymères ou copolymères d'acétate de vinyles et d'esters acryliques, plus
15 particulièrement les polymères ou copolymères éthylène/acétate de vinyle ou éthylène/esters acryliques. Typiquement, la matrice est un polymère éthylène/acétate de vinyle (EVA).

Le polymère formant phase dispersée peut être choisi parmi les polymères semi-cristallins ou les polymères amorphes.

20 Parmi les polymères semi-cristallins convenables aux fins de l'invention, on peut citer les polyesters aromatiques, les polyamides, les polyoléfines ou leurs mélanges.

Typiquement, on peut citer le polyéthylène téréphtalate et le polybutylène téréphtalate, le polypropylène et le polyéthylène ou leurs
25 copolymères ou leurs mélanges en toutes proportions.

Dans le cas des polymères amorphes, on peut citer les polycarbonates, les polystyrènes et les polyesters acryliques et méthacryliques ou leurs mélanges. Le polymère formant phase dispersée est typiquement un polycarbonate.

30 Le procédé conforme à l'invention est mis en œuvre dans une extrudeuse. Le choix des caractéristiques de l'extrudeuse est effectué par l'homme du métier notamment pour obtenir relativement rapidement un

mélange homogène par voie fondue des polymères en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques de la matière extrudée.

Il s'agit de préférence d'une extrudeuse double vis dont le rapport Longueur/Diamètre est avantageusement supérieur ou égal à 34.

5 La vitesse de rotation des vis ainsi que le débit d'alimentation en polymères peuvent être adaptés par l'homme du métier de manière à limiter les auto-échauffements et à satisfaire la condition de température explicitée ci-après.

10 En référence à la figure 1, on voit le fourreau d'une extrudeuse 1 pour laquelle on a schématisé successivement la zone d'alimentation A, une zone intermédiaire I et la zone de la filière F soumises respectivement à des températures de régulation définies comme explicité ci-après. Une filière 3 est en outre placée en sortie de l'extrudeuse.

15 On introduit le mélange de polymères 2 dans la zone d'alimentation A de l'extrudeuse 1. La température de régulation T_{al} est supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de chacun des polymères dudit mélange. Les polymères sont alors rapidement mélangés par voie fondue de sorte que le polymère formant la phase minoritaire soit dispersé de façon homogène dans l'autre polymère.

20 On rappelle, d'une manière générale, que la température de régulation correspond à la température appliquée (température de consigne) au fourreau de l'extrudeuse et tient compte notamment des phénomènes thermiques pouvant intervenir au niveau de l'installation et des auto-échauffements de la matière traitée qui peuvent se produire lors de l'opération d'extrusion. Le choix
25 de la température de régulation dépend des polymères mis en œuvre.

On poursuit l'opération d'extrusion sur le mélange de polymères à l'état fondu jusqu'à la zone de la filière F où il va subir une « trempe dynamique ».

30 L'expression « trempe dynamique » désigne une opération de refroidissement contrôlé réalisée dans l'extrudeuse, en amont de la filière, provoquant la recristallisation ou la solidification du polymère formant phase dispersée dans le polymère formant matrice, sous les forces de cisaillement et

les contraintes mécaniques imposées par l'extrudeuse (rotation des vis). On obtient ainsi un matériau micro-composite polymère/polymère à morphologie spécifique et contrôlée, présentant des propriétés thermomécaniques améliorées comme explicité ci-après.

5 A cet effet, la température de régulation T_{fi} dans la zone de la filière F est fixée de sorte que la température de la matière située dans cette zone soit inférieure à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase dispersée.

10 La température de régulation T_{fi} est avantageusement inférieure d'au moins 20°C à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase dispersée, et est de préférence de 30°C à 50°C inférieure à cette température.

15 La température dans la zone de la filière F est ainsi nettement inférieure à la température de la zone d'alimentation A et suit donc un profil décroissant entre lesdites zones en passant par une zone intermédiaire I où la température T_i est inférieure à celle de la zone A mais ne correspond pas encore à la température de « trempe dynamique ».

 En sortie de la filière 3, le matériau est simplement refroidit à la température ambiante.

20 Le procédé conforme à l'invention conduit essentiellement à deux types de matériaux selon la nature du polymère formant phase dispersée.

 Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, le procédé conduit à un matériau micro-composite où la phase dispersée présente une morphologie de type corail (ramifications multiples et irrégulières).

25 On peut en voir un exemple à la figure 3 qui, par comparaison à la figure 2, illustre la différence de morphologie obtenue selon le procédé de « trempe dynamique » de l'invention et par un procédé traditionnel selon lequel l'opération de trempe est réalisée après l'étape d'extrusion, de manière indépendante. Dans ce dernier cas, on obtenait une morphologie nodulaire.

30 La taille de la phase dispersée (« morceaux de corail ») est généralement comprise entre 1 et 5 μm environ.

La concentration en polymère formant phase dispersée est comprise entre 25 % et 35 % en poids (entre 19% et 28% en volume) par rapport à la totalité des polymères et est de préférence de 30 % en poids (22% en volume).

5 Cette morphologie confère au matériau micro-composite un effet de renfort qui se traduit par une réticulation physique et permet notamment de diminuer substantiellement le phénomène de fluage à des températures supérieures à la température de fusion ou de ramollissement de la matrice.

Le matériau final obtenu présente des propriétés rhéologiques caractéristiques avec une contrainte seuil d'écoulement (notée G_p) qui est
10 définie comme étant la valeur du module de cisaillement élastique (G') à l'équilibre ; G_p représente la limite de G' fonction de ω [$G'(\omega)$] quand ω tend vers 0. En d'autres termes, on obtient des matériaux dont l'écoulement ne peut se produire que lorsqu'il est soumis à une certaine contrainte.

