

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 15931**

---

⑮ Nouveaux mélanges d'un copolyimide et d'un copolyamide-imide et leur application à la production de films.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>8</sup>). C 08 L 79/08.

⑰ Date de dépôt ..... 18 juillet 1980.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée : *EUA, 19 juillet 1979, n° 058 798.*

㉒ Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

---

㉓ Déposant : Société dite : THE UPJOHN COMPANY, résidant aux EUA.

㉔ Invention de : Kemal Besir Onder et Frank Peter Recchia.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

---

## 1.

La présente invention concerne des mélanges nouveaux de polymères et elle a plus particulièrement trait à des mélanges comprenant certains copolyamide-imides avec certains copolyimides.

5 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 708 458 révèle une série de copolyimides qui sont dérivés du dianhydride d'acide benzophénone-tétracarboxylique (BTDA) et ou bien d'un mélange de 4,4'-méthylène-bis-(isocyanate de phényle) et de diisocyanatotoluène (isomère 2,4 et/ou  
10 isomère 2,6) ou bien d'un mélange des diamines correspondantes. Une classe particulièrement appréciée de copolyimides décrite dans le brevet en question renferme environ 70 à environ 90 % des motifs récurrents provenant du diisocyanatotoluène ou de la diamine correspondante tandis  
15 que les 10 à 30 % de motifs récurrents restants sont dérivés du 4,4'-méthylène-bis-(isocyanate de phényle) ou de la diamine correspondante.

Parmi les propriétés avantageuses des copolyimides ci-dessus, hormis leur excellente résistance  
20 aux hautes températures, on mentionne leur bonne solubilité dans des solvants organiques dipolaires, en particulier dans le cas de la classe préférée des polymères définis ci-dessus. Toutefois, en raison de la rigidité des chaînes principales polyimidiques des polymères, des propriétés telles que  
25 l'allongement et la résistance à la déchirure de films produits à partir de ces polymères ont parfois des valeurs qui laissent à désirer.

Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 717 696, n° 3 929 691 et n° 3 843 587 révèlent divers  
30 polyamide-imides aromatiques qui renferment des liaisons amide-imide résultant ordinairement de la réaction de mélanges tels que l'anhydride trimellitique et l'acide téréphtalique ou l'acide isophtalique avec le 4,4'-méthylène-bis-(isocyanate de phényle) ; ou des copolyamide-  
35 imides plus complexes provenant de mélanges qui contiennent, en plus des ingrédients normaux ci-dessus, un autre dianhydride aromatique et même un second diisocyanate aromatique (voir brevet des Etats-Unis d'Amérique

2.

n° 3 843 587 précité).

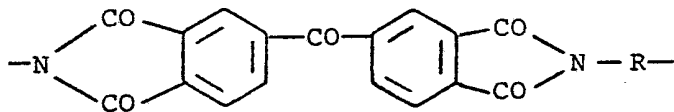
Ces polyamide-imides aromatiques sont caractérisés par leurs bonnes propriétés ; toutefois, leurs températures de passage par l'état vitreux et, par conséquent, leur limite de résistance aux températures élevées, n'atteignent pas toujours les valeurs que l'on désire.

On vient de découvrir que, par le simple mélange d'un copolyimide conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 708 458 précité avec un copolyamide-imide conformément à l'art antérieur, on améliore grandement l'allongement et la résistance à la déchirure d'articles, notamment formés de films produits à partir de ces mélanges, par rapport aux valeurs correspondantes trouvées pour des articles uniquement formés du copolyimide.

Une découverte encore plus surprenante réside dans le fait que les propriétés physiques telles que la résistance à la propagation de la déchirure et le module de traction de films préparés à partir de mélanges à 50/50 sur base pondérale conformément à la présente invention ont des valeurs supérieures à celles de l'un ou l'autre des composants du mélange, considérés individuellement.

En outre, le point de ramollissement (de même que, par conséquent, la résistance aux hautes températures) d'articles produits à partir de mélanges conformes à la présente invention, est supérieur au point de ramollissement du polyamide-imide seul.

