

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : PAUL Clément, BRULE Benoit et PAS-
CAL Jérôme.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

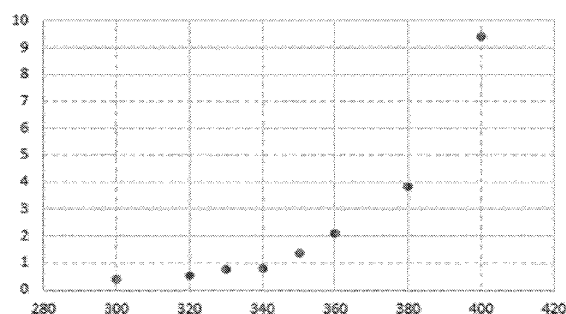
74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Granulés constitués d'une composition comprenant un mélange non-délaminant de polymères.

57 L'invention concerne de granulés constitués d'une
composition C comprenant un mélange M non-délaminant
de polymères,

le mélange M comprenant: au moins 50% en poids d'au
moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-
cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température
de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids
total du mélange; et, de 5% à 40% en poids d'un copoly-
mère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total
du mélange, étant entendu que si le mélange M comprend
de 5% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-si-
loxane), alors le mélange M ne comprend pas de polysi-
loxane. L'invention concerne également l'utilisation de la
composition C pour la fabrication d'un article, d'une pièce,
ou d'un revêtement à une température maximale de fabrica-
tion ne dépassant pas 350°C.

Figure pour l'abrégé: 1



Description

Titre de l'invention : Granulés constitués d'une composition comprenant un mélange non-délaminant de polymères

Domaine technique

[0001] La présente demande de brevet concerne une composition polymère à base de poly-aryléthercétone(s) présentant une résistance au choc, un allongement à la rupture et une souplesse améliorés. Elle concerne également un procédé de fabrication d'une telle composition sous forme de granulés, ainsi que son utilisation.

Art antérieur

[0002] Les polyaryléthercétone(s) (PAEKs) sont des polymères techniques haute performance bien connus. Ils peuvent être utilisés pour des applications contraignantes en températures et/ou en contraintes mécaniques, voire chimiques. Ils peuvent également être utilisés pour des applications demandant une excellente résistance au feu et peu d'émission de fumées ou de gaz toxiques. Ils peuvent aussi être utilisés pour leur faible perméabilité aux gaz. Ils présentent enfin une bonne biocompatibilité.

[0003] On retrouve ces polymères dans des domaines aussi variés que l'aéronautique et le spatial, les forages off-shore, l'automobile, le ferroviaire, la marine, l'éolien, le sport, le bâtiment, l'électronique ou encore les implants médicaux.

[0004] Nonobstant ces propriétés avantageuses, il est parfois nécessaire de formuler les polyaryléthercétone(s) afin de répondre à des cahiers des charges spécifiques. Ainsi, on peut rechercher une plus grande souplesse permettant d'accommoder de nouveaux modes d'utilisation et mises en place des pièces, avec une possibilité de flexion plus importante. On peut rechercher notamment des formulations de polyaryléthercétone(s) plus ductiles, c'est-à-dire présentant une plus grande déformation à rupture et/ou présentant un module élastique en traction/flexion plus faible et/ou une résistance au choc plus élevée, par rapport à un PAEK non-formulé.

[0005] Il est connu de EP 3 749 714 A1, des compositions constituées d'un mélange de poly-éther-cétone-cétone (PEKK), de 3,75% à 7,5% en poids d'un copolymère à blocs polysiloxane/polyétherimide, et de 3,5% à 7% en poids de polydiméthylsiloxane. Bien que ces compositions apportent effectivement une plus grande déformation à la rupture, présentent un module élastique en traction plus faible et une résistance au choc plus élevée, par rapport à un PEKK non-formulé, l'introduction de polydiméthylsiloxane en forte proportion s'est révélée parfois compliquée à mettre en œuvre du fait que le polydiméthylsiloxane peut se présenter sous la forme d'un liquide très visqueux difficile à manipuler et à introduire dans une proportion bien contrôlée. Par ailleurs, l'ajout de polydiméthylsiloxane à une composition tend à en diminuer les propriétés

barrières, dont notamment sa faible perméation au gaz, comme par exemple au CO₂.

[0006] Il est également connu de US 2009/0234060 A1 des compositions constituées d'un mélange de poly-éther-éther-cétone (PEEK) et de copolymère à blocs polysiloxane/polyétherimide ayant une résistance au choc plus élevée. Plus précisément, des mélanges non-délaminants de PEEK et comprenant de 10% à 25% en poids de copolymère à blocs polysiloxane/polyétherimide, comprenant de 20% à 30% en poids de polysiloxane, ont pu être fabriqués (voir notamment tableau 2 du document de brevet). A contrario, il a été montré qu'il n'était pas possible de fabriquer un mélange non-délaminant de PEEK et comprenant 10% en poids d'un copolymère à blocs polysiloxane/polyétherimide, lui-même comprenant 40% en poids de siloxane (exemple comparatif CE-4).

[0007] Par ailleurs, les inventeurs de la présente invention, se sont rendus compte que l'utilisation d'un PEEK comme PAEK dans la composition implique que la composition soit chauffée à une température à laquelle les copolymères à blocs polysiloxane/polyétherimide peuvent se dégrader thermiquement, ce qui n'est pas souhaitable, notamment dans des procédés où la composition reste fondue suffisamment longtemps, notamment de 1 minute à 25 minutes et particulièrement de 5 minutes à 20 minutes, à une température supérieure à la température de fusion du PAEK.

[0008] Il existe donc actuellement un besoin de fournir des compositions à base de PAEK(s) présentant une meilleure résistance au choc, un allongement à la rupture plus élevé et/ou un module élastique plus faible, permettant de palier un ou plusieurs des inconvénients des compositions selon l'art antérieur. Pour de nombreuses applications, il est par ailleurs préférable que les compositions de PAEK(s) conservent les propriétés avantageuses des PAEKs non formulés, notamment des PAEKs non formulés cristallisés. Parmi ces propriétés avantageuses figurent une bonne résistance chimique, une bonne tenue en température et/ou une faible perméation aux gaz.

Objectif de l'invention

[0009] Un objectif de l'invention est de proposer une composition à base de polyaryléthercétone(s) présentant une meilleure résistance au choc et/ou un allongement à la rupture plus élevé et/ou un module élastique plus faible, par rapport à un polyaryléthercétone non-formulé.

[0010] Un autre objectif de l'invention est de proposer une telle composition qui soit stable thermiquement à l'état fondu, y compris pour de longs temps de séjour à l'état fondu.

[0011] Un autre objectif, au moins selon certains modes de réalisation, est de proposer une telle composition apte à la fabrication de pièces, articles, ou revêtements épais.

[0012] Un autre objectif de l'invention, au moins selon certains modes de réalisation, est de proposer une telle composition apte à la fabrication de pièces, articles, ou revêtements minces.

[0013] Un autre objectif de l'invention est, au moins selon certains modes de réalisation, de proposer une composition présentant une bonne résistance chimique, une bonne tenue en température et/ou une faible perméation aux gaz.

Résumé de l'invention

[0014] La présente invention concerne des granulés constitués d'une composition C comprenant un mélange M non-délaminant de polymères,

[0015] le mélange M comprenant :

[0016] au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange ; et,

[0017] de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange, étant entendu que si le mélange M comprend de 5% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), alors le mélange M ne comprend pas de polysiloxane.

[0018] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend plus de 7,5% en poids, et préférentiellement plus de 8% en poids, du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.

[0019] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent plus de 30%, en poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

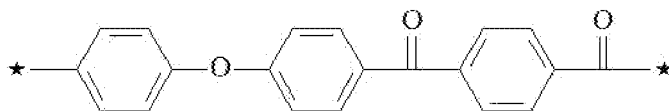
[0020] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent moins de 50% en poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

[0021] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend moins de 30%, préférentiellement moins de 25% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.

[0022] Selon certains modes de réalisation, le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de :

[0023] un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le motif téréphtalique ayant pour formule chimique :

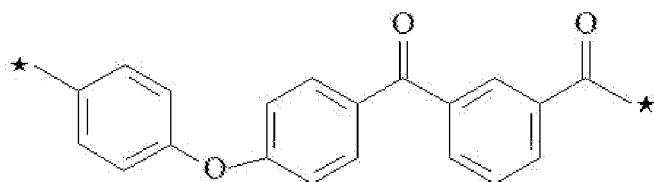
[0024] [Chem.1]



(I)

[0025] le motif isophtalique ayant pour formule :

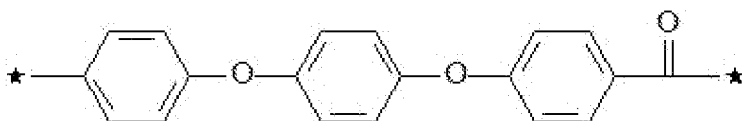
[0026] [Chem.2]



(II)

[0027] un motif de répétition de formule (III) et un motif de répétition de formule (IV), le motif de répétition (III) ayant pour formule :

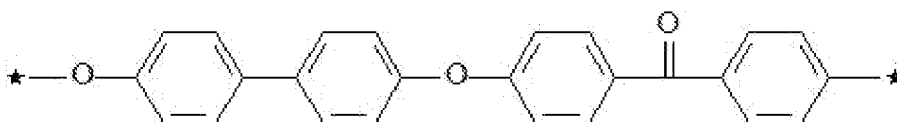
[0028] [Chem.3]



(III)

[0029] et le motif de répétition (IV) ayant pour formule :

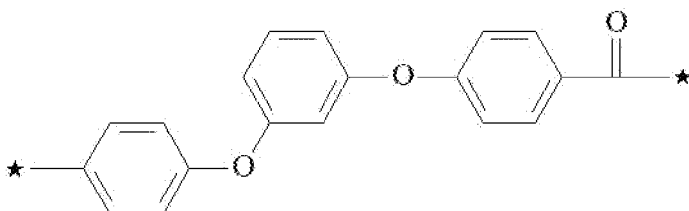
[0030] [Chem.4]



(IV)

[0031] un motif de répétition de formule (III) et un motif de répétition de formule (V), le motif de répétition (V) ayant pour formule :

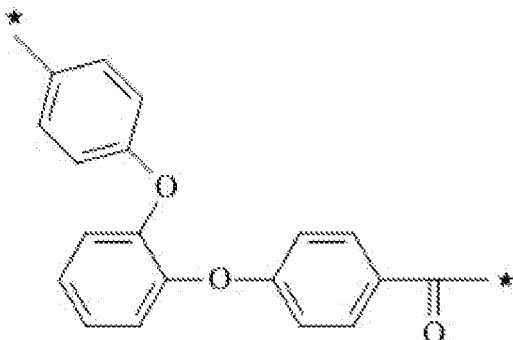
[0032] [Chem.5]



(V)

[0033] un motif de répétition de formule (III) et un motif de répétition de formule (VI), le motif de répétition (VI) ayant pour formule :

[0034] [Chem.6]

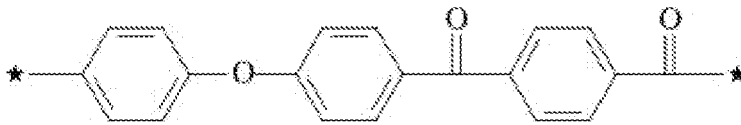


(VI)

[0035] Selon certains modes de réalisation, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de :

[0036] un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le motif téréphtalique ayant pour formule chimique :

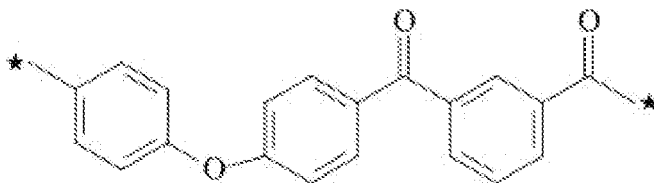
[0037] [Chem.7]



(I)

[0038] le motif isophtalique ayant pour formule chimique :

[0039] [Chem.8]



(II)

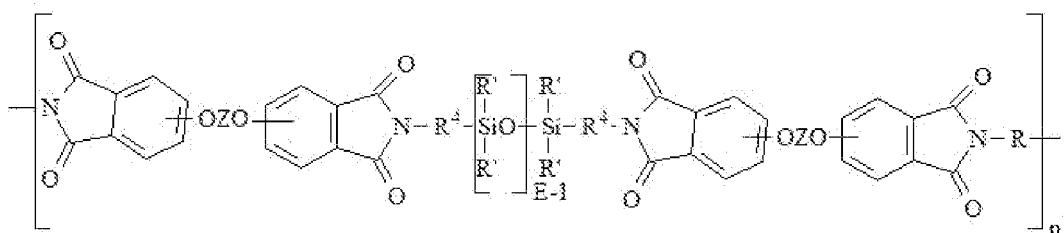
[0040] le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant inférieur ou égal à 74%, préférentiellement de 0% à 5% ou de 45% à 73%, et de manière davantage préférée de 58% à 72%.

[0041] Selon certains modes de réalisation, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, a une température de fusion inférieure ou égale à 335°C, ou inférieure ou égale à 330°C, ou inférieure ou égale à 325°C, ou inférieure ou égale à 320°C.

[0042] Selon certains modes de réalisation, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, a une température de fusion supérieure ou égale à 275°C, ou supérieure ou égale à 285°C, ou supérieure ou égale à 295°C.

[0043] Selon certains modes de réalisation, le copolymère poly(étherimide-siloxane) a pour formule chimique :

[0044] [Chem.9]



[0045] (XV)

[0046] dans laquelle n est un entier de 5 à 100, R représente un phénylène, Z représente un résidu du bisphénol A, R⁴ représente le n-propylène, E représente un entier de 2 à 50, et chaque R' du siloxane est un méthyle.

[0047] Selon certains modes de réalisation, le mélange M est constitué dudit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, dudit copolymère poly(étherimide-siloxane), et de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique que ledit polyaryléthercétone et ledit copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.

[0048] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 0,1% à 3%, et préférentiellement de 0,5% à 2%, en poids de polysiloxane comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total du mélange M.

[0049] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend moins de 1% en poids de polysiloxane comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total du mélange M.

[0050] Selon certains modes de réalisation, la composition C comprend au moins 70% en poids de mélange M et comprend de 0% à 40% en poids d'un ou plusieurs additifs, par rapport au poids total de la composition. La composition C peut notamment être constituée du mélange M et de 0% à 40% en poids, de préférence de 0% à 30% en poids, d'un ou plusieurs additifs, par rapport au poids total de composition. La composition C peut notamment comprendre de 0,1% à 5% en poids de charges nucléantes (type d'additif), telles que des charges minérales, notamment le talc, des charges carbonées, notamment les nanotubes de carbone ou les noirs de carbone, des charges céramiques, notamment le nitrure de bore (NB), ou des oxydes métalliques, notamment ZnO ou MgO.