Lorsque la phase dispersée est formée d'un polymère amorphe, le
15 procédé selon l'invention permet d'obtenir un matériau à morphologie contrôlable et reproductible fortement chargé en polymère de renfort tout en gardant les propriétés de cohésion du matériau.

Selon l'invention, la teneur en polymère formant phase dispersée est supérieure à 40 % en poids (35% en volume) par rapport à la totalité des
20 polymères.

Dans ce cas, le polymère amorphe est finement dispersé sous forme de bâtonnets dans la matrice. Leur taille est de l'ordre de 1 μm .

Un exemple de la morphologie obtenue selon le procédé de « trempe dynamique » de l'invention est donné en figure 7.

25 A titre comparatif, on observe d'après la figure 6 que l'on obtient la co-continuité des phases par un procédé classique où l'opération de trempe est réalisée, de manière indépendante, après extrusion. Dans ce cas, on ne peut accéder à une morphologie définie, stable et reproductible car elle dépend considérablement des conditions de mise en œuvre du procédé.

30 Les matériaux composites obtenus conformément à la présente invention conservent leur morphologie et par conséquent leurs propriétés aux

températures inférieures à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant phase dispersée.

Ces matériaux constituent des produits intermédiaires qui peuvent servir à l'élaboration d'articles façonnés. Ils peuvent alors être mis en œuvre selon diverses techniques choisies en fonction de l'objet conformé désiré, notamment par une nouvelle opération d'extrusion, par injection, etc.

Quel que soit le traitement appliqué, la température de mise en œuvre des matériaux micro-composites selon l'invention (c'est-à-dire la température matière) doit rester inférieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant phase dispersée. Cette température de mise en œuvre est de préférence inférieure d'au moins 20°C, plus préférentiellement de 30°C à 50°C, à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant phase dispersée.

Par conséquent, l'invention a également pour objet un procédé pour la préparation d'objets conformés comprenant la mise en œuvre des matériaux micro-composites décrits ci-avant dans les conditions de température indiquées ci-dessus.

Ce procédé peut comprendre la mise en œuvre du procédé d'obtention des matériaux micro-composites conforme à l'invention précédemment décrit.

L'invention va être décrite plus en détails ci-après à l'aide d'exemples illustratifs qui ne doivent en aucun cas être considérés comme limitatifs.

EXEMPLES

MATERIEL ET METHODE

Pour la réalisation des exemples décrits ci-dessous, on a utilisé une extrudeuse double vis co-rotatives à vis interpénétrées. Tous les éléments de vis ont deux filets. Le diamètre des vis est de 34 mm et l'entraxe de 30 mm. Le rapport Longueur / Diamètre (L/D) de l'extrudeuse est de $L/D = 34$.

Le fourreau possède neuf parties successives et indépendantes pour la régulation de la température déterminant trois zones, la zone d'alimentation A, la zone intermédiaire I et la zone de la filière F, schématisées à la figure 1.

Ces zones de chauffage sont également équipées d'un circuit d'eau pressurisé, piloté par électrovanne permettant l'évacuation des calories produites par dissipation visqueuse des polymères qui est introduite par le cisaillement mécanique des vis. Ce système permet de limiter
5 considérablement les phénomènes d'auto-échauffement.

Les différentes zones de chauffage du fourreau sont illustrées sur la figure 1.

La filière est constituée d'une filière plate de type porte manteau ayant les dimensions suivantes : largeur $L=50$ mm, longueur $l=30$ mm et épaisseur
10 $h=2$ mm. La filière est également régulée indépendamment des autres zones mais ne possède pas de système de régulation d'eau.

Pour tout le procédé décrit, la vitesse de rotation des vis est fixée à 160 trs/min et le débit total d'alimentation de l'extrudeuse à 3 kg/h. Les deux polymères (polymère formant matrice et polymère formant phase dispersée)
15 sont introduits ensemble dans la zone d'alimentation A de l'extrudeuse.

La température matière du polymère est contrôlée par deux capteurs de température Infrarouge (IR). Ces capteurs permettent de mesurer et de contrôler la température réelle des polymères fondus. Ils sont localisés dans la zone l_4 intermédiaire et en tête de la filière 3. Un capteur de pression permet de
20 mesurer et de contrôler la pression à l'entrée de la filière 3.

Les tests de traction ont été réalisés sur des échantillons découpés à l'emporte pièce sur les bandes extrudées. Les valeurs données pour chaque échantillon sont issues de la moyenne de dix tests. Les éprouvettes d'essais sont de type H3 selon la norme NF T51-034.

25 Les conditions des tests sont les suivantes :

- Appareil : INSTRON 1175, les mâchoires sont auto-serrantes, pneumatiques (capteur de force 1kN)

- Température : température ambiante (23°C)

- Vitesse d'essai : 50 mm/min

30 En viscoélasticité linéaire, la contrainte seuil d'écoulement est mesurée à 120°C. Le domaine de température d'utilisation du matériau est défini comme étant le domaine où le matériau ne flue pas pour des contraintes appliquées

inférieures à la contrainte critique G_p (seuil d'écoulement). La température d'usage, définie selon ce critère de contrainte seuil, doit donc être inférieure à la température de fusion ou de ramollissement de la phase dispersée.

5 EXEMPLE 1

Composite EVA/PBT.