L'invention propose un mélange de polymères comprenant (A) environ 10 à environ 95 % en poids d'un copolyimide portant les motifs récurrents de formule :

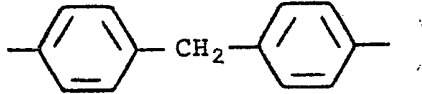


I

3.

dont une proportion d'environ 10 à environ 30 % est formée de motifs récurrents dans lesquels R représente un groupe :

5



10

et les motifs restants sont des motifs dans lesquels R représente l'un des groupes :

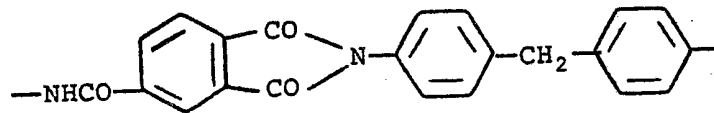
15



20

et leurs mélanges ; et (B) environ 90 à environ 5 % en poids d'un copolyamide-imide ayant environ 70 à environ 90 % des motifs récurrents de formule :

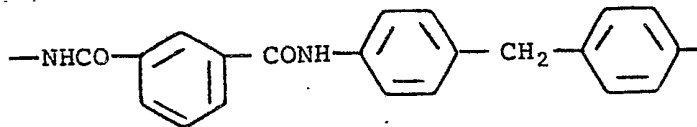
25



II

30

les 30 à 10 % restants de motifs récurrents répondant à la formule :



III

## 4.

L'invention concerne également des solutions de polymères formées d'un solvant aprotique dipolaire et des mélanges de polymères définis ci-dessus.

Les mélanges de l'invention peuvent être  
5 utilisés pour toutes les applications auxquelles des polyimides résistant aux hautes températures sont habituellement destinés dans la pratique ; par exemple, les mélanges de l'invention peuvent être moulés en forme de coussinets, de garnitures d'étanchéité, d'isolateurs  
10 électriques, d'aubes et rotors de compresseurs, de pistons et segments de pistons, d'engrenages, de guide-fil, de cames, de garnitures de freins, de garnitures d'embrayage, d'articles abrasifs, etc.

Les solutions des mélanges peuvent être  
15 utilisées dans la préparation de compositions de revêtement et peuvent ainsi être utilisées dans le revêtement de fils métalliques et des émaux de décoration, ainsi que dans l'application par coulée ou par pulvérisation de films sur divers substrats tels que métal, matière céramique, étoffe,  
20 polymères, etc. En outre, les solutions des mélanges peuvent être utilisées dans le filage de fibres résistant aux hautes températures.

Les mélanges de polymères solubles dans des solvants organiques selon l'invention présentent également  
25 des avantages par rapport aux polyimides résistant aux hautes températures jusqu'à présent connus en ce que leurs propriétés permettent de les utiliser pour produire des articles auxquels sont incorporées des charges de renforcement, des charges modificatrices, etc. Ainsi, des  
30 charges telles que du verre en fibres, des fibres de carbone, du graphite, du disulfure de molybdène (à effet lubrifiant), des métaux en poudre tels qu'aluminium, cuivre, etc., et des matières abrasives (pour la production de meules, etc.), peuvent être ajoutées à des solutions des mélanges solubles  
35 de l'invention et peuvent être mélangées intimement avec ces derniers avant l'élimination du solvant suivie d'un pressage à chaud ou de techniques similaires nécessaires pour la production de l'article désiré. D'autres avantages de

## 5.

traitement qui résultent de la résistance aux hautes températures, de la solubilité dans les solvants et de la thermoplasticité de ces mélanges de l'invention sont évidents pour l'homme de l'art.

5 Les nouveaux mélanges de la présente invention renferment le copolyimide (A) défini ci-dessus dans des proportions d'environ 10 à environ 95 % en poids, avec le copolyamide-imide (B) défini ci-dessus dans les proportions complémentaires d'environ 90 à environ 5 % en poids. Dans un  
10 mélange apprécié conformément à l'invention, les composants (A) et (B) sont présents dans des proportions respectives d'environ 50 à environ 80 et d'environ 50 à 20 % en poids.

Les mélanges conformes à l'invention peuvent être préparés sous toute forme convenable connue du  
15 spécialiste en matière de polymères, par exemple par mélange à sec, mélange en solution, mélange par pulvérisation, etc.

Dans une forme de réalisation préférée, le copolyamide (A) et le copolyamide-imide (B), tous deux de  
20 préférence sous la forme finement divisée, sous mélangés à sec par simple adjonction de l'un à l'autre, en utilisant des moyens qui conviennent au mélange de matières en poudre et dans des proportions en poids qui se situent dans les plages définies ci-dessus. Si l'on ne réunit que de petites quantités d'ingrédients, on peut effectuer le mélange à la  
25 main. De préférence, et dans le cas de grandes quantités des composants (A) et (B), on effectue le mélange à la machine en utilisant des broyeurs mécaniques à billes, des mélangeurs "Henschel", des broyeurs à poudre, etc.