[0051] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend un polyaryléthercétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%.

[0052] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend deux polyaryléthercétone P1 et P2 ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, P1 étant un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion T1, et P2 étant un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion telle que T2<T1 ou P2 étant un polymère pseudo-amorphe. Le polymère P2 peut notamment représenter au moins 50% en poids des polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C. Selon des modes de réalisation particuliers, P2 peut être un polyéther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs té-

réphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, P1 peut être un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 63% à 73%.

- [0053] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend deux polyaryléthercétone P3 et P4, P3 étant un polyaryléthercétone semi-cristallin ou pseudo-amorphe ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, préférentiellement inférieure ou égale à 320°C, et P4 étant un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C. Le polymère P4 peut notamment représenter 25% en poids ou moins, 20% en poids ou moins, 15% en poids ou moins, ou encore 10% en poids ou moins en poids par rapport au poids total de mélange M. Selon des modes de réalisation particuliers, le polymère P3 peut être un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-éther-cétone étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, le polymère P4 peut être un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 78% à 85%.
- [0054] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend moins de 30%, préférentiellement moins de 25%, et de manière davantage préférée moins de 20% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0055] L'invention concerne également l'utilisation de la composition C pour la fabrication d'un article, d'une pièce, ou d'un revêtement, à une température maximale de fabrication ne dépassant pas 350°C, par moulage, notamment par moulage par injection ou par moulage par compression, par extrusion, notamment extrusion de films ou de feuilles, extrusion calandrage, extrusion de tubes ou tuyaux, extrusion gainage, par fabrication additive par fusion de filament (FFF), filage, rotomoulage, thermoformage. La composition C est notamment adaptée de sorte à être portée à la température maximale de fabrication pendant une durée supérieure à 1 minute, ou supérieure 2, ou supérieure à 3 minutes, ou supérieure à 4 minutes, ou supérieure à 5 minutes, ou supérieure à 10 minutes, ou supérieure à 25 minutes. Ceci est notamment avantageux pour la fabrication de pièce, d'article, ou de revêtement ayant une épaisseur supérieure à 2 mm, ou supérieure à 3 mm, ou supérieure à 4 mm, ou supérieure à 5 mm, ou supérieure à 6 mm. Selon certains modes de réalisation, la composition C ainsi apte à être utilisée est sous forme de granulés.

- [0056] L'article, la pièce, ou le revêtement fabriqué peuvent notamment avoir au moins l'une, et selon certains modes de réalisation toutes, les propriétés avantageuses suivantes :
- [0057] - un module d'élasticité en traction, tel que mesuré la norme ISO 527-2:2019/1A à 20°C, inférieur à 4,0 GPa, préférablement inférieur à 3,5 GPa, préférablement inférieur à 3,2 GPa, et de préférence inférieur à 3,0 GPa,
- [0058] - une déformation nominale à la rupture telle que mesurée selon la norme ISO 527-2:2019/1A à 20°C supérieure à 8%, préférablement supérieure à 10%, notamment supérieur à 15%, ou supérieur à 20%,
- [0059] - une résistance au choc Charpy selon la norme ISO 179-1:2010/1eA supérieure à 5 KJ/m², préférablement supérieure à 6 KJ/m², préférablement encore supérieure à 7 KJ/m², et de manière davantage préférée supérieure à 8 KJ/m²,
- [0060] - une contrainte au seuil d'écoulement, telle que mesuré selon la norme ISO 527-2:2019/1A:2019 à 20°C, inférieure à 95 MPa, et préférablement inférieure à 85 MPa,
- [0061] - une perméation au CO₂ mesurée à 60°C inférieure à 1.1x10⁻⁸ (cm³.cm)/(cm².s.bar).
- [0062] En outre, selon certains modes de réalisation, dans le cas d'un gainage ou d'un tube formant conduite, on peut avantageusement avoir une flexibilité de structure telle que la conduite est capable de subir au moins 1000 cycles, où pour chaque cycle, la couche de la gaine polymère ou du tube de composition C subit un niveau de déformation en flexion variant de -2% jusque +2%, sans rupture de la couche de la gaine polymère ou du tube de composition C.

Description détaillée de l'invention

Figures

- [0063] [Fig.1] représente la perte de masse d'un échantillon de copolymère poly(étherimide-siloxane) (Siltem® STM 1500) obtenue par analyse thermogravimétrique (TGA) après chauffage sous azote à différentes températures pendant 1 heure.
- [0064] [Fig.2] est une photographie de la surface externe (gauche) ou en coupe (droite) de la bande d'épaisseur 7mm de composition 1c fabriquée dans la partie expérimentale.
- [0065] [Fig.3] est une photographie de la surface externe (gauche) ou en coupe (droite) de la bande d'épaisseur 7mm de composition 4 fabriquée dans la partie expérimentale.
- [0066] [Fig.4] est une photographie de la surface externe (gauche) ou en coupe (droite) de la bande d'épaisseur 7mm de composition 5 fabriquée dans la partie expérimentale.

Définitions

- [0067] On entend par le terme « polymère thermoplastique » désigner un polymère qui devient moins visqueux, ou plus liquide, ou liquide lorsqu'on le chauffe suffisamment et qui conserve de manière réversible sa thermoplasticité. On oppose généralement les polymères thermoplastiques aux polymères thermodurcissables qui se transforment de

manière irréversible en un réseau polymère insoluble et non formable à chaud.

- [0068] On entend par le terme « homopolymère » désigner un polymère constitué d'une seule unité de répétition.
- [0069] On entend par le terme « copolymère » désigner un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères chimiquement différents, appelés comonomères. Un copolymère est donc formé d'au moins deux unités de répétition issues de monomères différents. Il peut également être formé de trois ou plus unités de répétition issues de monomères différents.
- [0070] Le copolymère peut être à structure homogène, notamment de type statistique, alterné ou aléatoire, ou à structure hétérogène, notamment de type séquencé ou à blocs.
- [0071] En particulier, on entend par le terme « copolymère séquencé » ou « copolymère à blocs » désigner des copolymères au sens précité, dans lesquels au moins deux blocs d'homopolymères distincts sont liés de manière covalente. La longueur des blocs peut être variable. Les blocs peuvent être composés de 1 à 1000, de préférence de 1 à 500, de préférence encore de 1 à 100, et en particulier de 1 à 50 unités de répétition, respectivement. Le lien entre les deux blocs d'homopolymères peut être : une simple liaison covalente ou, un motif non répétitif intermédiaire appelé bloc de jonction.
- [0072] On entend par « essentiellement constitué d'unité(s) » signifier que l'/les unité(s) représente(nt) une proportion molaire de 95% à 99,9% par rapport au nombre total de moles des unités de répétition dans le polymère.
- [0073] On entend par « constitué d'unité(s) » signifier que l'/les unités(s) représente(nt) une proportion molaire d'au moins 99,9%, notamment 100%, dans le polymère par rapport au nombre de moles total des unités de répétition dans le polymère.
- [0074] On entend par le terme « mélange de polymères non-délaminant » désigner une composition de polymères homogène macroscopiquement. Le terme englobe notamment de telles compositions composées de phases non miscibles entre elles et dispersées à échelle micrométrique ou submicronique. Le qualificatif « non-délaminant » fait en particulier référence à la propriété d'une composition ou d'un article dérivé de la composition, à ne pas présenter de séparation visuellement observable en plusieurs couches, du type desquamation ou effet de peau d'oignon.
- [0075] On entend par « granulé » faire référence à des grains de composition, de forme plus ou moins cylindrique ou sphérique, notamment adaptés aux procédés d'extrusion ou d'injection. Ces grains ont généralement une taille caractéristique comprise entre 0,5 mm et 10 mm, notamment entre 1 mm et 5 mm.
- [0076] On entend par le terme « température de transition vitreuse », noté T_g , désigner la température à laquelle un polymère au moins partiellement amorphe passe d'un état caoutchoutique vers un état vitreux, ou vice versa, telle que mesurée par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme NF ISO 11357-2:2020, en deuxième

chauffe, utilisant des rampes de température en chauffe et en refroidissement à 20°C/min. Dans la présente invention, quand il est fait référence à une température de transition vitreuse, il s'agit plus particulièrement de, sauf indication contraire, la température de transition vitreuse en demi-hauteur de palier telle que définie dans cette norme.

[0077] On entend par le terme « température de fusion », noté T_f , désigner la température à laquelle un polymère semi-cristallin passe à l'état liquide visqueux, telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme NF EN ISO 11357-3:2018, en deuxième chauffe, en utilisant une vitesse de chauffe de 20°C/min. Dans la présente invention, quand il est fait référence à une température de fusion, il s'agit plus particulièrement de, sauf indication contraire (voir notamment la méthode de mesure adaptée ci-dessous pour un polymère pseudo-amorphe), la température de fusion de pic telle que définie dans cette norme.

[0078] On entend par le terme polymère « pseudo-amorphe », désigner un polymère ne présentant pas d'endotherme de fusion telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme NF EN ISO 11357-3:2018, en deuxième chauffe, en utilisant des vitesses de chauffe et de refroidissement de 20°C/min. Le polymère pseudo-amorphe est néanmoins apte à cristalliser une fois porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, notamment à une température dans la gamme $T_g+40^\circ\text{C}$ à $T_g+110^\circ\text{C}$, par exemple à $T_g+75^\circ\text{C}$, pendant une durée suffisante, notamment pendant 10 à 30 minutes, par exemple 20 minutes. C'est ainsi que peut être également mesurée une température de fusion en deuxième chauffe pour les polymères pseudo-amorphes dans la présente invention, en procédant comme suit :

- 1^{ère} chauffe selon une rampe de 20°C/min jusqu'à une température de palier dans la gamme $T_g+40^\circ\text{C}$ à $T_g+110^\circ\text{C}$, par exemple à $T_g+75^\circ\text{C}$, pendant une durée suffisante, notamment pendant 10 à 30 minutes, par exemple 20 minutes, notamment à $T_g+75^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes ;
- Refroidissement selon une rampe de 20°C/min jusqu' à température ambiante ;
- 2^{ème} chauffe selon une rampe à 20°C/min.

[0079] On entend par le terme « module d'élasticité en traction », ou plus simplement « module élastique », signifier la pente de la courbe de contrainte-déformation $\sigma(\epsilon)$ dans l'intervalle entre les deux déformations $\epsilon_1=0,05\%$ et $\epsilon_2=0,25\%$, tel que défini dans la norme ISO 527-1:2019. Le module élastique est ici exprimé en gigapascals (GPa). La pente est préférablement mesurée par une méthode de régression linéaire.

[0080] Bien que le module élastique soit ici déterminé par une sollicitation mécanique en traction, on ne sortirait pas de l'invention si la mesure était faite à partir d'autres types de sollicitation, par exemple en flexion ou en compression.

- [0081] On entend par « déformation nominale » signifier la déformation calculée à partir du déplacement des mors et de la distance de serrage de l'appareil de test, tel que défini dans la norme ISO 527-1:2019.
- [0082] On entend par « déformation nominale à la rupture » signifier la déformation au dernier point enregistré avant la réduction de la contrainte à une valeur inférieure ou égale à 10 % de la résistance lorsque la rupture se produit après le seuil d'écoulement, tel que défini dans la norme ISO 527-1:2019. Elle est exprimée comme un rapport sans dimension ou en pourcentage (%). La mesure effective du module élastique et de la déformation nominale à la rupture correspondant à la moyenne de cinq tests réalisés consécutivement. Ces tests peuvent par exemple être mis en œuvre à l'aide d'un appareil MTS 810®, commercialisé par la société MTS Systems Corporation, équipé d'un extensomètre mécanique.
- [0083] On entend par le terme « résistance au choc Charpy », ou plus simplement « résistance au choc », désigner la résistance au choc de barreaux de dimension 80*10*4 mm³ entaillés type A, telle que mesurée selon la norme ISO 179 :2010. La mesure effective correspond à la moyenne de 10 tests effectués consécutivement. Une entaille (en V avec un rayon de fond d'entaille de 0,25 +/- 0,05 mm) peut être mise en œuvre sur un dispositif spécialement prévu à cet effet (Automatic Notchvis Plus, commercialisé par la société Ceast). Les barreaux sont ensuite laissés au repos pendant 24h. La mesure de résistance au choc peut être réalisée sur une machine d'essai de choc Zwick 5102.
- [0084] Généralement, l'homme du métier utilise le terme « perméation à un gaz » pour une gaine ou une couche, et « perméabilité à un gaz » pour un matériau, mais ces deux expressions correspondent à la même propriété. Dans le cadre de la présente demande, le terme « perméation à un gaz » a été choisie. La perméabilité à un gaz est typiquement mesurée en suivant la méthode de test de perméabilité aux fluides de la norme API17J de 2009.
- [0085] Les formes singulières « un » et « le » appliquées aux constituants de composition, tels le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, ou le copolymère poly(étherimide-siloxane), signifient par défaut « au moins un » et respectivement « ledit au moins un ». Les formes singulières incluent néanmoins, sans qu'il soit besoin de le rappeler à chaque fois, les modes de réalisation où « un » signifie « un seul » et « le » signifie « le seul ».
- [0086] Dans l'ensemble des gammes de valeurs énoncées dans la présente demande, les bornes sont incluses sauf mention contraire.

Polyaryléthercétone

- [0087] Le mélange M non-délaminant de polymères comprend au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à

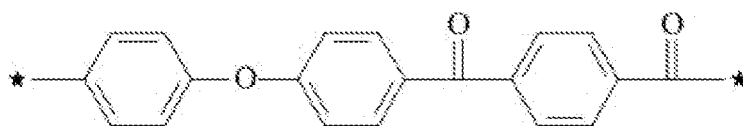
340°C, par rapport au poids total de mélange. La température de fusion d'un polyaryléthercétone semi-cristallin est mesurée selon la norme NF EN ISO 11357-3 :2018 et celle d'un polyaryléthercétone pseudo-amorphe selon une méthode de mesure adaptée, comme précisé plus haut.