La matrice est constituée d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant 28% en poids d'acétate de vinyle. C'est un copolymère Atochem de référence commerciale Evatane 2803. Sa température de fusion est de 80°C et sa température de cristallisation voisine de 50°C.

La phase dispersée est formée de polybutylène téréphtalate (PBT), un polymère Dupont de référence commerciale Crastin. Sa température de fusion est de 225°C et sa température de cristallisation de 205°C.

30% en poids de PBT sont dispersés selon le procédé de l'invention dans la matrice EVA.

Les consignes de températures des différentes zones de régulation sont données dans le tableau 1 :

20

TABLEAU 1.

	A			I		F				
Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	filière
T (°C)	250	250	250	230	170	110	110	110	110	110

Les températures matières indiquées par les capteurs infrarouge ainsi que la pression mesurée en tête de filière sont données dans le tableau 2 :

TABLEAU 2.

Capteurs	T_{IR} (vis)	T_{IR} (filière)	Pression
Mesures	240°C	138°C	65 bars

5 Une nouvelle morphologie de la phase PBT est obtenue conférant au matériau composite un effet de renfort permettant de diminuer considérablement le phénomène de fluage du matériau aux températures supérieures à la température de fusion de la matrice EVA.

10 A 120°C une contrainte seuil d'écoulement ($G' \rightarrow G_p$ pour $\omega \rightarrow 0$) voisine de 10^5 Pa est mise en évidence comme illustré sur la figure 4.

D'autre part, les courbes rhéologiques montrent que cet effet renfort se traduit par une réticulation physique du matériau. La figure 5 montre que le mélange garde toutes ses propriétés thermomécaniques de réticulat physique (Fluage nul pour des contraintes de sollicitations de l'échantillon inférieures à G_p) tant que la température d'application du matériau ne dépasse pas 225°C qui est la température de fusion du PBT.

La figure 4 donne les courbes d'écoulement en viscoélasticité linéaire et les variations des modules G' et G'' (G' = module de cisaillement élastique ; G'' = module de cisaillement visqueux) en fonction de la fréquence de sollicitation.

La figure 5 montre le comportement thermomécanique des matériaux pour une fréquence de sollicitation ω égale à 1 rad/s.

Exemple comparatif 1

25 Dans un procédé classique d'élaboration de mélange de polymères, une morphologie nodulaire de la phase dispersée est obtenue comme le montre la figure 2.

Les courbes d'écoulement obtenues en viscoélasticité linéaire montrent qu'à la température de 120°C à laquelle l'EVA est fondu et le PBT est à l'état de charge, le matériau conserve toujours sa zone d'écoulement. Seul

un effet de charge sur la viscosité est observé sans pour autant empêcher le fluage du matériau. En conséquence, les propriétés thermomécaniques du mélange sont totalement perdues une fois dépassée la température de fusion de la matrice EVA ($T_f=80^\circ\text{C}$) comme illustré sur la figure 4. Il y a alors écoulement du matériau. La phase dispersée joue juste un effet de renfort en augmentant la viscosité du système comme montré sur la figure 5.

Les propriétés thermomécaniques mesurées sont comparées dans le tableau 3 aux échantillons références obtenus par un procédé classique de mise en œuvre sur la même extrudeuse (débit et vitesse des vis identiques).

TABLEAU 3

Echantillons	Contrainte Seuil à 120°C	Température d'usage	Contrainte à la rupture à 23°C (MPa)	Allongement à la rupture à 23°C (%)	Module d'Young MPa
Référence :	/	$<80^\circ\text{C}$	4	500	50
Invention	10^5Pa	$<225^\circ\text{C}$	3,5	250	100

EXEMPLE 2

Composite EVA/PET.

La matrice est constituée d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant 28% en poids d'acétate de vinyle. Ce copolymère est le même que celui utilisé dans l'exemple 1.

La phase dispersée est formée de polyéthylène téréphtalate (PET), un polymère Eastman de référence commerciale Eastapak PET, Copolyester 9921. Sa température de fusion est de 240°C et sa température de cristallisation de 220°C .

30% en poids de PET sont dispersés selon le procédé de l'invention dans la matrice EVA.

Les consignes de températures des différentes zones de régulation de températures sont données dans le tableau 4 :

TABLEAU 4

	A			I		F				
Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	filière
T (°C)	270	270	270	240	200	140	140	140	140	140

Les températures matières indiquées par les capteurs infrarouge ainsi que la pression mesurée en tête de filière sont données dans le tableau 5 :

5

TABLEAU 5

Capteurs	T _{IR} (vis)	T _{IR} (filière)	pression
Mesures	250°C	160°C	60 bars

Les propriétés thermomécaniques mesurées sont comparées dans le tableau 6 aux échantillons références obtenus par un procédé classique de mise en œuvre sur la même extrudeuse (débit et vitesse des vis identiques).

10

TABLEAU 6

Echantillons	Contrainte Seuil à 120°C	Température d'usage	Contrainte à la rupture à 23°C (MPa)	Allongement à la rupture à 23°C (%)	Module d'Young MPa
Référence :	/	<80°C	10	300	90
Invention	10 ⁵ Pa	<240°C	8	60	200

15

EXEMPLE 3

Composite EVA/PP.

La matrice est constituée d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant 28% en poids d'acétate de vinyle. Ce copolymère est le même que celui utilisé dans les exemples 1 et 2.

20

La phase dispersée est formée de polypropylène (PP), un polymère semi-cristallin Appryl de référence commerciale Appryl 3120. Sa température de fusion est de 165°C et sa température de cristallisation de 135°C.

30% en poids de PP sont dispersés selon le procédé de l'invention
5 dans la matrice EVA.