Dans une autre forme de réalisation appréciée, on  
30 effectue un mélange en solution selon lequel l'un des ingrédients, et de préférence les deux, sont dissous dans un solvant et les deux solutions sont ensuite réunies par tous moyens pratiques connus de l'homme de l'art pour mélanger des solutions. La proportion utilisée de chaque solution de  
35 polymère est choisie en fonction de la teneur en polymère sur base sèche de chaque solution, de manière que les pourcentages en poids des ingrédients (A) et (B) présents dans la solution finale entrent dans les plages définies ci-

## 6.

dessus.

Les pourcentages en poids de polymère sur base sèche dans les solutions respectives des composants (A) et (B) et dans la solution finale de mélange de polymères ne sont nullement déterminants et sont simplement choisis pour la commodité. Normalement, la teneur en matières solides de l'une quelconque des solutions ci-dessus peut aller d'environ 5 à environ 50 % en poids.

Les solvants utilisés pour les composants (A) et (B) sont des solvants aprotiques dipolaires et peuvent être identiques ou différents pour chaque composant, si bien que les mélanges de polymères conformes à la présente invention peuvent être dissous dans au moins un solvant aprotique dipolaire. Des exemples non limitatifs de solvants de ce type comprennent le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, la diméthylsulfone, l'hexaméthylphosphoramide, la N-méthylpyrrolidone, la tétraméthylènesulfone, la tétraméthylurée, la pyridine, etc.

Les mélanges de polymères peuvent être laissés en solution pour être utilisés sous cette forme si l'on désire obtenir des films, des fibres, l'imprégnation de stratifiés, etc. A titre de variante, le mélange solide peut être obtenu le cas échéant à partir de la solution par des techniques connues de l'homme de l'art. Par exemple, en ajoutant des non-solvants des polymères (A) et (B), par exemple l'acétone, le tétrahydrofurane, la méthyléthylcétone, le chloroforme, le xylène, le benzène, l'hexane, etc., on précipite le mélange de polymères dans la solution aprotique dipolaire et on peut l'en isoler.

Le copolyimide (A) comprenant les motifs récurrents de formule (I) est préparé conformément aux modes opératoires décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 708 458 précité.

Dans un mélange apprécié de polymères conformément à la présente invention, environ 20 % des motifs récurrents (I) sont ceux dans lesquels R représente le radical 4,4'-méthylène-bis-phénylène et les motifs R restants représentent le radical 2,4-tolylène, le radical

## 7.

2,6-tolylène ou des mélanges de ces radicaux.

Le copolyamide-imide (B) comprenant les motifs récurrents (II) et (III) est préparé facilement d'après les procédés enseignés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 929 691 précité. Ainsi, le copolyamide-imide (B) est aisément obtenu par réaction d'un mélange d'anhydride trimellitique et d'acide isophtalique, dans des proportions molaires d'environ 70 à environ 90 % du premier et d'environ 30 à environ 10 % du second, avec approximativement une proportion molaire équivalente d'environ 100 % de 4,4'-méthylène-bis-(isocyanate de phényle), par le procédé décrit dans le brevet mentionné ci-dessus.

Dans un mélange apprécié de polymères conforme à la présente invention, ce copolyamide-imide (B) renferme environ 80 % des motifs récurrents de formule (II) et les 20 % restants de motifs récurrents répondent à la formule (III).

Il est surprenant de constater que les mélanges secs de polymères conformes à la présente invention peuvent être transformés en pièces moulées dans des conditions relativement douces de température et de pression, malgré la forte proportion de copolyimide, présente dans le mélange. Les pièces sont facilement produites par moulage à une température d'environ 300 à environ 350°C sous une pression d'environ 200 à environ 1000 MPa, au moyen de l'appareillage de moulage et de presses chauffées classiques connus de l'homme de l'art. Les mélanges peuvent aussi être moulés par frittage.

C'est dans les films et les feuilles produits à partir des mélanges de polymères de la présente invention que l'on observe les propriétés les plus surprenantes et les plus inattendues. Les films sont caractérisés par un excellent allongement et une excellente résistance à la déchirure malgré la présence du composant copolyimide et par des valeurs exceptionnellement élevées du module de traction et de la résistance à la propagation de la déchirure.