- [0088] Le mélange M non-délaminant de polymères peut notamment comprendre au moins 60% en poids, ou au moins 70% en poids, ou au moins 80% en poids, ou au moins 85% en poids dudit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total de mélange M.
- [0089] Optionnellement, le mélange M peut également comprendre de 0% à 40% en poids d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total de mélange M.
- [0090] Le mélange M peut notamment comprendre plus de 5% en poids d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total de mélange M.
- [0091] Le mélange M peut notamment comprendre moins de 30 % en poids, ou moins de 25% en poids, ou moins de 20% en poids, ou moins de 15% en poids, ou moins de 10% en poids, d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total de mélange M.
- [0092] Selon certains modes de réalisation, le mélange M ne comprend pas d'autre polyaryléthercétone que ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0093] Un polyaryléthercétone (PAEK) comporte les motifs de formules suivantes :
- [0094] $(-Ar-X-)$ et $(-Ar_1-Y-)$,
- [0095] dans lesquelles :
- [0096] - Ar et Ar₁ désignent chacun un radical aromatique divalent ;
- [0097] - Ar et Ar₁ peuvent être choisis, de préférence, parmi le 1,3-phénylène, 1,4-phénylène, le 1,1'-biphénylène divalent en positions 3,3', le 1,1'-biphényle divalent en positions 3,4', le 1,4-naphthylène, le 1,5-naphthylène et le 2,6-naphthylène ;
- [0098] - X désigne un groupe électroattracteur ; il peut être choisi, de préférence, parmi le groupe carbonyle et le groupe sulfonyle,
- [0099] - Y désigne un groupe choisi parmi un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe alkylène, tel que $-(CH)_2-$ et l'isopropylidène.
- [0100] Dans ces motifs X et Y, au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement, au moins 80% des groupes X sont un groupe carbonyle, et au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement au moins 80% des groupes Y re-

présentent un atome d'oxygène.

- [0101] Selon un mode de réalisation préféré, 100% des groupes X désignent un groupe carbonyle et 100% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.
- [0102] Avantagement, le(s) PAEK(s) peut/peuvent être choisi(s) parmi :
- [0103] - un poly-éther-cétone-cétone, également nommé PEKK ; un PEKK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
- [0104] - un poly-éther-éther-cétone, également nommé PEEK ; un PEEK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
- [0105] - un poly-éther-cétone, également nommé PEK ; un PEK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
- [0106] - un poly-éther-éther-cétone-cétone, également nommé PEEKK ; un PEEKK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
- [0107] - un poly-éther-éther-éther-cétone, également nommé PEEEEK ; un PEEEEK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
- [0108] - un poly-éther-diphényle-éther-cétone également nommé PEDEK ; un PEDEK comprend un/des motif(s) de formule : un PEDEK comprend un/des motif(s) de formule $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
- [0109] - leurs mélanges ; et,
- [0110] - des copolymères comprenant au moins deux des motifs précités,
- [0111] dans lesquelles : Ph représente un groupement phénylène et $-\text{C}(\text{O})-$ un groupement carbonyle, chacun des phénylènes pouvant indépendamment être de type ortho (1-2), méta (1-3) ou para (1-4), préférentiellement étant de type méta ou para.
- [0112] En outre, des défauts, des groupes terminaux et/ou des monomères peuvent être incorporés en très faible quantité dans les polymères tels que décrits dans la liste ci-dessus, sans pour autant avoir une incidence sur leur performance.
- [0113] Selon certains modes de réalisation, le PAEK est un poly-éther-cétone-cétone (PEKK) essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif de répétition téréphtalique et, le cas échéant, un motif de répétition isophtalique, le motif de répétition téréphtalique (« motif T ») ayant pour formule :

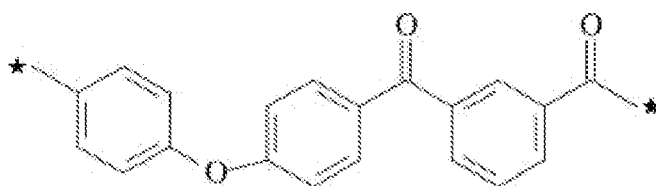
[0114] [Chem.10]



(I)

[0115] le motif isophtalique (« motif I ») ayant pour formule :

[0116] [Chem.11]

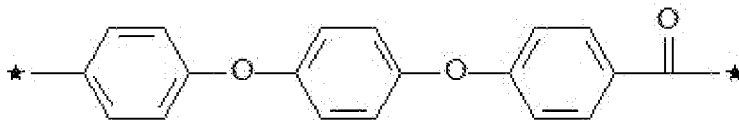


(II)

- [0117] La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut varier de 0% à 100%.
- [0118] Le choix de la proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I est l'un des facteurs qui permet d'ajuster la température de fusion ainsi que les propriétés de vitesse de cristallisation des poly-éther-cétone-cétone. Une proportion molaire donnée de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut être obtenue en ajustant les concentrations respectives des réactifs lors de la polymérisation, de manière connue en soi.
- [0119] Préférentiellement, le poly-éther-cétone-cétone a une structure homogène, et peut notamment être de type statistique.
- [0120] Les poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I inférieure ou égale à 74% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0121] Préférentiellement, un poly-éther-cétone-cétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est choisi parmi les poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I de 0% à 5% ou de 45% à 73%. La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être de 0% à 5 %, ou de 45% à 50%, ou de 50% à 55%, ou de 55% à 58%, ou de 58% à 62%, ou de 62% à 68%, ou de 68% à 72%.
- [0122] De manière davantage préférée, un poly-éther-cétone-cétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est choisi parmi les poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I de 58% à 72%.
- [0123] La proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être d'environ 60% ou d'environ 70%. Un poly-éther-cétone-cétone ayant un ratio T:I d'environ 60% est un polymère pseudo-amorphe au sens de la présente invention. Un poly-éther-cétone-cétone ayant un ratio d'environ 70 % est un polymère semi-cristallin.
- [0124] De tels poly-éther-cétone-cétone sont disponibles dans le commerce sous le nom de Kepstan® chez la société Arkema.
- [0125] Selon certains modes de réalisation, le PAEK peut être un copolymère de PEEK-PEDEK essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour

formule :

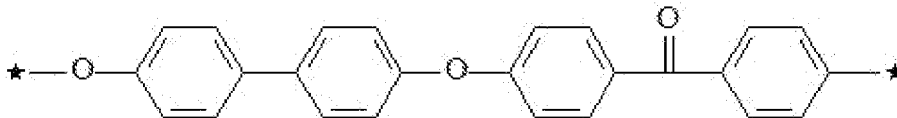
[0126] [Chem.12]



(III)

[0127] et une unité de répétition ayant pour formule :

[0128] [Chem.13]

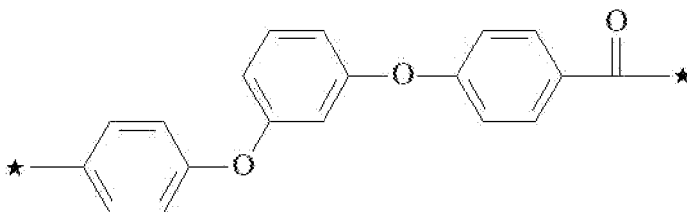


(IV)

[0129] Les copolymères constitués d'unités de répétition de formule (III) et (IV) ayant une proportion molaire de motifs (III) par rapport à la somme des motifs (III) et (IV) allant de 5% à 45% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0130] Selon certains modes de réalisation, le PAEK peut être un copolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule (III) et une unité de répétition ayant pour formule :

[0131] [Chem.14]



(V)

[0132] Les copolymères constitués d'unités de répétition de formule (III) et (V) ayant une proportion molaire de motifs (III) par rapport à la somme des motifs (III) et (V) allant de 5% à 100% ont une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0133] Selon certains modes de réalisation, le PAEK peut être un copolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule (III) et une unité de répétition ayant pour formule :

[0140] Selon d'autres modes de réalisation, le polymère P2 peut représenter au moins 50% en poids des polyaryléthercétones ayant une température de fusion inférieure ou égale

à 340°C.

- [0141] Selon certains modes de réalisation, P2 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, P1 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 63% à 73%.
- [0142] Selon certains modes de réalisation, P2 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 58% à 67%, et P1 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 63% à 73%. Avantagusement, P2 représente au moins 50% en poids des polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [0143] Dans les modes de réalisation où le mélange M comprend en outre un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C, ce dernier peut être un homopolymère de PEEK constitué de l'unité de répétition (III) ; un copolymère de PEEK-PEDEK, essentiellement constitué, ou constitué, des unités de répétition de formule (III) et de formule (IV), la proportion molaire de motifs de formule (III) par rapport au nombre total de moles de motifs (III) et (IV) étant strictement supérieure à 45%, notamment supérieure ou égale à 50%; ou encore un PEKK, essentiellement constitué, ou constitué, des unités de répétition téréphtalique (T) et isophtalique (I), la proportion molaire en unité de répétition téréphtalique par rapport au nombre total de moles d'unités de répétition téréphtalique et isophtalique étant strictement supérieure à 74%, notamment supérieure ou égale à 75%, ou supérieure ou égale à 76%, ou supérieure ou égale à 77%, ou supérieure ou égale à 78%.
- [0144] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend deux polyaryléthercétone P3 et P4, P3 étant un polyaryléthercétone semi-cristallin ou pseudo-amorphe ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, préférentiellement inférieure ou égale à 320°C, et P4 étant un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C. Le polymère P4 peut notamment représenter 25% en poids ou moins, 20% en poids ou moins, 15% en poids ou moins, ou encore 10% en poids ou moins en poids par rapport au poids total de mélange M. Selon des modes de réalisation particuliers, le polymère P3 peut être un poly-

éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-éther-cétone étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et, le polymère P4 peut être un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 78% à 85%.

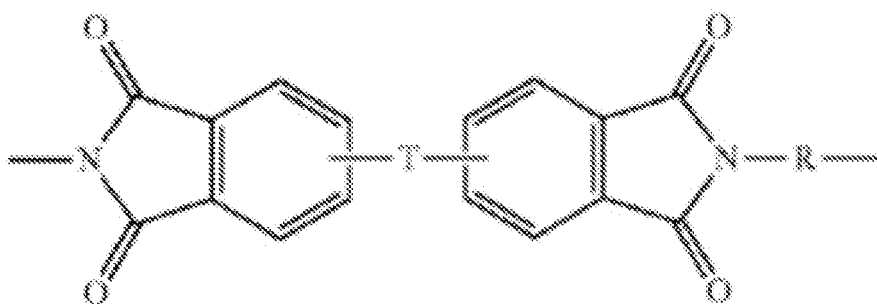
- [0145] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend un poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I de 78% à 85%. La proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être d'environ 80%. Un tel poly-éther-cétone-cétone est disponible dans le commerce sous le nom de Kepstan® chez la société Arkema.
- [0146] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et,
- [0147] un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 78% à 85%.
- [0148] Avantageusement, le mélange M comprend 25% en poids ou moins, 20% en poids ou moins, 15% en poids ou moins, ou encore 10% en poids ou moins dudit poly-éther-cétone-cétone ayant un ratio molaire $T/(T+I)$ de 78% à 85%, par rapport au poids total de mélange M.

Copolymère poly(étherimide-siloxane)

- [0149] Le copolymère poly(étherimide-siloxane) permet notamment d'améliorer la ténacité, la flexibilité, l'allongement à la rupture et la résistance à la propagation de fissures de la composition C.
- [0150] Le mélange M de polymères comprend de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0151] Préférentiellement, le mélange M comprend moins de 30%, et encore préférentiellement moins de 25% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0152] Selon certains modes de réalisation, le mélange M peut comprendre moins de 20% en poids, ou moins de 17,5% en poids, ou moins de 15% en poids du copolymère

poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.

- [0153] Préférentiellement, le mélange M comprend plus de 7,5% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange. Le mélange M peut notamment comprendre plus de 8,0 % en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0154] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 5% à 8% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0155] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 8% à 15% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0156] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 15% à 25% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0157] Les copolymères poly(étherimide-siloxane) comprennent des motifs polyétherimide et des motifs polysiloxane, par exemple 5 à 1 000, ou 10 à 500 motifs étherimide et motifs siloxane.
- [0158] Les motifs polyétherimide comprennent des motifs structuraux de formule (VII) :
- [0159] [Chem.16]



(VII)

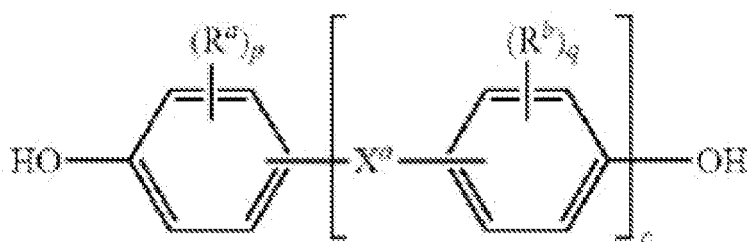
- [0160] dans laquelle chaque R est identique ou différent et représente un groupe organique divalent substitué ou non substitué, tel qu'un groupe hydrocarboné aromatique en C6-20 ou un dérivé halogéné de celui-ci, un groupe alkylène en C2-20 à chaîne droite ou ramifiée ou un dérivé halogéné de celui-ci, un groupe cycloalkylène en C3-8 ou un dérivé halogéné de celui-ci, en particulier un groupe divalent de formule (VIII) :

[0162] dans laquelle Q¹ représente —O—, —S—, —C(O)—, —SO₂—, —SO—, —C_yH_{2y}

—, où y représente un entier de 1 à 5 ou un dérivé halogéné de celui-ci (qui englobe les groupes perfluoro-alkylène) ou $-(C_6H_{10})_z-$, où z représente un entier de 1 à 4. Dans un mode de réalisation, R est un m-phénylène, un p-phénylène ou une diaryl sulfone.

