(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/046070 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : C08K 7/14, C08J 5/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP02/13500

(22) Date de dépôt international :
29 novembre 2002 (29.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/15515 30 novembre 2001 (30.11.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L.** [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 CERIANO LAGHETTO (MI) (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PEDUTO, Nicolangelo** [IT/IT]; Via Mazzucchelli 11, I-20031 CESANO MADERNO (MI) (IT). **SPERONI, Franco** [IT/IT]; Via Monte Rosa 11, I-20020 CERIANO LAGHETTO (MI) (IT). **ZHANG, Haichun** [IT/IT]; Via Nazario Sauro 145, I-20025 LEGNANO (MI) (IT). **BRADLEY, Gérard** [IT/IT]; Via Giovanni 13, I-21047 SARONNO (VA) (IT).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon BP62, F-SAINT FONS CEDEX 69192 (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 03/046070 A1

(54) **Title:** THERMOPLASTIC COMPOSITIONS WITH ENHANCED MECHANICAL PROPERTIES

(54) **Titre :** COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES A PROPRIETES MECANIQUES AMELIOREES.

(57) **Abstract:** The invention concerns novel reinforced thermoplastic compositions exhibiting an excellent compromise of properties, in particular mechanical properties. More particularly, the invention concerns compositions with slightly filled with small-diameter glass fibers. The compositions have in particular high impact resistance, good rigidity and satisfactory behaviour when subjected to relatively high temperatures.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne de nouvelles compositions thermoplastiques renforcées présentant un excellent compromis de propriétés, notamment de propriétés mécaniques. Elle concerne plus particulièrement des compositions faiblement chargées en fibres de verre de faible diamètre. Les compositions présentent en particulier une résistance aux chocs importante, une bonne rigidité et un comportement satisfaisant lorsqu'elles sont soumises ô des températures relativement élevées.

Compositions thermoplastiques à propriétés mécaniques améliorées

La présente invention concerne de nouvelles compositions thermoplastiques renforcées présentant un excellent compromis de propriétés, notamment de propriétés mécaniques. Les compositions présentent en particulier une résistance aux chocs importante, une bonne rigidité et un comportement satisfaisant lorsqu'elles sont soumises à des températures relativement élevées.

Parmi les propriétés que l'on cherche souvent à améliorer pour un matériau thermoplastique destiné à être mis en forme par des techniques telles que l'injection, l'injection-gaz, l'extrusion, l'extrusion-soufflage, on cite la rigidité, la résistance aux chocs, la stabilité dimensionnelle, en particulier à température relativement élevée, le faible retrait après mise en forme, l'aptitude à la mise en peinture par différents procédés, l'aspect de surface, la densité. Le choix d'un matériau pour une application donnée est généralement guidé par le niveau de performance exigé vis-à-vis de certaines propriétés et par son coût. On cherche toujours de nouveaux matériaux susceptibles de répondre à un cahier des charges en terme de performance et/ou de coût.

Pour améliorer les propriétés mécaniques d'un matériau thermoplastique, il est connu d'introduire des fibres de verre dans le matériau thermoplastique, comme charge de renfort. Généralement les propriétés mécaniques sont d'autant meilleures que la quantité de fibres de verre dans le matériau est importante, pour une fibre donnée. En conséquence les matériaux thermoplastiques renforcés destinés à être mis en forme par moulage sont souvent fortement chargés en fibres de verre.

La présence importante de fibres de verre dans les matériaux thermoplastiques présente plusieurs inconvénients.

Une forte concentration en fibres de verre dans un matériau peut entraîner des problèmes lors de traitements particuliers du matériau, comme l'aptitude à la mise en peinture par exemple. De plus, à forte concentration en fibres, des phénomènes d'anisotropie peuvent apparaître.

Il est connu également que lors de l'introduction, généralement réalisée dans une extrudeuse, de fibres de verre dans un matériau destiné à être moulé, les fibres de verres sont cassées. En effet on observe, pour une fibre de longueur d'origine et de diamètre donnés, une diminution de la longueur de la fibre dans le matériau lorsque la proportion en fibres dans la composition augmente. Le phénomène de casse peut également être mesurée par le facteur L/d, où L est la longueur et d est le diamètre de la fibre dans le

matériau. En effet ce facteur est d'autant plus faible que la proportion en fibres dans le matériau est élevée.

Pour obtenir une bonne amélioration des propriétés mécaniques, il est important de conserver l'intégrité des fibres de verre introduites dans le matériau, et donc de limiter le phénomène de casse lors du mélange avec le matériau. On recherche notamment un facteur L/d élevé afin d'améliorer les propriétés de renfort du matériau.

A cet effet la présente invention propose des compositions thermoplastiques de préférence faiblement chargées en fibres de verre qui ne présentent pas les inconvénients évoqués ci-dessus. Elle propose en particulier des compositions comprenant des fibres de verre de faible diamètre. Ces compositions présentent un excellent compromis entre les différentes propriétés mécaniques recherchées et la quantité de charge introduite.

La présente invention concerne également des compositions thermoplastiques qui présentent notamment une résistance aux chocs élevée, tout en maintenant ses autres propriétés mécaniques à un bon niveau.