Les consignes de températures des différentes zones de régulation de température sont données dans le tableau 7 :

TABLEAU 7

	A			I		F				
Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	filière
T (°C)	240	240	240	200	150	90	90	90	90	90

10

Les températures matières indiquées par les capteurs infrarouge ainsi que la pression mesurée en tête de filière sont données dans le tableau 8 :

TABLEAU 8

Capteurs	T _{IR} (vis)	T _{IR} (filière)	pression
Mesures	250°C	160°C	60 bars

15

Les propriétés thermomécaniques mesurées sont comparées dans le tableau 9 aux échantillons références obtenus par un procédé classique de mise en œuvre sur la même extrudeuse (débit et vitesse des vis identiques).

20

TABLEAU 9

Echantillons	Contrainte Seuil à 120°C	Température d'usage	Contrainte à la rupture à 23°C (MPa)	Allongement à la rupture à 23°C (%)	Module d'Young MPa
Référence :	5.10 ³	<80°C	6	950	50
Invention	2.10 ⁵ Pa	<165°C	5	160	100

EXEMPLE 4

Composite EVA/PP.

La matrice est constituée d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant 40% en poids d'acétate de vinyle. Ce copolymère est un produit Atochem de référence commerciale Evatane 4055. Sa température de fusion est de 40°C et sa température de cristallisation de 25°C.

La phase dispersée est constituée de polypropylène (PP) identique au PP utilisé dans l'exemple 3.

25% en poids de PP sont dispersés selon le procédé de l'invention dans la matrice EVA.

Les consignes de températures des différentes zones de régulation de températures sont données dans le tableau 10 :

15

TABLEAU 10

	A			I		F				
Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	filière
T (°C)	240	240	240	200	150	90	90	90	90	90

Les températures matières indiquées par les capteurs infrarouge ainsi que la pression mesurée en tête de filière sont données dans le tableau 11 :

20

TABLEAU 11

Capteurs	T _{IR} (vis)	T _{IR} (filière)	pression
Mesures	225°C	115°C	70 bars

Les propriétés thermomécaniques mesurées sont comparées dans le tableau 12 aux échantillons références obtenus par un procédé classique de mise en œuvre sur la même extrudeuse (débit et vitesse des vis identiques).

TABLEAU 12

Echantillons	Contrainte Seuil à 120°C	Température d'usage	Contrainte à la rupture à 23°C (MPa)	Allongement à la rupture à 23°C (%)	Module d'Young MPa
Référence :	/	<40°C	2	800	20
Invention	10 ⁵ Pa	<165°C	2	350	35

EXEMPLE 5

5 Composite Engage/PP.

La matrice est constituée d'un copolymère d'éthylène et d'octène. Ce copolymère est un produit Dupont Low Elastomers de référence commerciale Engage 8100. Ce copolymère est un élastomère dont la température de fusion

10 est de 60°C.

La phase dispersée de l'invention est constituée de polypropylène (PP) identique au PP utilisé dans les exemples 3 et 4.

30% en poids sont dispersés selon le procédé de l'invention dans la matrice EVA.

15 Les consignes de températures des différentes zones de régulation de températures sont données dans le tableau 13 :

TABLEAU 13

	A			I		F				
Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Filière
T (°C)	240	240	240	200	150	90	90	90	90	90

20 Les températures matières indiquées par les capteurs infrarouge ainsi que la pression mesurée en tête de filière sont données dans le tableau 14 :

TABLEAU 14

Capteurs	T _{IR} (vis)	T _{IR} (filière)	Pression
Mesures	230°C	120°C	90 bars

- 5 Les propriétés thermomécaniques mesurées sont comparées dans le tableau 15 aux échantillons références obtenus par un procédé classique de mise en œuvre sur la même extrudeuse (débit et vitesse des vis identiques).

TABLEAU 15

Echantillons	Contrainte Seuil à 120°C	Température d'usage	Contrainte à la rupture à 23°C (MPa)	Allongement à la rupture à 23°C (%)	Module d'Young MPa
Référence :	/	<60°C	8	1000	20
Invention	10 ⁵ Pa	<165°C	8	250	40

10

EXEMPLE 6

Composite EVA/PC

- 15 La matrice est constituée d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant 28% en poids d'acétate de vinyle. Ce copolymère est le même que celui utilisé dans les exemples 1, 2 et 3. Sa température de transition vitreuse est de 150°C.

La phase dispersée est constituée de polycarbonate (PC), un produit Bayer de référence commerciale Makrolon 2658.

- 20 50% en poids de polycarbonate sont dispersés selon le procédé de l'invention dans la matrice EVA.

Les consignes de températures des différentes zones de régulation de températures sont données dans le tableau 16 :

TABLEAU 16

	A			I		F				
Zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	filière
T (°C)	250	250	250	200	170	110	110	110	110	110

Les températures matières indiquées par les capteurs infrarouge ainsi
 5 que la pression mesurée en tête de filière sont données dans le tableau 17 :

TABLEAU 17

Capteurs	T _{IR} (vis)	T _{IR} (filière)	pression
Mesures	240°C	130°C	50 bars

10 Une fine dispersion de la phase PC est obtenue par le procédé de l'invention et permet ainsi d'avoir une concentration élevée en PC tout en gardant les propriétés de cohésion du matériau pour les températures d'utilisation inférieures à la température de transition vitreuse du polycarbonate.

15

Exemple comparatif 6

Par un procédé classique de mise en œuvre, une morphologie co-continue des deux phases est obtenue comme montré en figure 6.