Les films sont préparés à partir des solutions des mélanges de polymères par des techniques classiques de



8.

production de films connues de l'homme de l'art. Normalement, on peut couler des solutions sur du verre, du métal, une matière céramique, etc., et, si l'on désire obtenir une épaisseur de film reproductible, il est préférable de faire passer sur la solution coulée une lame d'égalisation préalablement réglée à la hauteur correcte.

La maturation du film est aisément accomplie par un lent chauffage du film jusqu'à une température d'environ 220 à environ 275°C, de préférence sous pression réduite, lorsque les températures élevées sont atteintes. Dans un mode de maturation très apprécié, le film coulé est chauffé tout d'abord à une température d'environ 60 à environ 100°C pendant une période d'environ 2 à environ 4 heures, puis à environ 200-225°C pendant une période d'environ 2 à environ 8 heures sous une pression d'environ 1,33 à environ 0,133 kPa, et finalement à une température d'environ 225 à environ 275°C pendant environ 0,5 à environ 1,0 heure.

On peut aisément obtenir une orientation des films, le cas échéant, en conduisant l'une quelconque ou la totalité des opérations de maturation indiquées ci-dessus, en exerçant sur les films une tension dans toute direction désirée.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif.

#### PREPARATION 1

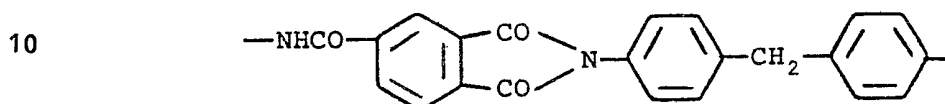
On charge dans un réacteur de 7,57 l, préalablement séché, 614,82 g (3,20 moles) d'anhydride trimellitique et 132,90 g (0,80 mole) d'acide isophtalique. On adapte au réacteur un thermomètre, un condenseur, un agitateur et une arrivée d'azote.

On charge dans une bouteille sèche de 1,89 l de capacité, 1000,96 g (4,0 moles) de 4,4'-méthylène-bis-(isocyanate de phényle) (MDI), puis 434 ml de N-méthylpyrrolidone (NMP) qui dissout le MDI. On charge la solution de MDI dans le réacteur, puis on y ajoute 3650 ml de NMP qui a été utilisé pour rincer la bouteille dans laquelle le MDI avait été pesé.

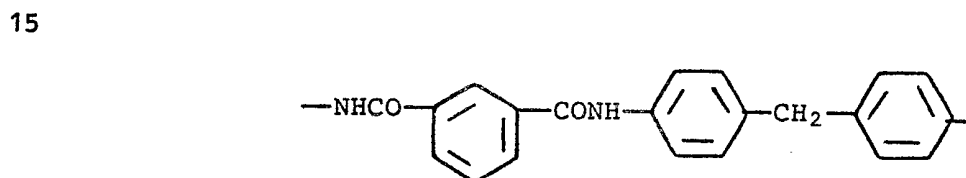
9.

En opérant à une vitesse d'agitation de 65 tours par minute, et en atmosphère d'azote, on chauffe la solution de 53 à 170°C en une période de 3 heures et 40 minutes et pendant encore 1 heure et 55 minutes à 169-171°C.

5 On obtient ainsi une solution à 25 % en poids dans la NMP d'un copolyamide-imide statistique dont environ 80 % des motifs récurrents répondent à la formule :



et environ 20 % des motifs récurrents répondent à la formule :



20

Le copolyamide-imide a une viscosité intrinsèque à 30°C (0,5 % dans la NMP) de 0,603.

La viscosité dynamique d'un échantillon de la solution de polymères, déterminée par la méthode Brookfield à environ 23°C, est égale à 1088 Pa.s (moyenne de cinq déterminations).

On a préparé des films du copolyamide-imide en coulant la solution à 25 % dans la NMP sur des plaques de verre propres en utilisant un égalisateur Gardner réglé à une hauteur de 0,508 mm (égalisateur produit par la firme Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Maryland).

Les produits coulés sont séchés d'abord pendant 3 heures et demie à 100°C, puis à 220°C sous une pression d'environ 0,133 kPa pendant 8 heures et finalement à 250°C pendant 0,5 à 0,75 heure.

Les films ainsi produits sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Résistance à la traction

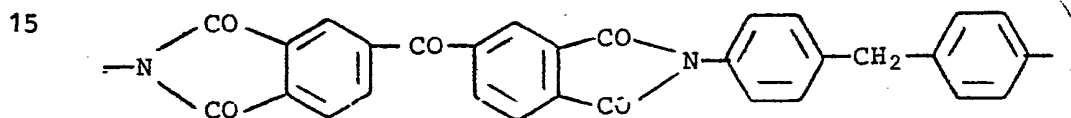
103 MPa

10.