La présente invention propose, selon un premier objet, une composition thermoplastique comprenant une matrice thermoplastique et des fibres de verre, caractérisée en ce que :

- les fibres de verre ont un diamètre inférieur à 10µm
- la proportion en poids des fibres de verre par rapport à la composition est inférieure ou égale à 50 %

La présente invention propose également des compositions comme décrites ci-dessus comprenant un agent modificateur de la résistance aux chocs.

Selon un second objet, la présente invention propose des articles mis en forme à partir de ces compositions, notamment des articles moulés.

Par diamètre de fibre de verre on entend le diamètre des filaments unitaires.

Les fibres de verre conformes à l'invention peuvent être des fibres de type E (tel que défini dans "Handbook of Reinforced Plastics"-Ed.1964, p.120), dont le grammage (poids au kilomètre de fil) peut varier entre 600 et 2500 dtex. Bien que les fibres E soient considérées comme convenant particulièrement bien aux applications auxquelles sont destinées les compositions conformes à l'invention, on peut utiliser d'autres fibres, soit exclusivement, soit en association avec des fibres E. L'ouvrage précité indique (pages 121-122) des exemples de telles fibres.

Les fibres de verre utilisées pour l'obtention des compositions conformes à l'invention ont de préférence une longueur d'origine comprise entre 0,3 et 6 mm. On peut également utiliser des fils continus.

Les fibres de verre conformes à l'invention ont un diamètre inférieur à 10µm, de préférence inférieur à 9µm.

Ces fibres de verre conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en association avec d'autres fibres de verre de diamètre supérieur à 10µm.

La proportion en poids des fibres de verre par rapport à la composition est inférieure ou égale à 50%. Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la proportion en poids des fibres de verre dans l'invention est comprise entre 1 et 50%, bornes incluses.

Cette proportion est avantageusement inférieure ou égale à 30%, de préférence inférieure ou égale à 20%.

La matrice thermoplastique conforme à l'invention est un polymère thermoplastique. A titre d'exemple de polymères pouvant convenir, on cite : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl-méthane diisocyanate, le 3,3-'diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, le hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(héxaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl héxaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène

téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohéxylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohéxylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille ; les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymérés comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide acrylique, les copolymères éthylène- alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle - styrène , les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-héxaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicycohéxylméthane diisocyanate et les composés de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyamides semi-cristallins, tels que le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, les polyamides semi-aromatiques, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, leurs

copolymères et alliages. D'autres polymères thermoplastiques préférés sont les alliages des polyamides cités précédemment avec d'autres polymères, notamment le PET, le PPO, le PBT, l'ABS ou des élastomères tes que le polypropylène

Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires. L'indice de fluidité de la matrice thermoplastique utilisée dans le cadre de cette variante particulière de l'invention, mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous une charge de 325g, est supérieur à 20 g/10 min.

Les chaînes macromoléculaires étoiles ou H préférées de l'invention sont des chaînes à structure polyamide. Elles sont obtenues par utilisation d'un composé multifonctionnel présentant au moins trois fonctions réactives, toutes les fonctions réactives étant identiques. Ce composé peut être utilisé comme comonomère en présence d'autres monomères dans un procédé de polymérisation. Il peut également être mélangé à un polymère en fondu au cours d'une opération d'extrusion.

Les chaînes macromoléculaires étoiles ou H comportent un cœur et au moins trois branches de polymère thermoplastique, de préférence du polyamide. Les branches sont liées au cœur par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature. Le cœur est un composé chimique organique ou organométallique, de préférence un composé hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes et auquel sont reliées les branches. Les branches sont de préférence des chaînes polyamides. Elles peuvent présenter des branchements, c'est notamment le cas pour les structures H. Les chaînes polyamides constituant les branches sont de préférence du type de celles obtenues par polymérisation des lactames ou aminoacides, par exemple de type polyamide 6.

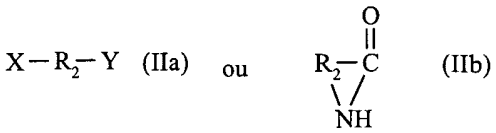
La matrice thermoplastique selon la variante particulière de l'invention décrite ci-dessus comprend éventuellement, outre les chaînes étoiles ou H, des chaînes de polymère thermoplastique linéaires, de préférence des chaînes polyamides linéaires. Le rapport en poids entre la quantité de chaînes étoiles ou H dans la matrice et la somme des quantités de chaînes étoiles ou H et de chaînes linéaires est compris entre 0,1 et 1, bornes incluses. Il est de préférence compris entre 0,5 et 1.