20 Cette morphologie n'est pas stable et dépend considérablement des conditions de mise en œuvre.

Les propriétés thermomécaniques mesurées sont comparées dans le tableau 18 aux échantillons références obtenus par un procédé classique de mise en œuvre sur la même extrudeuse (débit et vitesse des vis identiques).

TABLEAU 18

Echantillons	Contrainte Seuil à 120°C	Température d'usage	Contrainte à la rupture à 23°C (MPa)	Allongement à la rupture à 23°C (%)	Module d'Young MPa
Référence :	/	<80°C	5	20	300
Invention	7.10^5 Pa	<150°C	8	160	120

La figure 8 montre le comportement thermomécanique des deux types
5 de matériau mesuré par la variation du module élastique en fonction de la
température pour une fréquence de sollicitation ω égale à 1 rad/s.

REVENDEICATIONS

1. Matériau micro-composite polymère/polymère, caractérisé en ce qu'il comprend un polymère semi-cristallin formant une phase dispersée dans un polymère thermoplastique ou un élastomère formant matrice, la température de cristallisation du polymère formant phase dispersée étant supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice, et en ce que ledit matériau est physiquement réticulé et présente une contrainte seuil d'écoulement.
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en polymère formant phase dispersée est comprise entre 25% et 35% en poids et est de préférence de 30% en poids.
3. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère semi-cristallin formant phase dispersée est choisi parmi les polyesters aromatiques, les polyamides, les polyoléfines, ou leurs mélanges.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère formant phase dispersée est choisi parmi le polyéthylène téréphtalate ou le polybutylène téréphtalate.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère formant phase dispersée est choisi parmi le polypropylène et le polyéthylène ou les copolymères de ceux-ci.
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase dispersée présente une morphologie de type corail.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase dispersée possède une taille d'environ 1 à 5 μm .

5 8. Matériau micro-composite polymère/polymère, caractérisé en ce qu'il comprend un polymère amorphe formant une phase dispersée dans un polymère thermoplastique ou un élastomère formant matrice, la température de transition vitreuse du polymère formant phase dispersée étant supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement du polymère
10 formant matrice, et en ce que la teneur en polymère amorphe est supérieure ou égale à 40% en poids.

 9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère amorphe formant phase dispersée est choisi parmi les polycarbonates, les
15 polystyrènes, et les polyesters acryliques et méthacryliques, ou leurs mélanges.

 10. Matériau selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le polymère amorphe formant phase dispersée est un polycarbonate.

20

 11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une morphologie en bâtonnets.

 12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 11,
25 caractérisé en ce que la phase dispersée présente une taille d'environ 1 μm .

 13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que la température de transition vitreuse du polymère formant phase dispersée est supérieure de 30°C à 50°C à la température de
30 fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice.

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que la température de transition vitreuse du polymère formant phase dispersée est supérieure de 30°C à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice.

5

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère formant matrice est choisi parmi les polymères ou copolymères d'acétate de vinyle et d'esters acryliques.

10

16. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère formant matrice est choisi parmi les polymères ou copolymères éthylène/acétate de vinyle ou éthylène/ester acryliques.

15

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisé en ce que le polymère formant matrice est l'éthylène vinyle acétate (EVA).

20

18. Procédé pour la préparation d'un matériau micro-composite polymère/polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

25

- introduire à température régulée dans la zone d'alimentation (A) d'une extrudeuse (1), un mélange (2) d'au moins deux polymères non miscibles dont la température de cristallisation ou de transition vitreuse de l'un desdits polymères est supérieure d'au moins 20°C à la température de fusion ou de ramollissement de l'autre desdits polymères, la température de régulation dans cette zone étant supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de chacun des polymères dudit mélange (2) ;

30

- extruder à température régulée ledit mélange de polymères à l'état fondu, ladite température de régulation étant décroissante de la zone d'alimentation (A) à la zone de la filière (F) de ladite extrudeuse (1) de sorte que la température matière dans ladite zone de la filière (F) soit inférieure à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase

dispersée et supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant matrice ; et

- refroidir à température ambiante le matériau micro-composite résultant.

5 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la température de régulation dans la zone de la filière (F) est inférieure d'au moins 20°C à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase dispersée.

10 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la température de régulation dans la zone de la filière (F) est inférieure de 30°C à 50°C à la température de recristallisation ou de solidification du polymère formant phase dispersée.

15 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que le mélange de polymères à l'état fondu est extrudé dans une extrudeuse double-vis.

20 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'extrudeuse présente un rapport longueur / diamètre (L/D) supérieur ou égal à 34.

25 23. Procédé pour l'obtention d'objets conformés, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un matériau micro-composite tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, à température contrôlée pour que la température matière reste inférieure à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant phase dispersée.

30 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le matériau micro-composite est mis en œuvre à température contrôlée pour que la température matière reste inférieure d'au moins 20°C, de préférence de 30°C à 50°C, à la température de fusion ou de ramollissement du polymère formant phase dispersée.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en œuvre du procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 18 à 22.