- [0163] En outre, dans la formule (VI), T représente $-O-$ ou un groupe de formule $-O-Z-O-$, où les liaisons divalentes du groupe $-O-$ ou du groupe $-O-Z-O-$ se trouvent sur les positions 3,3', 3,4', 4,3' ou 4,4'. Le groupe Z de $-O-Z-O-$ peut être un groupe organique divalent substitué ou non substitué et peut être un fragment monocyclique ou polycyclique aromatique en C6-24 éventuellement substitué par 1 à 6 groupes alkyle en C1-8, 1 à 8 atomes d'halogène ou une combinaison de ceux-ci, à la condition de ne pas dépasser la valence de Z. Des exemples de groupes Z comprennent les groupes qui dérivent d'un composé dihydroxy de formule (IX) :

- [0164] [Chem.18]

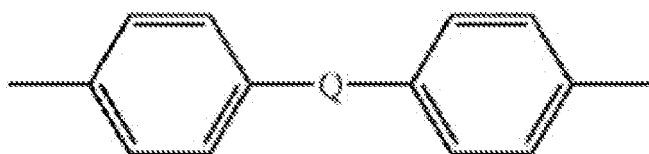


(IX)

- [0165] dans laquelle R^a et R^b peuvent être identiques ou différents et représentent par exemple un atome d'halogène ou un groupe alkyle monovalent en C1-6 ; p et q représentent chacun indépendamment des entiers de 0 à 4 ; c représente 0 à 4 ; et X^a représente un groupe pontant reliant les groupes aromatiques à substitution hydroxy, le groupe pontant et le substituant hydroxy de chaque groupe arylène en C6 étant disposés en position ortho, méta ou para (plus précisément para) l'un par rapport à l'autre sur le groupe arylène en C6. Le groupe pontant X^a peut représenter une liaison simple, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$ ou un groupe pontant organique en C1-18. Le groupe pontant organique en C1-18 peut être cyclique ou acyclique, aromatique ou non aromatique, et peut comprendre en outre des hétéroatomes tels que des halogènes, de l'oxygène, de l'azote, du soufre, du silicium ou du phosphore. Le groupe organique en C1-18 peut être disposé de sorte que les groupes arylène en C6 qui y sont reliés soient chacun reliés à un carbone d'alkylidène commun ou à des carbones différents du groupe pontant organique en C1-18.

- [0166] Un exemple particulier d'un groupe Z est un groupe divalent de formule (X) :

[0167] [Chem.19]



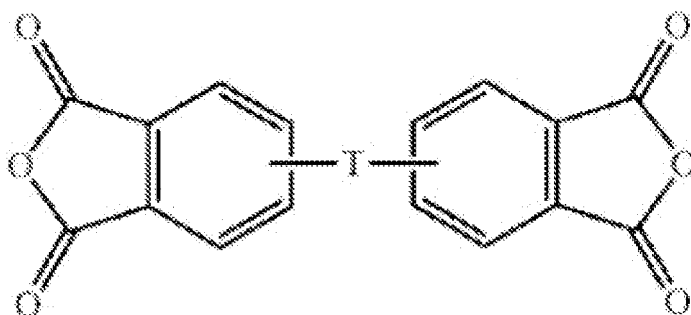
(X)

[0168] dans laquelle Q représente —O— , —S— , —C(O)— , $\text{—SO}_2\text{—}$, —SO— ou $\text{—C}_y\text{H}_{2y}\text{—}$, où y représente un entier de 1 à 5 ou un dérivé halogéné de celui-ci (y compris un groupe perfluoroalkylène). Dans un mode de réalisation particulier, Z représente un dérivé du bisphénol A, tel que Q, dans la formule (X), est un 2,2-isopropylidène.

[0169] Dans un mode de réalisation dans la formule (VII), R représente un m-phénylène ou un p-phénylène et T représente —O—Z—O— , où Z représente un groupe divalent de formule (X). En alternance, R représente un m-phénylène ou un p-phénylène et T représente —O—Z—O— , où Z représente un groupe divalent de formule (X) et Q représente un 2,2-isopropylidène.

[0170] Les blocs polyétherimide peuvent être préparés par l'un quelconque des procédés bien connus de l'homme du métier, y compris la réaction d'un bis(éther anhydride) aromatique de formule (XI) :

[0171] [Chem.20]



(XI)

[0172] avec une diamine organique de formule (XII) :

[0173] $\text{H}_2\text{N—R—NH}_2$ (XII)

[0174] dans lesquelles T et R sont définis comme décrit ci-dessus. Les copolymères des polyétherimides peuvent être fabriqués par utilisation d'une combinaison d'un bis(éther anhydride) aromatique de formule (XI) et d'un bis(anhydride) différent, par exemple un bis(anhydride), où T ne contient pas de fonctionnalité éther, et par exemple T représente une sulfone.

[0175] Des exemples illustratifs de bis(anhydrides) comprennent le dianhydride du

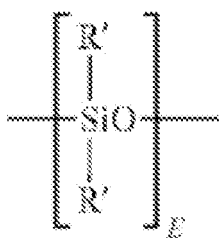
3,3-bis[4-(3,4-dicarboxyphénoxy)phényl]propane ; le dianhydride du 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényle éther ; le dianhydride du sulfure de 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényle ; le dianhydride de la 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)benzophénone ; le dianhydride de la 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphénoxy)diphénylsulfone ; le dianhydride du 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxyphénoxy)phényl]propane ; le dianhydride du 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)diphényléther ; le dianhydride du sulfure de 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)diphényle ; le dianhydride de la 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)benzophénone ; le dianhydride de la 4,4'-bis(2,3-dicarboxyphénoxy)diphénylsulfone ; le dianhydride du 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényle-2,2-propane ; le dianhydride du 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényléther ; le dianhydride du sulfure de 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphényle ; le dianhydride de la 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)benzophénone ; et le dianhydride de la 4-(2,3-dicarboxyphénoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphénoxy)diphénylsulfone, ainsi que différentes combinaisons de ceux-ci.

- [0176] Des exemples de diamines organiques comprennent l'éthylènediamine, la propylènediamine, la triméthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthyltétramine, l'hexaméthylènediamine, l'heptaméthylènediamine, l'octaméthylènediamine, la nonaméthylènediamine, la décaméthylènediamine, la 1,12-dodécanediamine, la 1,18-octadécanediamine, la 3-méthylheptaméthylènediamine, la 4,4-diméthylheptaméthylènediamine, la 4-méthylnonaméthylènediamine, la 5-méthylnonaméthylènediamine, la 2,5-diméthylhexaméthylènediamine, la 2,5-diméthylheptaméthylènediamine, la 2,2-diméthylpropylènediamine, la N-méthyl-bis(3-aminopropyl)amine, la 3-méthoxyhexaméthylènediamine, le 1,2-bis(3-aminopropoxy)éthane, le sulfure de bis(3-aminopropyle), la 1,4-cyclohexanediamine, le bis-(4-aminocyclohexyl)méthane, la m-phénylènediamine, la p-phénylènediamine, le 2,4-diaminotoluène, le 2,6-diaminotoluène, la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine, la 2-méthyl-4,6-diéthyl-1,3-phénylène-diamine, la 5-méthyl-4,6-diéthyl-1,3-phénylène-diamine, la benzidine, la 3,3'-diméthylbenzidine, la 3,3'-diméthoxybenzidine, le 1,5-diaminonaphtalène, le bis-(4-aminophényl)méthane, le bis(2-chloro-4-amino-3,5-diéthylphényl)méthane, le bis(4-aminophényl)propane, le 2,4-bis(p-amino-t-butyl)toluène, le bis(p-amino-t-butylphényl)éther, le bis(p-méthyl-o-aminophényl)benzène, le bis(p-méthyl-o-aminopentyl)benzène, le 1,3-diamino-4-isopropylbenzène, le sulfure de bis(4-aminophényle), la bis-(4-aminophényl)sulfone, et le bis(4-aminophényl)éther.

Des combinaisons de ces composés peuvent aussi être utilisées. Dans certains modes de réalisation, la diamine organique est la m-phénylènediamine, la p-phénylènediamine, la sulfonyldianiline ou une combinaison comprenant un ou plusieurs de celles-ci.

[0177] Les blocs siloxane contiennent des motifs de formule (XIII) :

[0178] [Chem.21]

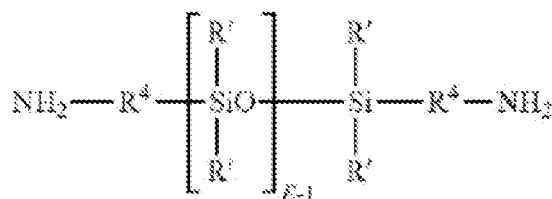


(XIII)

[0179] dans laquelle chaque R' représente indépendamment un groupe hydrocarbyle monovalent en C1-13 et E est un entier de 1 à 100, notamment de 2 à 50. Par exemple, chaque R' peut représenter indépendamment un groupe alkyle en C1-13, un groupe alcoxy en C1-13, un groupe alcényle en C2-13, un groupe alcényloxy en C2-13, un groupe cycloalkyle en C3-6, un groupe cycloalcoxy en C3-6, un groupe aryle en C6-14, un groupe aryloxy en C6-10, un groupe arylalkyle en C7-13, un groupe arylalcoxy en C7-13, un groupe alkylaryle en C7-13 ou un groupe alkylaryloxy en C7-13. Les groupes ci-dessus peuvent être en totalité ou en partie halogénés par un fluor, un chlore, un brome ou un iode, ou une combinaison comprenant au moins l'un de ceux-ci. Dans un mode de réalisation, aucun brome ni aucun chlore n'est présent et, dans d'autres modes de réalisation, aucun halogène n'est présent. Des combinaisons des groupes R' ci-dessus peuvent être utilisées dans le même copolymère. Dans un mode de réalisation, les blocs polysiloxane comprennent des groupes R' qui ont une teneur minimale en radicaux hydrocarbonés. Dans un mode de réalisation particulier, un groupe R' ayant une teneur minimale en composés hydrocarbonés est un groupe méthyle.

[0180] Les poly(étherimide-siloxanes) peuvent être formés par polymérisation d'un bis-anhydride aromatique (XI) et d'un composant diamine comprenant une diamine organique (XII) comme décrit ci-dessus ou un mélange de diamines, et une polysiloxanedi-amine de formule (XIV) :

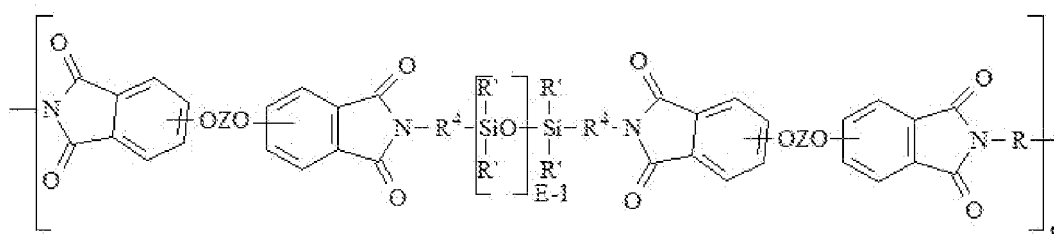
[0181] [Chem.22]



(XIV)

- [0182] dans laquelle R' et E sont tels que décrits dans la formule (XIII), et chaque R⁴ représente indépendamment un fragment hydrocarboné en C2-C20, en particulier un arylène en C2-C20, un alkylène ou un groupe arylènealkylène. Selon certains modes de réalisation, R⁴ représente un groupe alkylène en C2-C20, plus précisément un groupe alkylène en C2-C10 tel que le propylène, et E a une valeur moyenne de 5 à 100, de 5 à 75, de 5 à 60, de 5 à 15 ou de 15 à 40. Des modes opératoires permettant de préparer les polysiloxane diamines de formule (XIV) sont bien connus dans la technique.
- [0183] Dans certains copolymères poly(étherimide-siloxane), le composant diamine utilisé pour la préparation des copolymères peut contenir 10 à 90 pour cent en moles (%-mol) ou 20 à 50 %-mol ou 25 à 40 %-mol d'une polysiloxane diamine (XIV) et 10 à 90 %-mol ou 50 à 80 %-mol ou 60 à 75 %-mol de la diamine (XII), par exemple comme décrit dans le brevet U.S. N° 4 404 350. Les composants diamine peuvent être physiquement mélangés avant la réaction avec un ou plusieurs bisanhydride(s), en formant ainsi un copolymère sensiblement statistique. De manière alternative, des copolymères à blocs ou alternés peuvent être formés par réaction sélective de (XII) et (XIV) avec des bis(éther anhydrides) aromatiques (XI), pour réaliser des blocs de polyimide qui sont ensuite mis à réagir ensemble. Ainsi, le copolymère poly(étherimide-siloxane) peut être un copolymère à blocs, statistique ou greffé. Les copolymères poly(étherimide-siloxane) à blocs comprennent des blocs étherimide et des blocs siloxane dans leur squelette polymère. Les blocs étherimide et les blocs siloxane peuvent être présents selon un ordre statistique, sous forme de blocs (à savoir, AABB), alternés (à savoir, ABAB), ou selon une combinaison de ceux-ci. Les copolymères poly(étherimide-siloxane) greffés sont des copolymères non linéaires comprenant les blocs siloxane reliés à un squelette polymère linéaire ou ramifié comprenant des blocs étherimide.
- [0184] Des exemples de poly(étherimide-siloxanes) particuliers sont décrits dans les brevets U.S. N° 4 404 350, 4 808 686 et 4 690 997.
- [0185] Selon des modes de réalisation préférés, le poly(étherimide-siloxane) est essentiellement constitué, ou est constitué de motifs de formule (XV) :

[0186] [Chem.23]



(XV)

[0187] dans laquelle R' et E du siloxane sont comme dans la formule (XIII), le R et le Z de l'imide sont comme dans la formule (VII), R⁴ est le même que R⁴ comme dans la formule (XIV), et n est un entier de 5 à 100. Dans un mode de réalisation particulier, R représente un phénylène, Z représente un résidu du bisphénol A, R⁴ représente le n-propylène, E représente un entier de 2 à 50, ou 5 à 20, ou 6 à 15, n représente 5 à 100 et chaque R' du siloxane est un méthyle.

[0188] La quantité relative des motifs polysiloxane et des motifs étherimide dans le poly(étherimide-siloxane) dépend des propriétés souhaitées et elles sont choisies par utilisation des directives données dans la présente invention. En particulier, le copolymère poly(étherimide-siloxane) est choisi de façon à avoir une certaine valeur moyenne de E et est choisi et est utilisé en une quantité suffisante pour assurer le pourcentage pondéral souhaité (%-p) de motifs siloxane dans la composition thermostable. Dans certains modes de réalisation, le bloc polysiloxane du copolymère a une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de 300 à 3 000 grammes/mole (Daltons).

[0189] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent plus de 30% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

[0190] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent plus de 35% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

[0191] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent moins de 50% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

[0192] Selon certains modes de réalisation, les groupements siloxane du copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent moins de 45% en poids, par rapport au poids total du copolymère poly(étherimide-siloxane).

[0193] Des copolymères poly(étherimide-siloxane) sont disponibles dans le commerce sous le nom de SILTEM® chez la société Sabc.