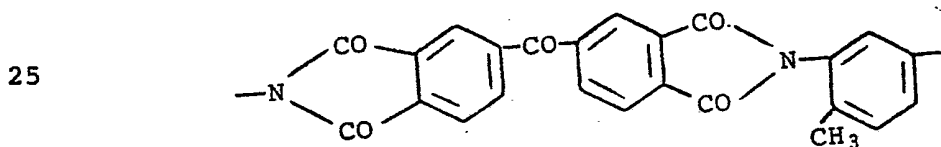
- Allongement	18,9 %
- Module de traction	1585 MPa
- Résistance initiale à la déchirure	52,9 kg/cm
- Résistance à la propagation de la déchirure	0,315 g/μm
5 - Transparence du film	Excellente

PREPARATION 2

En suivant un mode opératoire analogue à celui qui est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 708 458, on prépare une solution à 21 % en poids dans le diméthylformamide d'un copolyimide statistique dans lequel environ 20 % des motifs récurrents répondent à la formule :



20 et environ 80 % de ces motifs répondent à la formule :



30 Le copolyimide a une viscosité intrinsèque à 30°C (0,5 % dans le DMF) de 0,65.

La viscosité dynamique d'un échantillon de la solution de polymère a été trouvée égale à 3200 Pa.s par la méthode Brookfield à environ 25°C.

35 On a préparé des films du copolyimide par coulée de couches de 0,508 mm d'épaisseur de la solution à 21 % dans le DMF sur des plaques de verre, en utilisant la lame d'égalisation définie dans la Préparation 1.

Les couches coulées ont été séchées, puis mûries sur des supports à 220°C pendant 6 heures, puis pendant une période de 2 heures au cours de laquelle la température a été élevée de 220°C à 255°C, puis elles ont été lentement refroidies.

Les films ainsi produits sont caractérisés par les propriétés suivantes :

	- Résistance à la traction	131 MPa
	- Allongement	9,2 %
10	- Module de traction	2422 MPa
	- Résistance initiale à la déchirure	222 kg/cm
	- Résistance à la propagation de la déchirure	0,209 g/μm
	- Transparence du film	Excellente

15

EXEMPLE 1

On prépare une solution de polymères conformément à la présente invention en mélangeant ensemble un échantillon de la solution de copolyamide-imide préparée conformément à la Préparation 1 avec un échantillon de la solution de copolyimide préparée conformément à la Préparation 2. On mélange les deux solutions dans des proportions choisies de manière que le mélange final ait une teneur en matières solides de 90 % en poids de copolyamide-imide et de 10 % en poids de copolyimide.

Pour assurer le mélange correct des deux solutions visqueuses de polymères, on effectue l'opération de mélange dans un tambour mécanique qu'on fait tourner pendant 24 heures.

On coule trois films individuels de la solution de polymères en utilisant un égalisateur réglé à une hauteur de 0,508 mm et l'appareil et le procédé décrits ci-dessus dans la Préparation 1. On effectue la maturation des films par les étapes suivantes de séchage : d'abord séchage à 80°C pendant plusieurs heures, puis à 100°C pendant plusieurs heures, suivi d'un séchage à 220°C sous pression d'environ 0,133 kPa pendant 8 heures et enfin séchage à 250°C pendant 15 à 30 minutes.

Les films sont caractérisés par les propriétés suivantes :

12.

- Résistance à la traction	102 MPa
- Allongement	17,1 %
- Module de traction	1565 MPa
- Résistance initiale à la déchirure	291,1 kg/cm
5 - Résistance à la propagation de la déchirure	0,323 g/μm
- Transparence du film	Excellente

EXEMPLE 2

10 On prépare une solution de polymères conformément à la présente invention, ayant une teneur en matières solides (copolyamide-imide/copolyimide) de 50/50 % en poids en utilisant les solutions et le mode opératoire décrits dans l'exemple 1.

15 On coule trois films à partir de la solution de polymères en utilisant un égalisateur réglé à une hauteur de 0,508 mm ainsi que l'appareil et le procédé décrits ci-dessus. On fait mûrir les films dans un four à air à 80-100°C pendant environ 3 heures (les films deviennent troubles), puis à 220°C sous pression d'environ 0,133 kPa pendant  
20 8 heures et finalement à 250°C pendant environ 30 minutes.