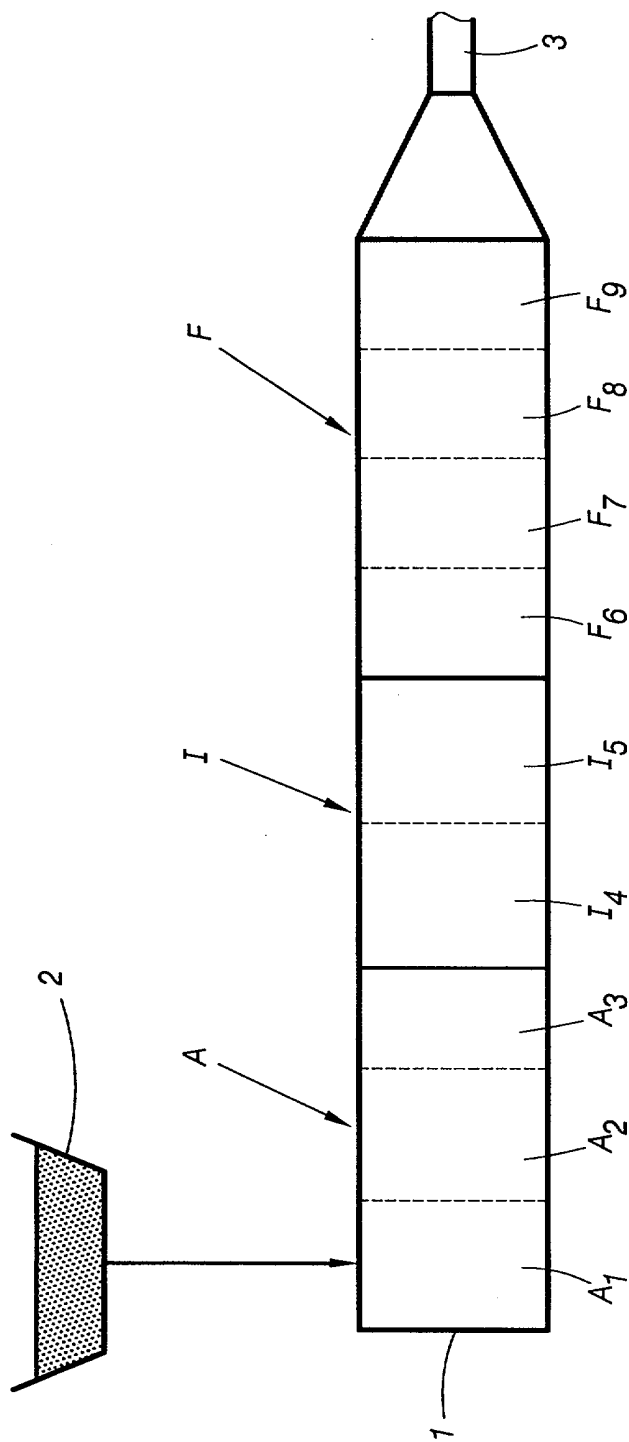
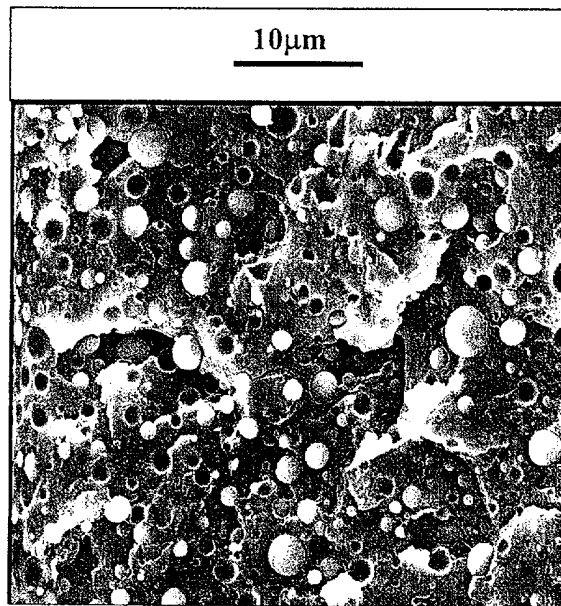
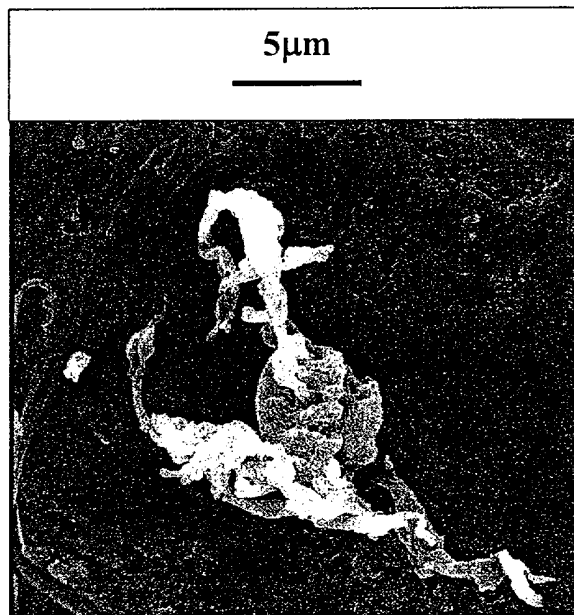