Autre polymère thermoplastique

- [0194] Selon certains modes de réalisation, le mélange M peut comprendre de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique que le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et le copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total de mélange M.
- [0195] Selon certains modes de réalisation, le mélange M ne comprend pas d'autre polymère thermoplastique que le polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et le copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [0196] Comme autre polymère thermoplastique on peut notamment avoir un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C, un polysiloxane, un polymère fluoré, un polyétherimide (PEI), un polyphénylène sulfone (PPSU), un polysulfone (PSU), un polycarbonate (PC), un polyphénylène éther (PPE), un poly(sulfure de phénylène) (PPS), un poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), un polyamide (PA), un polybenzimidazole (PBI), un poly (amide-imide) (PAI), un poly(éther sulfone) (PES), un poly(aryl sulfone), un poly(éther imide sulfone), un polyphénylène, un polybenzoxazole, un polybenzothiazole, ou leur mélange.
- [0197] Selon certains modes de réalisation, l'autre polymère thermoplastique peut notamment être un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C, tel que décrit plus haut.
- [0198] Selon certains modes de réalisation, l'autre polymère thermoplastique peut notamment être un polysiloxane. Selon ces modes de réalisation, le mélange M comprend alors plus de 7,5% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total de mélange M.
- [0199] Le polysiloxane peut être mono- ou di-substitué par des groupes alkyle en C1 à C12, de préférence en C1 à C6, et tout particulièrement en C1 à C4, et/ou des groupes phényle. De préférence, les groupes alkyle sont des groupes méthyle. Les groupes alkyle ou phényle du polysiloxane peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes fonctionnels tels que époxy, alkoxy, notamment méthoxy, amine, cétone, thioéther, halogène, nitrile, nitro, sulfone, phosphoryle, imino ou thioester. Ces groupes fonctionnels peuvent également être situés en fin de chaîne du polysiloxane. De tels polysiloxanes fonctionnalisés peuvent être utilisés en vue de leur réaction pendant le mélange (siloxanes réactifs).
- [0200] De préférence néanmoins, le polysiloxane ne comporte pas de groupes fonctionnels. Par ailleurs, les groupes alkyle ou phényle du polysiloxane peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes carbocyclique, aryle, hétéroaryle, alkyle, alkényle, bicyclique ou tricyclique.
- [0201] De préférence, le polysiloxane présent dans le mélange M comme autre polymère thermoplastique est un poly(diméthylsiloxane) (PDMS).

- [0202] Afin de faciliter la manutention, le polysiloxane peut être combiné à un support solide tel qu'une silice, notamment de la silice pyrogénée.
- [0203] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend de 0,1% à 3%, et préférentiellement de 0,5% à 2% en poids de polysiloxane comme autre polymère thermoplastique par rapport au poids total de mélange M.
- [0204] Selon certains modes de réalisation, le mélange M comprend moins de 1% en poids de polysiloxane par rapport au poids total en mélange M.
- [0205] Selon certains modes de réalisation, le mélange M ne comprend pas de polysiloxane. En particulier, dans les modes de réalisation où le mélange M comprend de 5% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), alors le mélange M ne comprend pas de polysiloxane.

Additifs

- [0206] La composition C peut comprendre de 0% à 40% en poids d'un ou plusieurs additifs, non-polymères, par rapport au poids total de composition.
- [0207] Avantagusement, la composition C comprend de 0% à 30%, ou de 0% à 25%, ou de 1% à 20%, ou encore de 2% à 10% en poids d'additifs, par rapport au poids total de composition.
- [0208] Parmi les additifs, on peut citer une ou plusieurs charges. Parmi les charges envisageables, on peut mentionner notamment la silice et l'alumine, les charges nucléantes telles que des charges minérales, notamment le talc, des charges carbonées, notamment les nanotubes de carbone ou les noirs de carbone, des charges céramiques, notamment le nitrure de bore (NB), ou des oxydes métalliques, notamment ZnO ou MgO, et les charges renforçantes, telles que des fibres de verre ou des fibres de carbone.
- [0209] Selon des modes de réalisation particulier, la composition C peut comprendre de 0,1% à 5%, notamment de 0,25% à 2,5%, en poids d'une charge nucléante par rapport au poids total de composition. Ceci permet de modifier le comportement à la cristallisation du ou des polyaryléthercétone, et permet notamment d'augmenter la cristallinité finale dans des procédés usuels de mise en forme de polyaryléthercétone plus lents à cristalliser sans modifier sensiblement les conditions de mise en œuvre. Ces polyaryléthercétone plus lents à cristalliser peuvent notamment atteindre une cristallinité suffisante sans par exemple devoir envisager d'étape supplémentaire de recuit.
- [0210] Selon certains modes de réalisation, le polyaryléthercétone de la composition C peut être un poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I inférieure ou égale à 74%, et préférentiellement de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et la charge nucléante peut être une charge carbonée. Le polyaryléthercétone de la composition C peut par exemple être un poly-éther-cétone-cétone ayant une proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I allant de 55% à 65%, notamment d'environ 60%, et la charge

carbonée être des nanotubes de carbone.

- [0211] Parmi les additifs, on peut également citer les plastifiants. Un plastifiant, peut permettre d'abaisser la température de transition vitreuse de la composition C. Le(s) plastifiant(s) peut/peuvent par exemple être choisi(s) parmi les composés définis dans l'ouvrage Handbook of Plasticizers édité par Georges Wypych. La composition C peut comporter notamment 0% à 20% en poids de plastifiant(s), par rapport au poids total de composition C.
- [0212] Par ailleurs, la composition C peut comporter éventuellement des quantités mineures, notamment moins de 1% en poids par rapport au poids total de composition, d'additifs fonctionnels. On peut mentionner comme tels par exemples les agents antistatiques, les agents antioxydants, les stabilisants à l'état fondu, les agents conducteurs, les agents ignifugeants, les colorants ainsi que les agents réactifs tels que les carbonates alcalins.

Compositions C

- [0213] La composition C constituant les granulés comprend un mélange M non-délaminant de polymères, ledit mélange M comprenant :
- [0214] - au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange ; et,
- [0215] - de 5% à 40% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange, étant entendu que si le mélange M comprend de 5% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), alors le mélange M ne comprend pas de polysiloxane.
- [0216] Selon certains modes de réalisation, le mélange M est constitué :
- [0217] dudit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, dudit copolymère poly(étherimide-siloxane), et
- [0218] de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique que ledit polyaryléthercétone et ledit copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [0219] Selon certains modes de réalisation, le mélange M est constitué dudit au moins un polyaryléthercétone et dudit copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [0220] Le mélange M peut constituer au moins 60% en poids, ou au moins 70% en poids, ou au moins 75% en poids, ou au moins 80% en poids, ou au moins 85% en poids, ou au moins 90% en poids, par rapport au poids total de composition.
- [0221] Selon certains modes de réalisation, la composition C comprend au moins 60% en poids, et de préférence au moins 70% en poids, de mélange M et de 0% à 40% en poids, et de préférence de 0% à 30% en poids, d'un ou plusieurs additifs, par rapport au poids total de composition. La composition C peut notamment être constituée d'au moins 70% en poids de mélange M et de 0% à 30% d'un ou de plusieurs additifs.

- [0222] Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M et de 0% à 30% en poids d'additifs, par rapport au poids total de composition C
- [0223] Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M et de 0% à 30% en poids d'additifs, par rapport au poids total de composition C.
- [0224] Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M et de 0% à 30% en poids d'additifs, dont 0% à 20% en poids de plastifiant(s), 0% à 5% en poids de charge(s) nucléante(s) et moins de 1% en poids d'additifs fonctionnels, par rapport au poids total de composition C.
- [0225] Selon certains modes de réalisation, la composition C est constituée du mélange M, de 0,1% à 5% en poids de charge(s) nucléante(s) et moins de 1% en poids d'additifs fonctionnels, par rapport au poids total de composition C.

Mise en œuvre de granulés

- [0226] Le procédé de préparation de la composition C sous forme de granules peut être réalisé dans un appareil de mélange à l'état fondu. Tout appareil de mélange à l'état fondu connu de l'homme du métier pour préparer des compositions polymères par mélange à l'état fondu peut être utilisé.
- [0227] Des appareils de mélange à l'état fondu appropriés sont, par exemple, des malaxeurs, des mélangeurs Banbury, des extrudeuses monovis et des extrudeuses baxis.
- [0228] De préférence, on utilise une extrudeuse équipée de moyens pour doser tous les composants souhaités dans l'extrudeuse, en trémie principale de l'extrudeuse et/ou par alimentation latérale.
- [0229] Pour la fabrication des granules, le temps de séjour en fondu dans l'appareil de mélange à l'état fondu est généralement très court, notamment inférieur à 1 minute.
- [0230] Selon certains modes de réalisation, la température maximum utilisée pour procéder au mélange à l'état fondu est supérieure à 350°C. Ceci peut notamment être nécessaire quand le mélange M de polymères comporte un polyaryléthercétone semi-cristallin ayant une température de fusion strictement supérieure à 340°C. Ces modes de réalisation ne sont cependant pas préférés. Dans ces cas, le temps de séjour à l'état fondu pour la mise en œuvre des granules doit rester faible, notamment inférieur ou très inférieur à 1 minute.
- [0231] Selon certains modes de réalisation, la température maximum utilisée pour procéder au mélange à l'état fondu reste inférieure ou égale à 350°C, ou inférieure ou égale à 340°C, ou inférieure ou égale à 335°C. Ceci est notamment possible quand ledit polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C du mélange M de polymères est le polymère du mélange ayant la plus haute température de fusion parmi les polymères du mélange.
- [0232] Les différents composants de la composition peuvent être alimentés simultanément sous forme d'un mélange de poudres ou de granules ou d'un mélange de poudre et de

granulés, également appelé *dry-blend*. Ils peuvent également être alimentés séparément.

[0233] L'ordre de combinaison des composants pendant le mélange à l'état fondu n'est pas particulièrement limité.

[0234] La composition selon l'invention se présente généralement sous l'aspect d'une composition hétérophasique, mais non délaminante. En effet, le plus souvent, le copolymère poly(étherimide-siloxane) est peu miscible dans le poly(aryléthercétone). On observe alors en microscopie électronique une phase dispersée sous forme de nodules dans une phase continue. De préférence, les nodules ont un diamètre moyen inférieur à 20 μm , avantageusement inférieur à 10 μm et tout particulièrement inférieur à 5 μm .

[0235] De préférence, le poly(aryléthercétone) forme la phase continue (aussi appelée matrice) de la composition et le copolymère poly(étherimide-siloxane) forme la phase dispersée.

Utilisations selon l'invention

[0236] La composition C selon l'invention peut être utilisée pour la fabrication de pièces, articles ou revêtements, par l'un des procédés conventionnels de mise en forme, à une température maximale de fabrication ne dépassant pas 350°C.

[0237] Selon certains modes de réalisation, la température maximale au cours du procédé de fabrication ne dépasse pas 345°C, ou ne dépasse pas 340°C, ou ne dépasse pas 335°C.

[0238] De manière générale, la température maximale au cours du procédé de fabrication est fixée à 5°C à 40°C au-dessus de la température de fusion du polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0239] Selon certains modes de réalisation, la température maximale au cours du procédé de fabrication est fixée à : de 10°C à 30°C ou de 15°C à 25°C au-dessus de la température de fusion du polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.

[0240] Une température maximale suffisamment basse permet de mettre en œuvre la fabrication de pièces, articles, ou revêtements, même pour de longs temps de séjour à la température maximale de fabrication ou une température avoisinante. Ce temps de séjour peut notamment être d'une durée supérieure à 1 minute, ou supérieure 2 minutes, ou supérieure à 3 minutes, ou supérieure à 4 minutes, ou supérieure à 5 minutes, ou supérieure à 10 minutes, ou supérieure à 20 minutes.

[0241] Ainsi, la composition C peut être mise en forme par exemple par moulage, notamment par moulage par injection ou par moulage par compression, par extrusion, notamment extrusion de films ou de feuilles, extrusion calandrage, extrusion de tubes ou tuyaux, extrusion gainage, par fabrication additive par fusion de filament (FFF), filage, rotomoulage, thermoformage.

[0242] Selon certains modes de réalisation, des pièces, articles, ou revêtements épais

peuvent être fabriqués. Ils ont généralement une épaisseur en composition C supérieure à 2 mm, ou supérieure à 3 mm, ou supérieure à 4 mm, ou supérieure à 5 mm, ou supérieure à 6 mm. La mise en œuvre de la fabrication de tels éléments implique généralement un temps moyen de séjour à la température maximale de fabrication ou à une température avoisinante, supérieur à 1 minute, ou supérieur à 2 minutes, ou supérieur à 3 minutes, ou supérieur à 4 minutes, ou supérieur à 5 minutes, ou supérieur à 10 minutes, ou supérieur à 20 minutes.

[0243] Comme exemples de pièces ou articles épais, on peut citer des plaques, des barreaux, des gainages, ou des tubes.

[0244] Par ailleurs, des pièces, articles ou revêtements fins peuvent également être fabriqués. Ils ont généralement une épaisseur inférieure ou égale à 2 mm, ou inférieure ou égale à 1 mm, ou inférieure ou égale à 0,5 mm, ou inférieure ou égale à 0,25 mm. La mise en œuvre de la fabrication de tels éléments implique généralement des temps moyens de séjour plus courts que pour la fabrication d'éléments épais. Néanmoins, localement, notamment au niveau de zones de stagnations, le temps de séjour de la composition C à la température maximale de fabrication ou une température avoisinante, peut être supérieur à 1 minute, ou supérieur à 2 minutes, ou supérieur à 3 minutes, ou supérieur à 4 minutes, ou supérieur à 5 minutes, ou supérieur à 10 minutes, ou supérieur à 20 minutes.

[0245] Comme exemples de pièces ou articles fins, on peut citer des films, des revêtements, ou des gainages.

[0246] Par « épaisseur » on entend généralement signifier l'une des dimensions de l'article, la pièce ou du revêtement, mesurée par l'écart entre ses deux faces principales. Pour un revêtement, où l'épaisseur est généralement homogène le long du revêtement, l'épaisseur désigne l'épaisseur moyenne du revêtement sur la totalité du revêtement. Généralement, l'épaisseur du revêtement est la même à $\pm 5\%$, typiquement à $\pm 2\%$, à tout endroit du revêtement. L'épaisseur peut être mesurée par exemple à l'aide d'un pied à coulisse.

[0247] Selon certains modes de réalisation, la composition C peut être utilisée comme couche fine ou épaisse de revêtement ou de gainage de câbles électriques.

[0248] La composition C est particulièrement intéressante pour la fabrication d'articles, de pièces, ou de revêtements présentant une meilleure résistance au choc et/ou un allongement à la rupture plus élevé et/ou un module élastique plus faible, par rapport à des granulés de polyaryléthercétone non formulés. Il en résulte la possibilité de fabriquer des pièces durables car présentant une plus faible propagation des fissures.