Les films sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Résistance à la traction	110 MPa
- Allongement	13,6 %
25 - Module de traction	2583 MPa
- Résistance initiale à la déchirure	264,3 kg/cm
- Résistance à la propagation de la déchirure	0,338 g/μm
- Transparence du film	Légèrement trouble

30 On prépare une seconde solution de polymères à 50/50 % en poids conformément à la présente invention en utilisant la même solution de copolyimide que celle qui est décrite dans la Préparation 2. La solution de copolyamide-imide que l'on utilise est préparée par un mode opératoire identique à celui qui a été décrit dans la Préparation 1,  
35 mais sur un lot différent.

On prépare des films à partir de la solution de copolyimide (PI), de la solution de copolyamide-imide (PAI) et du mélange à 50/50 (PAI/PI) en suivant le mode opératoire décrit ci-dessus.

13.

Les points de ramollissement ont été déterminés par analyse thermomécanique pour les trois films en utilisant le thermo-analyseur "DuPont 990" fonctionnant sur le mode thermomécanique d'analyse et en appliquant une charge de 50 g sur l'éprouvette de pénétration :

PI = 275°C

PAI = 257°C

PAI/PI = 270°C

10

EXEMPLE 3

On prépare une solution de polymères conformément à la présente invention, ayant une teneur en matières solides (copolyamide-imide/copolyimide) de 20/80 % en poids en utilisant les solutions et le mode opératoire décrits dans l'exemple 1.

On coule trois films en réglant la hauteur de la lame d'égalisation à 0,508 mm et en utilisant l'appareil et le procédé décrits ci-dessus. En raison de la haute viscosité dynamique de la solution de polymères que l'on coule, on voit apparaître dans les pellicules formées un certain nombre de stries (lignes visibles). Ces stries n'affectent pas les propriétés du film ni sa transparence.

	- Résistance à la traction	132 MPa
	- Allongement	10,8 %
25	- Module de traction	2241 MPa
	- Résistance initiale à la déchirure	235,7 kg/cm
	- Résistance à la propagation de la déchirure	0,275 g/μm
	- Transparence du film	Excellente

30

EXEMPLE 4

Une solution à 13 % en poids dans la tétraméthylènesulfone du copolyamide-imide préparée comme décrit dans la Préparation 1 est extrudée dans l'eau pour former des boudins de polymère. Ces boudins sont fragmentés et correctement séchés puis broyés dans un "Fitzmill" en une poudre en particules de 0,149 à 0,42 mm, la poudre étant à nouveau tamisée de manière que les particules traversent un tamis de 0,250 mm d'ouverture de maille.

14.

Une solution du copolyimide préparée conformément à la Préparation 2 est extrudée dans l'eau par le même mode opératoire que ci-dessus et les boudins sont broyés en une poudre dans un "Fitzmill" de manière que les particules aient un diamètre de 0,149 à 0,42 mm.

Un mélange à sec à 50/50 % en poids conformément à la présente invention est préparé par mélange correct, à la main, de parties égales en poids des deux polymères en poudre obtenus ci-dessus.

Des plaques moulées de chacun des polymères de départ et du mélange sont préparées au moyen d'un moule en acier inoxydable de 6,35 cm x 12,7 cm x 0,254 cm. Les poudres sont chargées dans le moule et comprimées dans les conditions suivantes :

- Copolyamide-imide : 330°C, 21 MPa, 5 minutes
- Copolyimide : 320°C, 28 MPa, 5 minutes
- Mélange à 50/50 : 330°C, 28 MPa, 5 minutes.

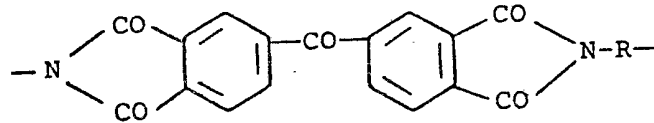
Les propriétés des pièces moulées sont les suivantes :

	Copolyamide- imide	Copolyimide	Mélange à 50/50
Résistance à la traction, MPa	118	108	103
Module de traction, MPa	2020	2194	2181
Allongement, %	27,1	7,3	9,0
Résistance aux chocs d'Izod avec entaille de 3,175 mm, J/cm d'entaille	0,213	0,076	0,115

**REVENDICATIONS**

1. - Mélange de polymères, caractérisé en ce qu'il comprend (A) environ 10 à environ 95 % en poids d'un copolyimide portant les motifs récurrents