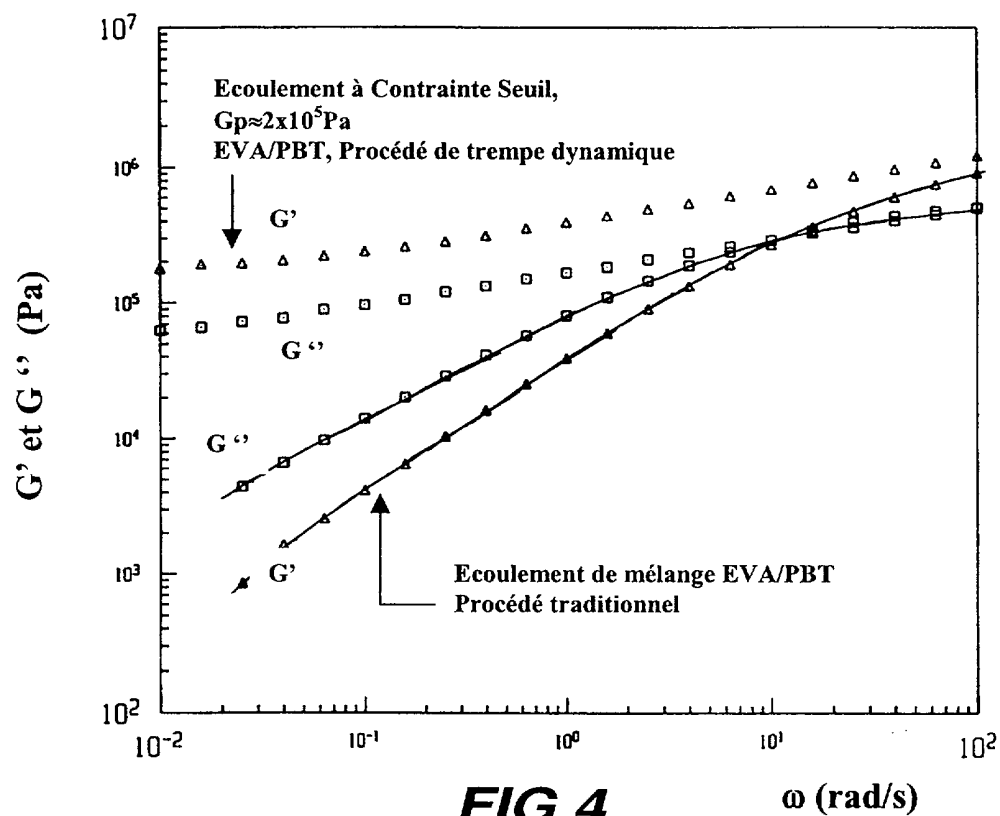
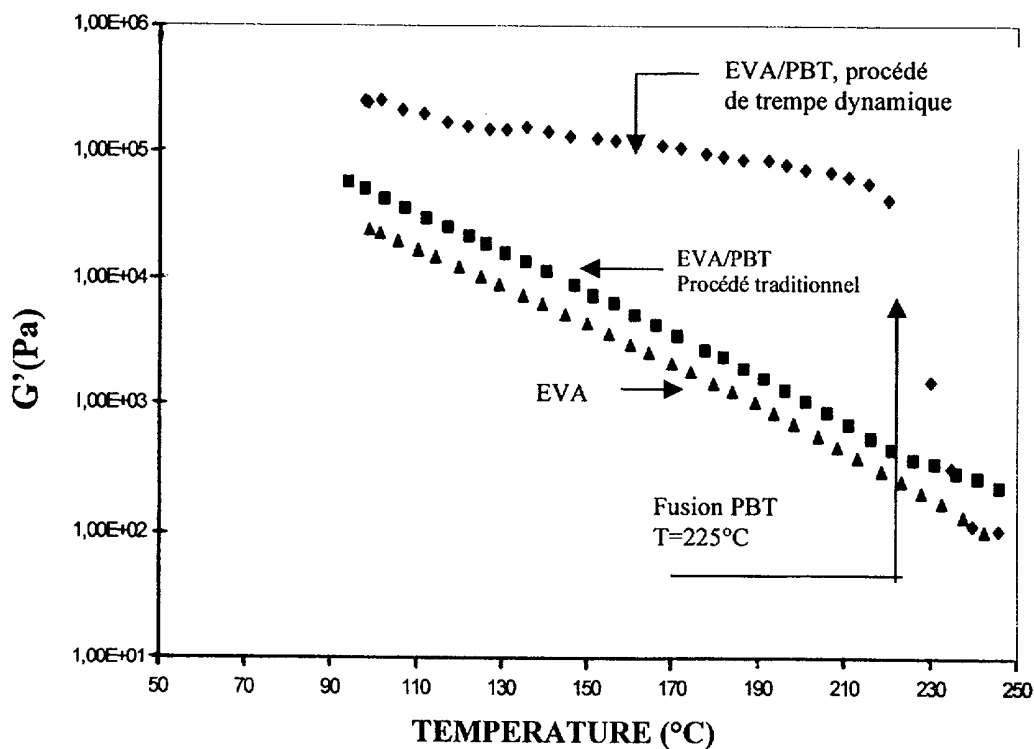