[0249] Les granulés permettent notamment de conférer l'une ou plusieurs, et selon certains modes de réalisation toutes, les propriétés suivantes aux articles, pièces, ou revêtements fabriqués :

- [0250] - un module d'élasticité en traction, tel que mesuré la norme ISO 527-2:2019/1A à 20°C, inférieur à 4,0 GPa, préférablement inférieur à 3,5 GPa, préférablement inférieur à 3,2 GPa, et de préférence inférieur à 3,0 GPa, et/ou
- [0251] - une déformation nominale à la rupture telle que mesurée selon la norme ISO 527-2:2019/1A à 20°C supérieure à 8%, préférablement supérieure à 10%, notamment supérieur à 15%, ou supérieur à 20%,
- [0252] - une résistance au choc Charpy selon la norme ISO 179-1:2010/1eA supérieure à 5 KJ/m², préférablement supérieure à 6 KJ/m², préférablement encore supérieure à 7 KJ/m², et de manière davantage préférée supérieure à 8 KJ/m²,
- [0253] - une contrainte au seuil d'écoulement, telle que mesuré selon la norme ISO 527-2 :2019/1A:2019 à 20°C, inférieure à 95 MPa, et préférablement inférieure à 85 MPa,
- [0254] - une perméation au CO₂ mesurée à 60°C inférieure à 1.1×10^{-8} (cm³.cm)/(cm².s.bar),
- [0255] - dans le cas d'un gainage ou d'un tube formant conduite, une flexibilité de structure telle que la conduite est capable de subir au moins 1000 cycles, où pour chaque cycle, la couche de la gaine polymère ou du tube de composition C subit un niveau de déformation en flexion variant de -2% jusque +2%, sans rupture de la couche de la gaine polymère ou du tube de composition C, telle que présentée à l'exemple 2.
- [0256] L'augmentation de la souplesse et de l'allongement à la rupture permettent des déformations plus élevées et en conséquence l'accès à de nouveaux designs, notamment pour le montage ou l'enroulage. Ainsi, la composition selon l'invention est particulièrement intéressante pour la fabrication de pièces dans le domaine des tuyaux, de la câblerie, de l'aéronautique, de l'automobile, de l'électronique, de l'électrotechnique, les composites, la fabrication additive et des dispositifs médicaux.
- [0257] Les pièces, articles ou revêtements fabriqués peuvent atteindre différents niveaux de cristallinité, notamment contrôlables par la cinétique de cristallisation de la composition C.
- [0258] Comme décrit ci-dessus dans des modes de réalisation particuliers, et comme illustré notamment à l'exemple 1, le contrôle de la cinétique de cristallisation de la composition C peut être obtenu de diverses manières : i) par sélection d'un seul polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, ii) mélange de deux polyaryléthercétone ayant une température de fusion différente et inférieure à 340°C, iii) mélange de deux polyaryléthercétone ayant une température de fusion différente, l'une inférieure ou égale à 340°C et l'autre strictement supérieure à 340°C et iv) mélange d'un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et d'une charge nucléante.
- [0259] Le niveau de cristallinité peut être évalué par DSC en première chauffe à 20°C/min par le calcul : $\Delta H_{fi} - \Delta H_{cc}$. Le terme « ΔH_{cc} » correspond à l'enthalpie de cristallisation

à froid et le terme « ΔH_{fi} » correspond à l'enthalpie de fusion en première chauffe à une vitesse de chauffe de 20°C/min. Ces enthalpies sont exprimées en Joule par gramme de composition.

- [0260] L'expression $\Delta H_{fi}-\Delta H_{cc}$ peut avoir une valeur allant généralement de 0 à 50 J/gramme de composition C. Il peut notamment avoir une valeur de 0 à 5 J/g, ou de 5 J/g à 10 J/g, ou de 10 J/g à 15 J/g, ou de 15 J/g à 20 J/g, ou de 20 J/g à 25 J/g, ou de 25 J/g à 30 J/g, ou de 30 J/g à 35 J/g, ou de 35 J/g à 40 J/g, ou de 40 J/g à 45 J/g, ou de 45 J/g à 50 J/g.
- [0261] Un niveau de cristallinité de 0 à 10 J/gramme de composition est considéré comme un niveau faible à modéré de cristallinité. Les pièces, articles ou revêtements présentant ce niveau de cristallinité ont pour avantage de permettre une mise en œuvre facilitée par des températures de transformation plus basse ainsi que par une bonne thermoformabilité ultérieure.
- [0262] Un niveau de cristallinité supérieur strictement à 10 J/gramme de composition est considéré comme un niveau modéré à élevé de cristallinité. Les pièces, articles ou revêtements présentant ce niveau de cristallinité ont pour avantage de présenter généralement une meilleure résistance chimique, une meilleure tenue en température et/ou une perméation aux gaz plus faible par rapport à ceux de niveau de cristallinité plus faible, mais sont généralement moins faciles à mettre en œuvre et/ou moins facilement thermoformables.
- [0263] Selon certaines utilisations de l'invention, la composition C peut être sous forme de granulés. Ces granulés peuvent avoir été mis en œuvre tel que décrit précédemment.
- [0264] Alternativement, selon d'autres utilisations de l'invention, les éléments constitutifs de la composition C peuvent être ajoutés par mélange à l'état fondu au cours des procédés conventionnels de mise en forme. On peut par exemple envisager que tous les éléments constitutifs de la composition C soient ajoutés par mélange à l'état fondu au cours des procédés conventionnels de mise en forme. On peut aussi envisager que le mélange M soit sous forme de granulés et les autres éléments de la composition C, notamment des additifs, soient ajoutés par mélange à l'état fondu au cours des procédés conventionnels de mise en forme.

Exemples

Matières premières

- [0265] Les polymères commerciaux suivants ont été utilisés :
- [0266] KEPSTAN® PEKK, grades des séries 6000, 7000, 8000 adaptés pour l'extrusion, commercialisés par la société Arkema. Ces polymères sont des copolymères de PEKK ayant un ratio T/I de respectivement d'environ 60/40 (pseudo-amorphe ayant une température de fusion égale à 303°C), 70/30 (semi-cristallin ayant une température de

fusion égale à 331°C) et 80/20 (semi-cristallin ayant une température de fusion 355°C).

[0267] SILTEM® STM1500, commercialisé par la société Sabic. C'est un copolymère poly(étherimide-diméthylsiloxane) (PEI-PDMS). Il a une proportion massique de 40% en polydiméthylsiloxane par rapport au poids total du polymère

[0268] Le SILTEM® STM1500 est amorphe et possède une température de transition vitreuse Tg de 168°C.

[0269] PEEK 450G™, commercialisé par la société Victrex, adapté pour l'extrusion (semi-cristallin ayant une température de fusion de 343°C).

[0270] Nanotubes de carbone (NTC), GraphiStrength® C100, commercialisés par la Société Arkema.

Préparation de granulés

[0271] Plusieurs formulations comprenant un PAEK, un copolymère poly(étherimide-siloxane), et optionnellement un agent nucléant ont été réalisées par compoundage sur une extrudeuse Bi-Vis COPERION ZSK MC26 L/D =40 et 10 fourreaux.

[0272] Après séchage des matières premières, ces dernières ont été introduites en différentes proportions (voir Tableau 1) via 1 ou 2 doseurs sur le premier fourreau et un troisième doseur permettant un gavage latéral avant la zone de fondu sur le 4ème fourreau du copolymère poly(étherimide-siloxane). La vitesse de vis pour l'ensemble des essais a été fixée à environ 200 rpm et le débit à 20 kg/h. Le temps de séjour où les compositions se trouvent en fondu est estimé être très inférieur à 1 minute.

[0273] Pour fabriquer les granulés des compositions 2,3 et 4, le profil de température utilisé possède une température de consigne maximale à 320°C et une température filière à 320°C.

[0274] Pour fabriquer les granulés de composition 5, le profil utilisé possède une température de consigne maximale de 340°C et une température filière à 340°C. Ce profil permet notamment de donner un meilleur aspect du jonc que le profil de température précédent.

[0275] Pour fabriquer les granulés de composition 1c, le profil utilisé possède une température de consigne maximale de 370°C et une température filière à 370°C. En effet, les deux profils précédents n'étaient pas adaptés et subsistait la présence d'infondus dans le jonc. Il est à noter que l'aspect du jonc s'améliore en augmentant les températures du profil jusqu'à 370°C, mais le jonc casse facilement à l'étirage.

[0276] Pour fabriquer les granulés de composition 7c, le profil possède une température de consigne maximale de 370°C, et une température filière à 370°C.

[0277] [Tableaux1]

Composition	PAEK	PEKK (ratio T/ I)	% massique PAEK	%massique PEI/PDMS	Additif	% massique additif
1c	PEEK	*	90	10	*	0
2	PEKK	60/40	90	10	*	0
3	PEKK	60/40	54	10	*	0
	PEKK	70/30	36			
4	PEKK	60/40	89,3	10	NTC	0,7
5	PEKK	60/40	72	10	*	0
	PEKK	80/20	18			0
6c	PEKK	70/30	100	0	*	0
7c	PEKK	80/20	90	10	*	0

[0278] Exemple 1 - Extrusion de bandes de 7mm d'épaisseur

[0279] Après séchage pendant une nuit à 150°C, les granulés des différentes formulations ont été utilisés pour préparer des bandes extrudées.

[0280] Une extrudeuse mono-vis Collin, de diamètre de vis 30 mm de diamètre, avec un L/D=25, a été utilisée. L'extrudeuse est reliée à une filière plate avec une laize de 50mm et un entrefer de 8mm. A la sortie de la filière, la matière fondue est convoyée sur un système de calandrage à 3 rouleaux. L'espacement entre les rouleaux a été adapté juste au-dessus de l'épaisseur souhaitée pour produire des bandes de 7 mm d'épaisseur. Les bandes ont ensuite été découpées à la « guillotine » à la longueur souhaitée en fin de ligne.

[0281] Les conditions de température de l'extrudeuse ont été les suivantes :

[0282] Pour fabriquer les bandes de composition 2,3 et 4, un profil de température avec des températures ascendantes jusqu'à la dernière zone et filière à 320°C a été utilisé.

[0283] Pour fabriquer la bande de composition 5, un profil de températures en cloche a été utilisé pour avoir une matière homogène et une extrusion stable, avec une température de consigne maximum de 335°C et une dernière zone et filière à 325°C.

[0284] Pour fabriquer la bande de composition 1c, un profil en cloche a été utilisé pour avoir une matière suffisamment homogène et une extrusion suffisamment stable, avec une température de consigne maximum de 370°C et une dernière zone et filière à 350°C.

[0285] Pour fabriquer la bande de composition 6c, un profil de températures en cloche a été utilisé pour avoir une matière suffisamment homogène et une extrusion suffisamment stable, avec une température de consigne maximum égale à 350°C et une température

de filière égale à 330°C.

- [0286] Pour toutes les bandes, la vitesse de la vis a été fixée à 30 tr/min et une vitesse de ligne globale d'environ 0,2 m/min. On estime que le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse pour former des bandes épaisses de 7mm a été d'environ 3-4 minutes.

Aspect des bandes

- [0287] En référence à la [Fig.2], la bande de composition 1c est délaminée (feuillets visibles sur la coupe) et présente de nombreuses porosités (nombreuses bulles visibles en surface ou sur la coupe).
- [0288] A contrario de la bande de composition 1c, les bandes de compositions 2-5 ; 6c ne présentent pas de délamination visible à l'œil nu (aspect lisse sur la coupe) et présentent pas de porosités (pas de bulles visibles en surface ou sur la coupe). Les Figures 3 et 4 représentent respectivement des vues en coupe et de surface de respectivement la bande de composition 4 et la bande de composition 5.
- [0289] Préparation d'éprouvettes de type 1A et barreaux de type 1, entaille de type A
- [0290] Pour réaliser des essais mécaniques des éprouvettes de type 1A et des barreaux de type 1A ont été fabriqués de manière soustractive par usinage/fraisage, en ne conservant que le cœur des bandes.
- [0291] Du fait de la nature hétérogène et délaminée de la bande de composition 1c, il n'a pas été possible de réaliser des éprouvettes/barreaux corrects. Cette dernière n'a donc pas pu être testée mécaniquement.
- [0292] Les dimensions et la forme des éprouvettes de type 1A sont décrits dans la norme ISO 527-2:2012 (section 11 et Tableau 1 page 5). Ces éprouvettes sont appelées ci-après « éprouvettes ISO 527-2 / 1A ».
- [0293] Les barreaux de type 1 ont une dimension de 80,0x10,0x4,0 mm³, tel que décrit dans la norme ISO 179-1 :2010 (section 6.3, Tableau 1). Une entaille en « V » (entaille de type A) avec un rayon de la pointe de l'entaille égal 0,25 +/- 0,05 mm. Ces barreaux sont appelés ci-après « barreaux ISO 179-1/1eA ».
- [0294] Les éprouvettes et les barreaux entaillés ont ensuite été laissés au repos pendant 24h à 23°C et 50% d'humidité relative.

Caractérisations mécaniques

- [0295] Les éprouvettes ISO 527-2/1A ont été utilisées pour déterminer le module d'élasticité et la déformation nominale à la rupture à 23°C et 50% RH des compositions 2-5 et 6c selon la norme ISO 527-1:2019.
- [0296] Pour la détermination du module d'élasticité, une vitesse de traverse égale à 1 mm/min a été utilisée.
- [0297] Pour la détermination de la déformation nominale à la rupture, une vitesse de traverse égale à 50 mm/min a été utilisée.

[0298] Les barreaux ISO 179-1/1eA ont été utilisés pour déterminer la résistance au choc Charpy des compositions 2-5 et 6c selon la norme ISO 179-1:2010.

[0299] Aucune caractérisation mécanique n'a été possible pour la composition 1c du fait de la présence de nombreuses porosités à cœur des bandes extrudées.

Caractérisation de cristallinité

[0300] La cristallinité des échantillons a été évaluée par DSC en première chauffe à 20°C/min par le calcul : $\Delta H_f - \Delta H_{cc}$.