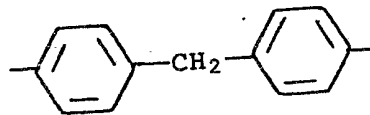
5



10

une proportion d'environ 10 à environ 30 % de ces motifs récurrents comprenant des motifs dans lesquels R représente

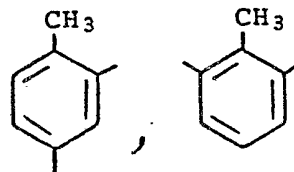
15



20

et le reste de ces motifs étant formé de motifs dans lesquels R est un groupe de formule :

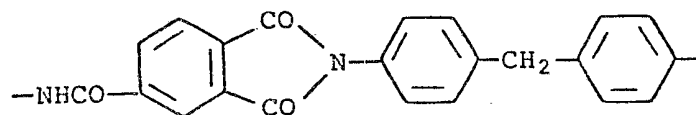
25



30

et leurs mélanges ; et (B) environ 90 à environ 5 % en poids d'un copolyamide-imide ayant environ 70 à environ 90 % de motifs récurrents de formule :

35

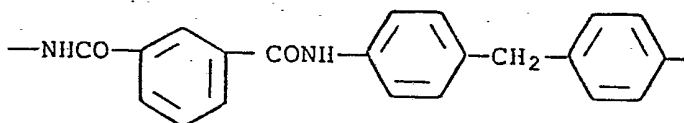




16.

les 30 à 10 % restants de motifs récurrents répondant à la formule :

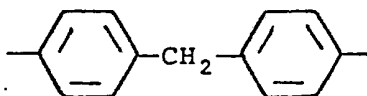
5



10

2. - Mélange de polymères suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyimide (A) comprend environ 20 % de motifs récurrents dans lesquels R est un groupe de formule :

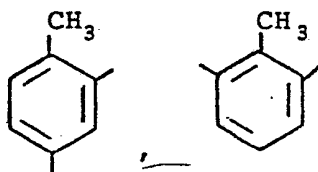
15



20

et les motifs restants sont des motifs dans lesquels R est l'un des groupes :

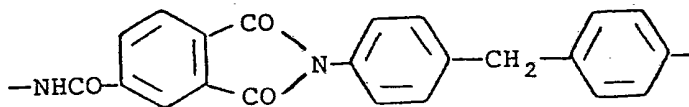
25



30

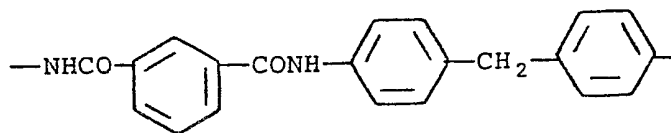
et leurs mélanges.

3. - Mélange de polymères suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyamide-imide (B) a environ 80 % de motifs récurrents de formule :



et les 20 % restants de motifs récurrents répondent à la formule :

5



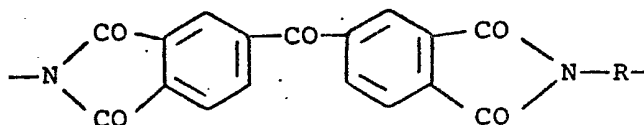
10

4. - Mélange de polymères suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyimide (A) est présent en proportion d'environ 50 à environ 80 % en poids et le copolyamide-imide (B) est présent en proportion restante de 50 à 20 % en poids.

15

5. - Mélange de polymères, caractérisé en ce qu'il comprend (A) environ 50 à environ 80 % en poids d'un copolyimide portant les motifs récurrents :

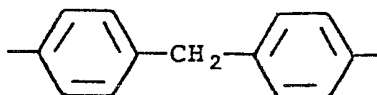
20



25

dont environ 20 % sont des motifs dans lesquels R est un groupe de formule :

30

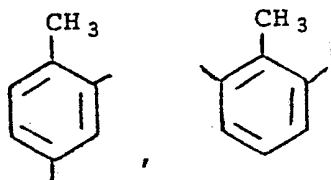


35

et les motifs restants sont des motifs dans lesquels R représentent l'un des groupes :

18.