FIG.1

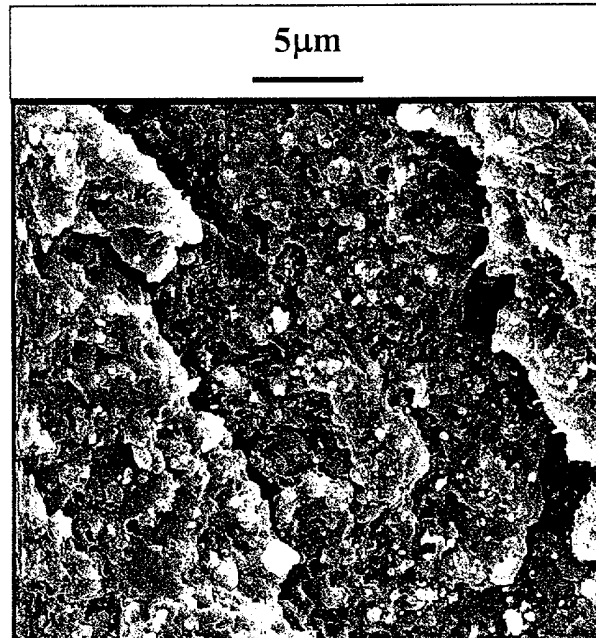
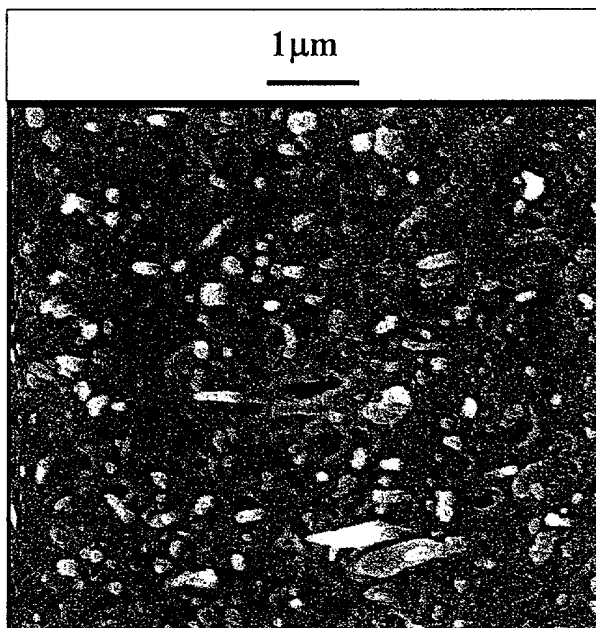
2/5

FIG.2**FIG.3**

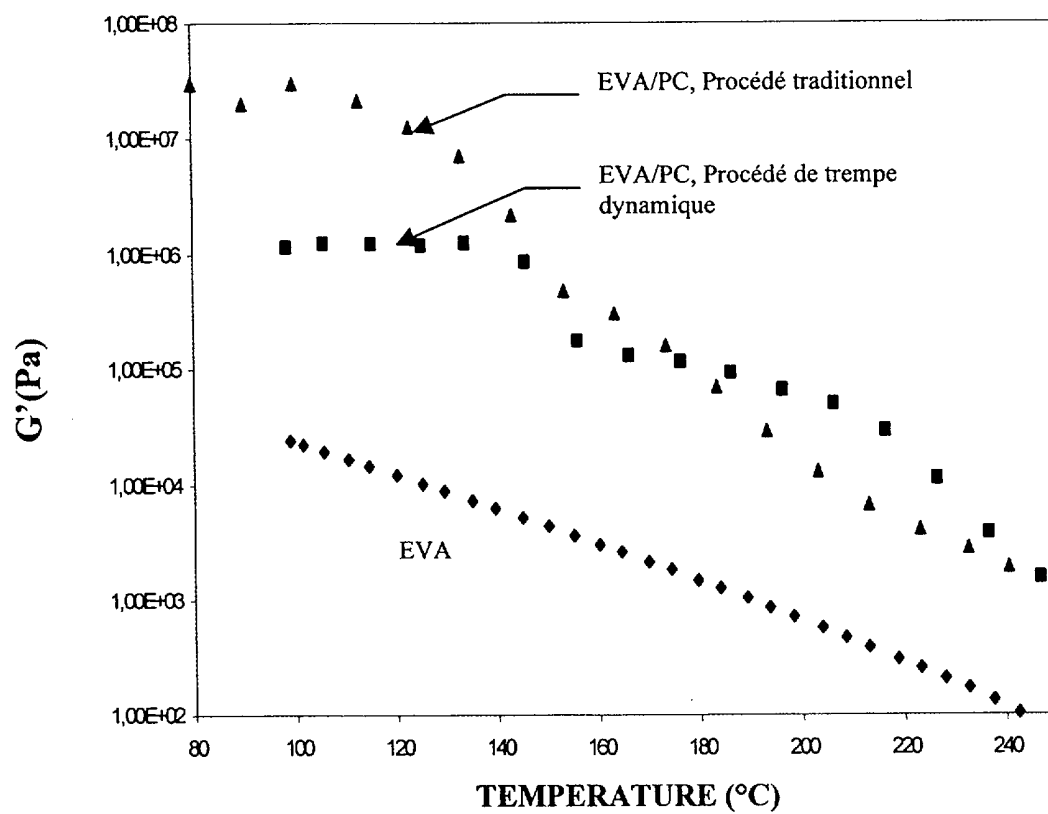
3/5

**FIG.4****FIG.5**

4/5

FIG.6**FIG.7**

5/5

**FIG.8**

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

2807440

N° d'enregistrement
national

FA 589608
FR 0004420

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 145 892 A (YASUKAWA YOSHIKI ET AL) 8 septembre 1992 (1992-09-08) * colonne 2, ligne 41 - ligne 45; revendications * * colonne 3, ligne 34 - colonne 4, ligne 2 *	1-25	C08L23/08 B29B9/06 B29B11/10
X	US 4 546 128 A (NAKAJIMA YOSHIKAZU) 8 octobre 1985 (1985-10-08) * colonne 3, ligne 17 - ligne 35; revendications * * colonne 4, ligne 39 - ligne 41 *	1-25	
X	JP 55 062934 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE) 12 mai 1980 (1980-05-12) * abrégé *	1-17	
X	US 5 719 198 A (MALLOY ROBERT ET AL) 17 février 1998 (1998-02-17) * page 4, ligne 60 - ligne 67 * * colonne 7, ligne 8 - ligne 16 * * colonne 10, ligne 15 - ligne 35; revendications *	1-25	
X	DE 44 44 505 A (HP CHEMIE PELZER RES & DEV) 20 juin 1996 (1996-06-20) * revendications *	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 novembre 2000		Clemente Garcia, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			