[0301] Les résultats des différentes caractérisations sont regroupés dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0302] [Tableaux2]

Composition	E(Gpa)	ε (%)	Résistance au choc Charpy entaillé (KJ/m ²)	$\Delta H_f - \Delta H_{cc}$ (J/g)
2	2,8	37	9	0
3	2,8	>50	10	7
4	2,9	16	11	14
5	3,2	24	9	24
6c	4,2	6	4	37

[0303] Ces exemples démontrent l'intérêt d'utiliser différentes compositions de PAEK ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C et de copolymère poly(étherimide-siloxane), permettant la mise en forme d'objets :

- non délaminés et homogènes, même dans le cas de temps de séjours relativement long à la température de transformation ;
- ductiles, c'est-à-dire ayant un module élastique relativement faible, une déformation nominale à la rupture élevée, et une résistance au choc Charpy entaillé élevée ;
- pouvant éventuellement être de forte épaisseur sans perdre les propriétés avantageuses précitées.

[0304] La modification du comportement à la cristallisation apportée par i) mélange de polyaryléthercétones et/ou ii) l'ajout d'un additif mène à des objets pouvant avoir une bonne cristallinité tout en conservant une bonne ductilité. Ces niveaux de cristallisation supérieurs peuvent être recherchés pour une meilleure résistance chimique, des propriétés barrières élevées ou encore pour permettre de maintenir des propriétés mé-

caniques de la composition lors d'une utilisation au-dessus de la température de transition vitreuse des polyaryléthercétones.

[0305] Exemple 2 - Préparation d'une gaine par extrusion et évaluation de certaines propriétés

[0306] Trois types de granulés ayant la formulation 4, 5 et 7c ont été utilisés. Ils ont d'abord été séchés dans un appareil de séchage (Piovan) avec un point de rosée de -40°C pendant 48h à 180°C . Le niveau d'humidité a été vérifié après séchage avec un humidimètre (Aquatrac) et était inférieur à 50 ppm.

[0307] Les granulés ont ensuite été introduits à une température de 100°C dans une extrudeuse monovis (fabriquée par Maillefer - diamètre 45mm équipée d'une vis à trois zones), avec un profil de température tel que décrit à l'exemple 1.

[0308] Le temps de séjour de la composition polymère à l'état fondu dépend directement de la vitesse de la vis de l'extrudeuse et peut être calculé.

[0309] Plusieurs vitesses de vis ont été utilisées et on a observé un impact important de cette vitesse (et donc du temps de séjour à l'état fondu) sur l'aspect de surface de la gaine réalisée.

[0310] Le tableau 3 montre qu'en fonction de la composition utilisée, la température de l'extrudat obtenu était différente. La composition 4, qui est celle ayant la température de fusion la plus basse, présentait le meilleur aspect de surface, ce qui s'explique par le fait que le copolymère poly(étherimide-siloxane) n'a pas été dégradé lors de l'extrusion.

[0311] [Tableaux3]

	Température de l'extrudat ($^{\circ}\text{C}$) à 20 rpm	Aspect de surface à 30 rpm	Température de l'extrudat ($^{\circ}\text{C}$) à 40 rpm	Aspect de surface à 40 rpm
Composition 4	315	Lisse	321	Lisse
Composition 5	333	Légères signes de rayures en surface	340	Lisse, légères rayures résiduelles en ligne de soudure
Composition 7c	350	Présence de défauts et nombreuses rayures en surface sur toute la gaine	358	Présence de défauts et nombreuses rayures en surface sur toute la gaine
<i>Aspect de surface de la gaine en fonction de la vitesse de la vis de l'extrudeuse</i>				

- [0312] Une gaine de 7mm d'épaisseur a pu être extrudée sur une carcasse métallique, démontrant ainsi la possibilité d'extruder une couche épaisse.

Observations microscopiques des gaines

- [0313] Des observations microscopiques ont été faites sur les gaines produites à partir des compositions 4,5 et 7c. De fines lamelles de 15 μm ont été obtenues avec une coupe au microtome (Leica 2065) et observées au microscope numérique (Keyence VHX 700F). La zone de la ligne de soudure où le temps de séjour de la composition polymère à l'état fondu est connu pour être le plus long a été étudiée.
- [0314] La composition 5 présentait une ligne de soudure marquée sans décohésion mais probablement avec quelques singularités de la microstructure et potentiellement une légère dégradation. La composition 4 au contraire ne présente presque aucune singularité sur cette zone. La composition 7c montre des signes nets de dégradation sur toute la circonférence de la gaine avec des bulles dans les premiers 0,2 mm sous la surface externe de la gaine, et de plus des bulles localisées au niveau de la ligne de soudure, signe d'une dégradation liée au temps de séjour.

Propriétés mécaniques

- [0315] Des éprouvettes de traction ont été préparées et testées en traction à température ambiante selon la norme ISO 527-1A à partir de la gaine extrudée.
- [0316] Le Tableau 4 présente les résultats de ce test pour les gaines extrudées de composition 4 et 5 du Tableau 3.
- [0317] [Tableaux4]

	Module d'élasticité (GPa)	Déformation nominale à la rupture (%)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)
Composition 4	2,8	35	79
Composition 5	3,3	21	85
<i>Propriétés mécaniques</i>			

- [0318] Aucune caractérisation mécanique n'est ici présentée pour la composition 7c du fait de la présence de nombreuses porosités à cœur des bandes extrudées du fait de la présence de défauts et nombreuses rayures en surface sur toute la gaine (voir Tableau 3).

Flexibilité

- [0319] Un prototype de conduite flexible de 4 mètres de long composé d'une carcasse métallique autour de laquelle est extrudée une gaine polymère a été soumis à un essai de flexion. Pour la réalisation de l'essai, le prototype de la conduite flexible est montée fixe et est bloqué à l'une de ses extrémités et laissé libre en déformation à son autre

extrémité pour permettre sa mise en mouvement par les vérins du banc d'essai.

- [0320] Les sollicitations de flexion et de contre-flexion sont appliquées séquentiellement, la conduite revenant à sa forme naturelle non pliée à la fin d'un cycle. La conduite a ainsi subi un niveau de contrainte variant de -2% jusque +2% pour chaque cycle, et ce pendant 1000 cycles, sans qu'aucun dommage ne soit observé sur la gaine polymère.

Résistance à la perméation

- [0321] Des parties de la gaine produite à partir de la composition 4 ont été préparées par usinage pour obtenir des membranes fines de 1,5 mm d'épaisseur à partir d'une zone localisée au cœur de la section transversale de la gaine.
- [0322] La résistance à la perméation a été déterminée en utilisant le dispositif de mesure du coefficient de perméation d'un échantillon de gaine vis-à-vis d'un gaz tel qu'illustré à la [Fig.2] et décrit de la page 13, ligne 16 à la page 15 ligne 2 de la demande FR 2 987 666. La méthode utilisée est celle décrite page 15, ligne 7 à page 18, ligne 26 de cette demande, dans laquelle le gaz utilisé était du CO₂ pur, la température était de 60°C et l'écart de pression entre les deux côtés de la membrane était de 40 bars. La résistance à la perméation a été calculée en utilisant l'équation [6] décrite page 18, ligne 12 de cette demande. Les valeurs obtenues pour la composition 4 sont inférieures à $1.1 \cdot 10^{-8} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$.

Revendications

- [Revendication 1] Granulés constitués d'une composition C comprenant un mélange M non-délaminant de polymères,
le mélange M comprenant :
- au moins 50% en poids d'au moins un polyaryléthercétone, pseudo-amorphe ou semi-cristallin, ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, par rapport au poids total du mélange ; et,
 - de 5% à 40% en poids d'au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange, étant entendu que si le mélange M comprend de 5% à 7,5% en poids d'un copolymère poly(étherimide-siloxane), alors le mélange M ne comprend pas de polysiloxane.
- [Revendication 2] Granulés selon la revendication 1, dans lesquels le mélange M comprend plus de 7,5% en poids, et préférentiellement plus de 8% en poids, dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [Revendication 3] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lesquels les groupements siloxane dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent plus de 30%, en poids total dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [Revendication 4] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquels les groupements siloxane dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane) représentent moins de 50% en poids total dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane).
- [Revendication 5] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquels le mélange M comprend moins de 30%, préférentiellement moins de 25% en poids dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [Revendication 6] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lesquels ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le motif téréphtalique ayant pour formule chimique :

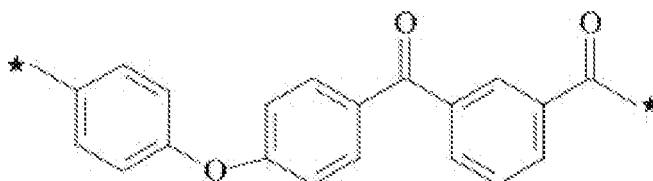
[Chem.24]



(I)

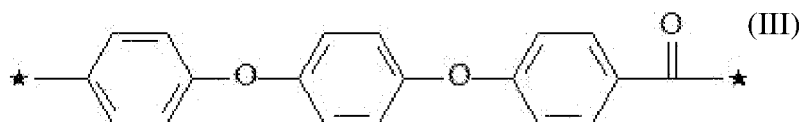
le motif isophtalique ayant pour formule :

[Chem.25]



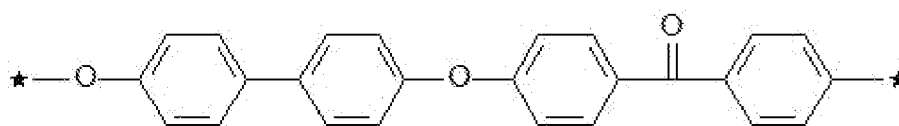
(II)

un motif de répétition de formule (III) et un motif de répétition de formule (IV), le motif de répétition (III) ayant pour formule :



et le motif de répétition (IV) ayant pour formule :

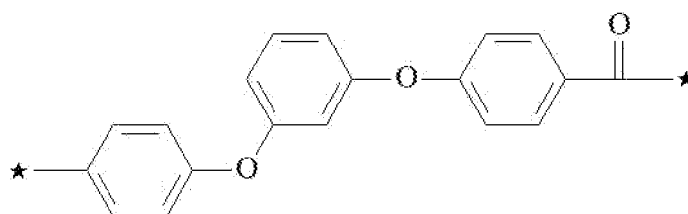
[Chem.27]



(IV)

un motif de répétition de formule (III) et un motif de répétition de formule (V), le motif de répétition (V) ayant pour formule :

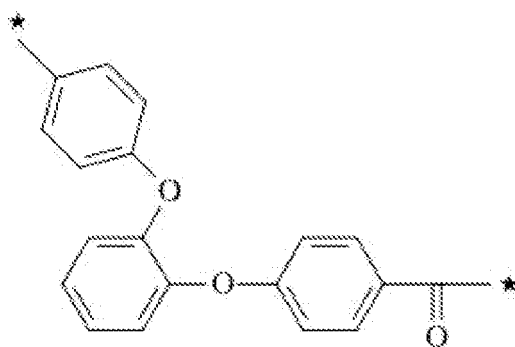
[Chem.28]



(V)

un motif de répétition de formule (III) et un motif de répétition de formule (VI), le motif de répétition (VI) ayant pour formule :

[Chem.29]

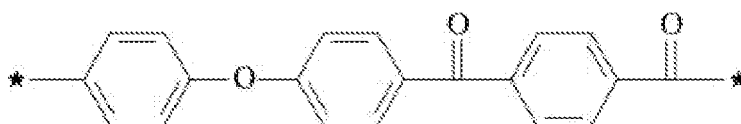


(VI)

[Revendication 7]

Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lesquels ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le motif téréphtalique ayant pour formule chimique :

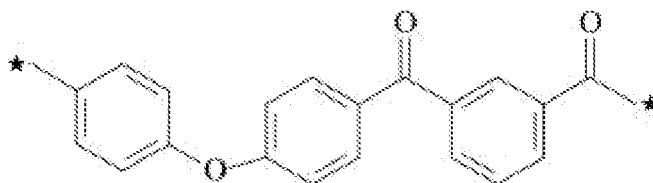
[Chem.30]



(I)

le motif isophtalique ayant pour formule chimique :

[Chem.31]



(II)

le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant inférieur ou égal à 74%, préférentiellement de 0% à 5% ou de 45% à 73%, et de manière davantage préférée de 58% à 72%.

[Revendication 8]

Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lesquels ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, a une température de fusion inférieure ou égale à 335°C, ou inférieure ou égale à 330°C, ou inférieure ou égale à 325°C, ou inférieure ou égale à 320°C.

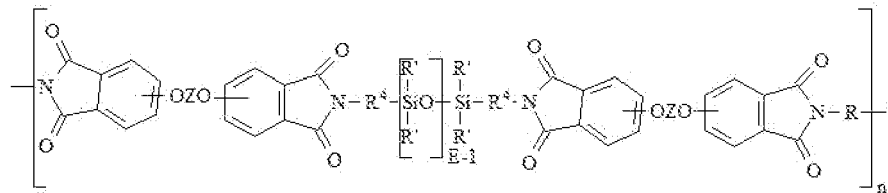
[Revendication 9]

Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lesquels ledit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion

inférieure ou égale à 340°C, a une température de fusion supérieure ou égale à 275°C, ou supérieure ou égale à 285°C, ou supérieure ou égale à 295°C.

[Revendication 10] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lesquels ledit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane) a pour formule chimique :

[Chem.32]



(XV)

dans laquelle n est un entier de 5 à 100, R représente un phénylène, Z représente un résidu du bisphénol A, R⁴ représente le n-propylène, E représente un entier de 2 à 50, et chaque R' du siloxane est un méthyle.

[Revendication 11] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lesquels ledit mélange M est constitué dudit au moins un polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, dudit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane), et de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique que ledit au moins un polyaryléthercétone et ledit au moins un copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.

[Revendication 12] Granulés selon la revendication 11, dans lesquels le mélange M comprend de 0,1% à 3%, et préférentiellement de 0,5% à 2%, en poids de polysiloxane comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total du mélange M.

[Revendication 13] Granulés selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans lesquels le mélange M comprend moins de 1% en poids de polysiloxane comme autre polymère thermoplastique, par rapport au poids total du mélange M.

[Revendication 14] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lesquels la composition C est constituée du mélange M et de 0% à 40% en poids, de préférence 0% à 30% en poids, d'un ou plusieurs additifs, par rapport au poids total de composition.

[Revendication 15] Granulés selon la revendication 14, dans lesquels la composition C comprend de 0,1% à 5% en poids de charges nucléantes, telles que des

charges minérales, notamment le talc, des charges carbonées, notamment les nanotubes de carbone ou les noirs de carbone, des charges céramiques, notamment le nitrure de bore (NB), ou des oxydes métalliques, notamment ZnO ou MgO.