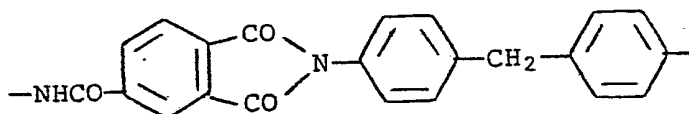
5



10

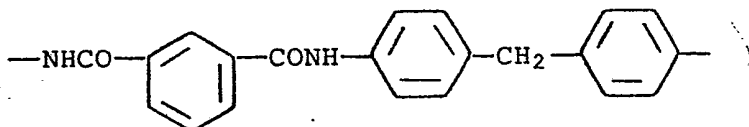
et leurs mélanges ; et (B) environ 50 à environ 20 % en poids d'un copolyamide-imide dont environ 80 % des motifs récurrents répondent à la formule :

15



20

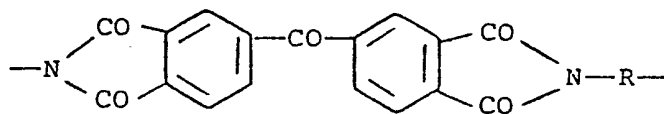
et les 20 % restants de motifs récurrents répondent à la formule :



25

6. - Mélange de polymères suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le copolyimide (A) est présent en proportion d'environ 50 % en poids et le copolyamide-imide (B) est présent en proportion restante de 50 %.

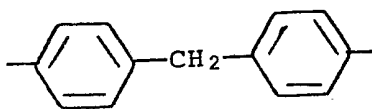
7. - Solution de polymères, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un solvant aprotique dipolaire et de matières solides comprenant (A) environ 10 à environ 95 % en poids d'un copolyimide portant les motifs récurrents de formule :



19.

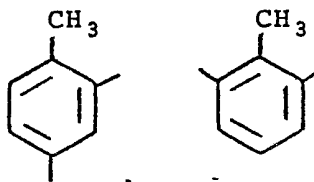
dont environ 10 à environ 30 % sont des motifs dans lesquels R est un groupe de formule :

5



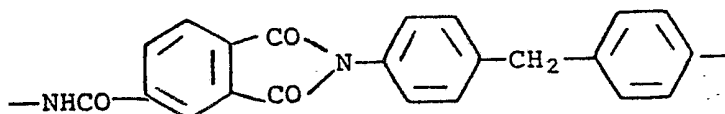
10 et les motifs restants sont des motifs dans lesquels R représente l'un des groupes :

15

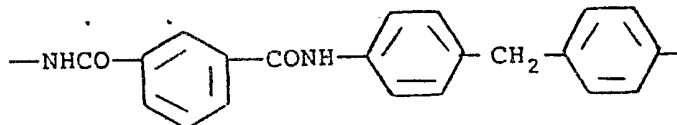


20 et leurs mélanges ; et (B) environ 90 à environ 5 % en poids d'un copolyamide-imide dont environ 70 à environ 90 % des motifs récurrents répondent à la formule :

25

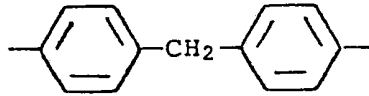


30 et les 30 à 10 % de motifs récurrents restants répondent à la formule :



8. - Solution de polymères suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le copolyimide (A) porte environ 20 % de motifs récurrents dans lesquels R est un groupe de formule :

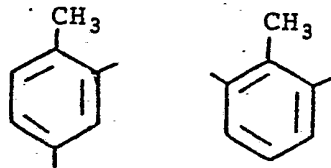
5



10

et les motifs restants sont des motifs dans lesquels R est l'un des groupes :

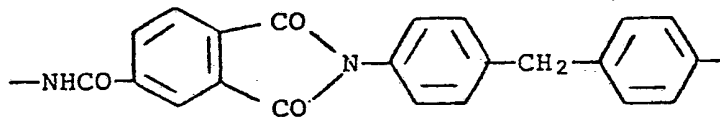
15



20

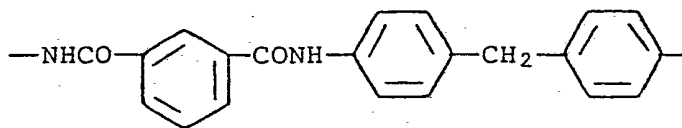
et leurs mélanges; et le copolyamide-imide (B) comprend environ 80 % de motifs récurrents de formule :

25



30

et les 20 % de motifs récurrents restants répondent à la formule :



21.

9. - Solution de polymères suivant la revendication 8, caractérisée en ce que le copolyimide (A) est présent en proportion d'environ 50 à environ 80 % en poids et le copolyamide-imide (B) est présent dans les proportions restantes de 50 à 20 % en poids.

10. - Un film produit à partir d'une solution de polymères suivant l'une quelconque des revendications 7, 8 et 9.