- [Revendication 16] Granulés selon la revendication 15, dans lesquels le mélange M comprend un polyaryléthercétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%.
- [Revendication 17] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lesquels le mélange M comprend deux polyaryléthercétone P1 et P2 ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, P1 étant un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion T1, et P2 étant un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion telle que $T2 < T1$ ou P2 étant un polymère pseudo-amorphe.
- [Revendication 18] Granulés selon la revendication 17, dans lesquels P2 représente au moins 50% en poids des polyaryléthercétone ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C.
- [Revendication 19] Granulés selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, dans lesquels,
 P2 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique,
 le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et,
 P1 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique,
 le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique étant de 63% à 73%.
- [Revendication 20] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lesquels le mélange M comprend deux polyaryléthercétone P3 et P4, P3 étant un polyaryléthercétone semi-cristallin ou pseudo-amorphe ayant une température de fusion inférieure ou égale à 340°C, préférentiellement inférieure ou égale à 320°C, et P4 étant un polyaryléthercétone ayant une température de fusion strictement supérieure à

- 340°C.
- [Revendication 21] Granulés selon la revendication 20, dans lesquels le mélange M comprend 25% en poids ou moins, 20% en poids ou moins, 15% en poids ou moins, ou encore 10% en poids ou moins de polymère P4 par rapport au poids total de mélange M.
- [Revendication 22] Granulés selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, dans lesquels
 P3 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique, le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-éther-cétone étant de 0% à 5% ou de 45% à 67%, et,
 P4 est un poly-éther-cétone-cétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif téréphtalique et un motif isophtalique,
 le pourcentage molaire en motifs téréphtalique par rapport au nombre total de moles de motifs téréphtalique et isophtalique du poly-éther-cétone-cétone étant de 78% à 85%.
- [Revendication 23] Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel le mélange M comprend moins de 30%, préférentiellement moins de 25%, et de manière davantage préférée moins de 20% en poids du copolymère poly(étherimide-siloxane), par rapport au poids total du mélange.
- [Revendication 24] Utilisation d'une composition C telle que définie dans l'une quelconques des revendications 1 à 23 pour la fabrication d'un article, d'une pièce, ou d'un revêtement, à une température maximale de fabrication ne dépassant pas 350°C, par moulage, notamment par moulage par injection ou par moulage par compression, par extrusion, notamment extrusion de films ou de feuilles, extrusion calandrage, extrusion de tubes ou tuyaux, extrusion gainage, par fabrication additive par fusion de filament (FFF), filage, rotomoulage, thermoformage.
- [Revendication 25] Utilisation selon la revendication 24, dans laquelle la composition C reste à la température maximale de fabrication pendant une durée supérieure à 1 minute.
- [Revendication 26] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 24 et 25, dans laquelle ledit article, ou ladite pièce, ou ledit revêtement a une épaisseur en ladite composition C supérieure à 2 mm.
- [Revendication 27] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans

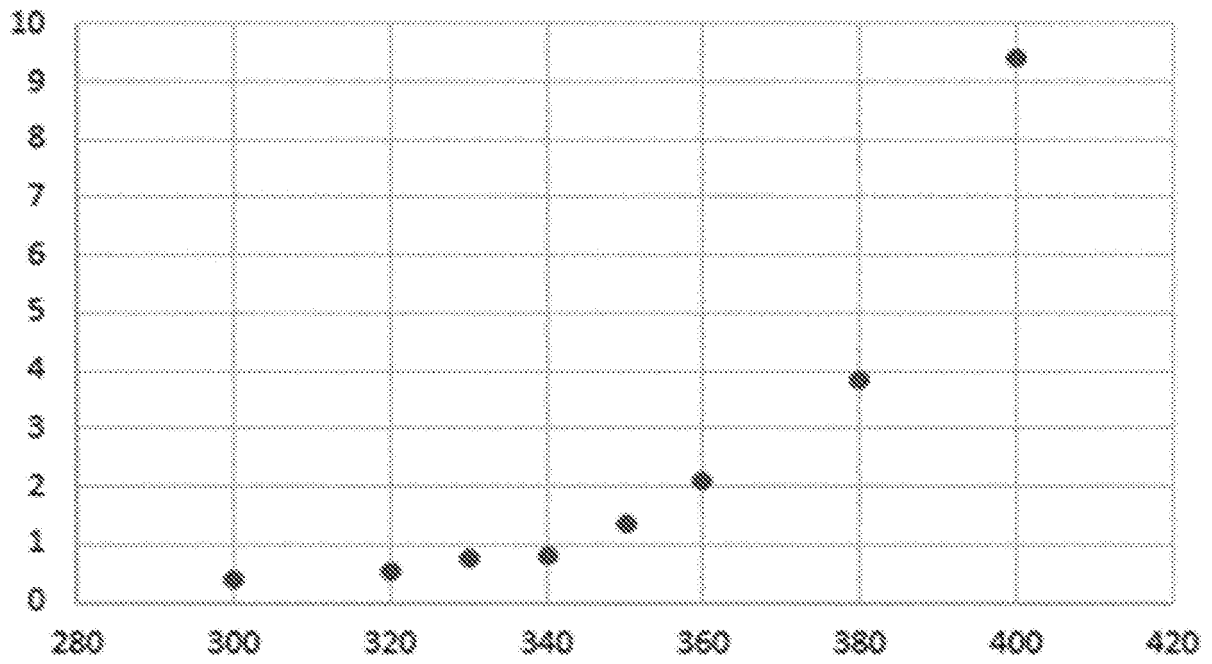
laquelle la composition C est sous forme de granulés.

[Revendication 28]

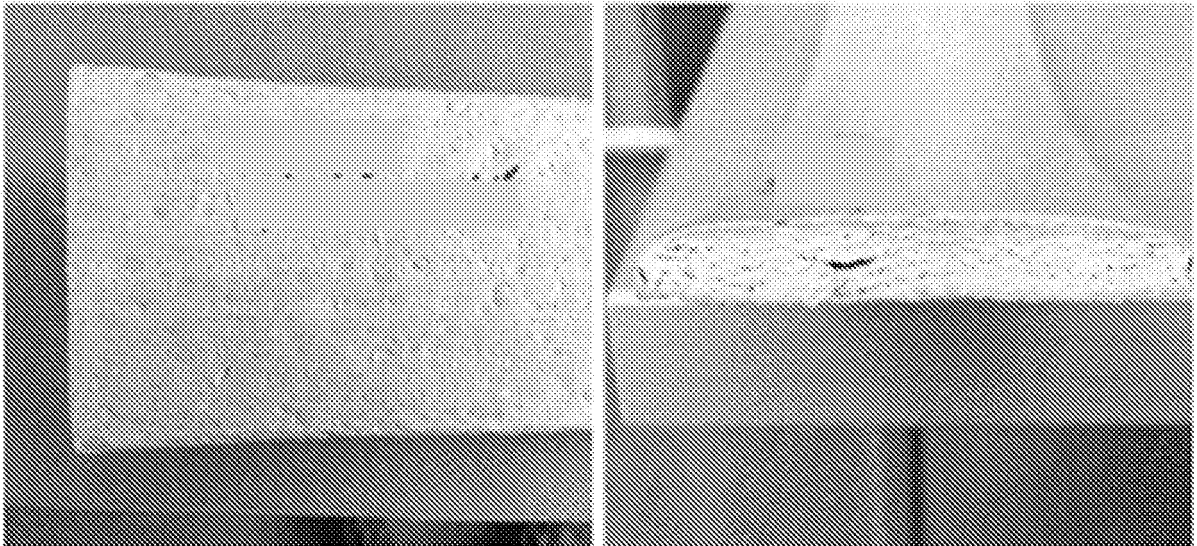
Utilisation selon l'une quelconques des revendications 24 à 27, dans laquelle ledit article, ou ladite pièce, ou ledit revêtement a au moins l'une des propriétés suivantes :

- un module d'élasticité en traction, tel que mesuré la norme ISO 527-2:2019/1A à 20°C, inférieur à 4,0 GPa, préférablement inférieur à 3,5 GPa, préférablement inférieur à 3,2 GPa, et de préférence inférieur à 3,0 GPa, et/ou
- une déformation nominale à la rupture telle que mesurée selon la norme ISO 527-2:2019/1A à 20°C supérieure à 8%, préférablement supérieure à 10%, notamment supérieur à 15%, ou supérieur à 20%,
- une résistance au choc Charpy selon la norme ISO 179-1:2010/1eA supérieure à 5 KJ/m², préférablement supérieure à 6 KJ/m², préférablement encore supérieure à 7 KJ/m², et de manière davantage préférée supérieure à 8 KJ/m²,
- une contrainte au seuil d'écoulement, telle que mesuré selon la norme ISO 527-2 :2019/1A:2019 à 20°C, inférieure à 95 MPa, et préférablement inférieure à 85 MPa,
- une perméation au CO₂ mesurée à 60°C inférieure à 1.1×10^{-8} (cm³.cm)/(cm².s.bar),
- dans le cas d'un gainage ou d'un tube formant conduite, une flexibilité de structure telle que la conduite est capable de subir au moins 1000 cycles, où pour chaque cycle, la couche de la gaine polymère ou du tube de composition C subit un niveau de déformation en flexion variant de - 2% jusque +2%, sans rupture de la couche de la gaine polymère ou du tube de composition C.

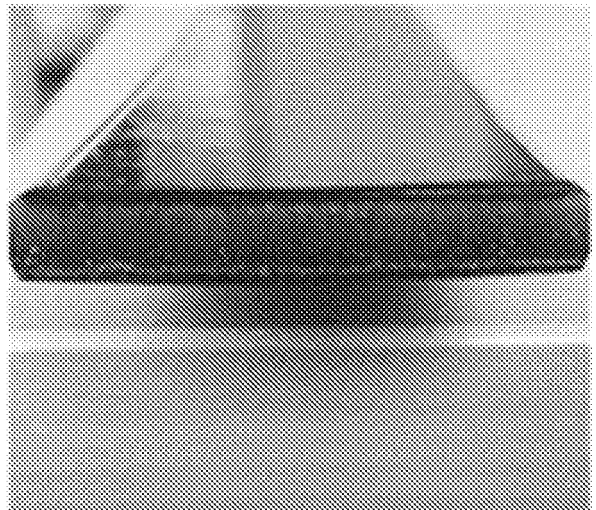
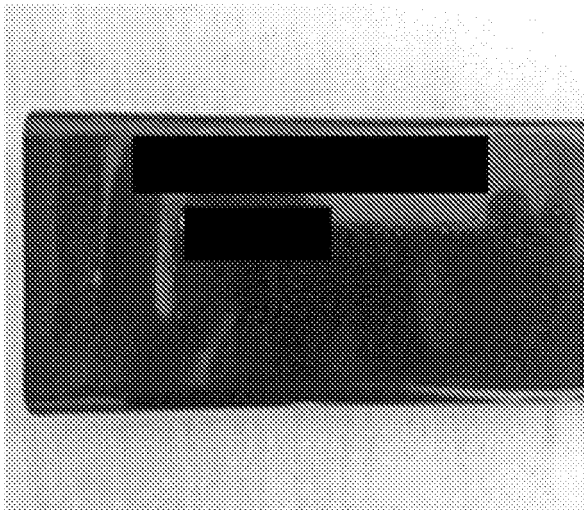
[Fig. 1]



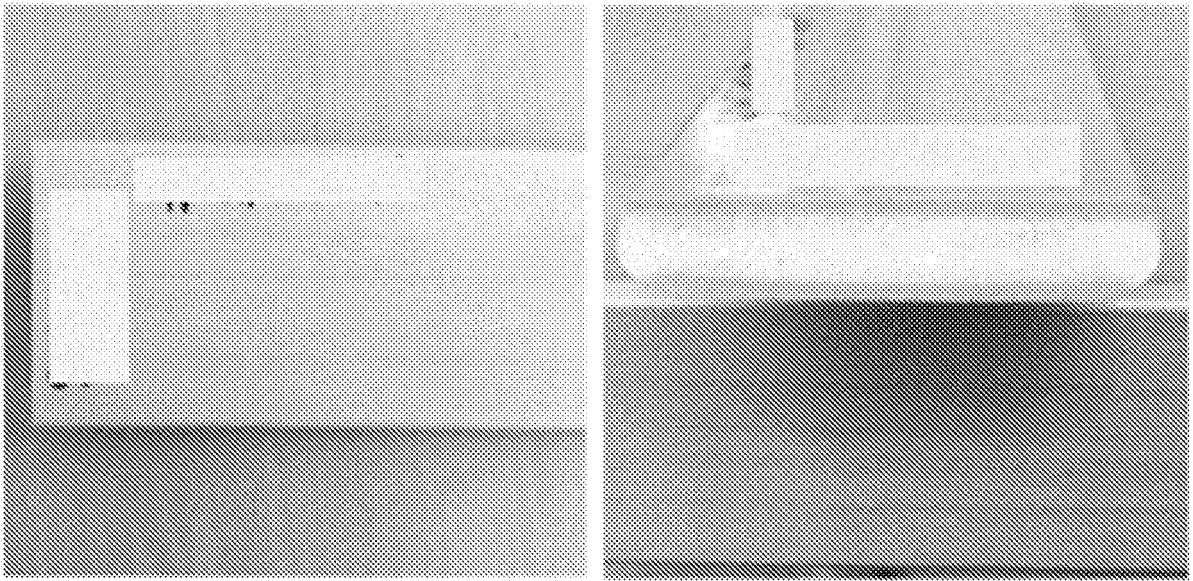
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 918799
FR 2302243

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, D	EP 3 749 714 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 16 décembre 2020 (2020-12-16) * revendication 14; exemples 5, comp.ex.3, comp.ex.4; tableau 1 * -----	1-28	C08J 3/12 C08L 61/16 C08L 71/10 C08L 79/08 C08L 83/12
X	US 10 388 424 B2 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]) 20 août 2019 (2019-08-20) * exemple E8; tableau 5 * -----	1-28	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J C08G C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 septembre 2023		Bezard, Stéphane	
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	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302243 FA 918799**

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 **11-09-2023**
 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
EP 3749714	A1	16-12-2020	CN	111684015 A	18-09-2020
			EP	3749714 A1	16-12-2020
			FR	3077578 A1	09-08-2019
			JP	2021513587 A	27-05-2021
			KR	20200118060 A	14-10-2020
			US	2021222009 A1	22-07-2021
			WO	2019150060 A1	08-08-2019

US 10388424	B2	20-08-2019	CN	107532041 A	02-01-2018
			EP	3278341 A1	07-02-2018
			KR	20170133447 A	05-12-2017
			US	2018075942 A1	15-03-2018
			WO	2016160814 A1	06-10-2016