Selon un mode de réalisation préférentiel de la variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polyamide étoile, c'est-à-dire comprenant des chaînes

macromoléculaires étoiles, obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique

b) des monomères de formules générales (IIa) et/ou (IIb) suivantes :



(IIa) ou (IIb)

c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :



(III)

dans lesquelles :

- Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel
- R_2, R_3 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire

Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les documents FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

Dans le cas où on utilise un comonomère c), la réaction de polymérisation (polycondensation) est avantageusement effectuée jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de la variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polyamide H obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
b) des lactames et/ou amino-acides
c) un composé difonctionnel choisi parmi les acides dicarboxyliques ou les diamines,
d) un composé monofonctionnel dont la fonction est soit une fonction amine soit une fonction acide carboxylique

les fonctions de c) et d) étant amine lorsque les fonctions de a) sont acide, les fonctions de c) et d) étant acide lorsque les fonctions de a) sont amine, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de a) et la somme des groupements fonctionnels de c) et d) étant compris entre 1,5 et 0,66, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de c) et les groupements fonctionnels de d) étant compris entre 0,17 et 1,5.

De tels polyamides H et leur procédé d'obtention sont décrits dans le brevet US 5959069.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de la variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires, est obtenue par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macomoléculaires étoile ou H de la variante particulière de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent également être choisis parmi les composés représentés par la formule (IV) :

$$R1\left[-A-z\right]_m \qquad (IV)$$

dans laquelle :

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

- Z représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical R_1 est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyle, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux R_1 convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyle ou cyclohexadinonyle, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylènique tel que le radical polyoxyéthylènique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z est une fonction capable de former une fonction amide.

De préférence, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproique)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoiles ou H de la variante particulière de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques.

Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique de l'invention est un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique sont ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909. Ces copolyamides sont du type de ceux obtenus par polycondensation de :

- au moins un monomère multifonctionnel répondant à la formule générale (V) suivante :

$$(AR_4)\text{-}R\text{-}(R_5)_n \qquad (V)$$

dans laquelle :

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10 (bornes incluses)
- R_4, R_5 peuvent être identiques ou différents et représentent une liaison covalente, un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique ou alkylaromatique
- R est un radical aliphatique linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique substitué ou non, un radical aromatique substitué ou non pouvant comprendre plusieurs noyaux aromatiques et/ou des hétéroatomes
- A représente la fonction amine ou sel d'amine, ou la fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide
- B représente la fonction amine ou sel d'amine quand A représente une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide quand A représente une fonction amine ou sel d'amine,

- au moins un des monomères bifonctionnels de formules VI à VIII suivantes avec éventuellement au moins un des monomères monofonctionnels de formule IX ou X suivantes, ou avec un prépolymère obtenu à partir d'au moins un monomère bifonctionnel de formules VI à VIII suivantes et, éventuellement au moins un monomère monofonctionnel de formule IX ou X suivante,
  - les monomères bifonctionnels répondant aux formules générales suivantes :

    A_1-R_7-A_1 (VI)

    B_1-R_8-B_1 (VII) et/ou

    A_1-R_9-B_1 ou les lactames correspondants (VIII)
  - les monomères monofonctionnels répondant aux formules générales suivantes :

    R_{10}-B_1 (IX), et/ou

    R_{11}-A_1 (X)

  dans lesquelles :
  - A_1, B_1 représentent respectivement une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction amine, ou un sel d'amine.
  - R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} représentent des radicaux hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, aromatiques substitués ou non, alkylaryles, arylalkyles ou cycloaliphatiques pouvant comprendre des insaturations

La matrice thermoplastique de l'invention peut également être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les compositions comprennent, outre une matrice thermoplastique et des fibres de verre, un agent modificateur de la résistance aux chocs.

Les agents modificateurs préférés de l'invention sont des polyoléfines présentant ou non un caractère élastomérique. On peut également utiliser des élastomères.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, au moins une partie des composés modificateurs de la résilience de la composition comprennent des fonctions polaires capables de réagir avec le polyamide. Ces fonctions polaires peuvent être, par exemple, des fonctions acides, esters, anhydrides, glycidiles ou carboxylates comme l'anhydride maléique, acryliques, méthacryliques ou époxy.

Ces fonctions sont généralement greffées ou copolymérisées sur la chaîne macromoléculaire des composés.

Comme polyoléfines convenables pour l'invention, on peut citer les polyéthylènes, polypropylènes, polybutylènes ou les copolymères d'éthylène et d'α-oléfines tels que les éthylène / propylène diènes, les copolymères d'éthylène et de propylène, les EPDM, EPR, le polystyrène butadiène éthylène, tel que le styrène éthylène butadiène styrène (SEBS), les copolymères de polyoléfines avec l'acétate de vinyle, avec l'acrylate et/ou avec l'acide acrylique, les ionomères. On peut utiliser ces polyoléfines en mélange ou en copolymères.

Préférentiellement, on peut utiliser un élastomère terpolymère d'éthylène-méthyle acrylate-glycidyl méthacrylate (E-MA-GMA) et/ou un élastomère copolymère d'éthylène-glycidyl méthacrylate (E-GMA).

Comme agent modificateur de la résistance aux chocs convenable pour l'invention, on peut citer également les caoutchoucs nitriles et les élastomères silicones.

D'une manière générale on peut utiliser conformément à l'invention, n'importe quel polymère présentant des capacités de modification de la résistance aux chocs.

Les compositions de l'invention comprenant un agent modificateur de la résistance aux chocs présentent notamment une excellente résistance aux chocs, même à de faibles concentrations en agent, ce qui représente notamment un avantage économique.

La proportion en poids de l'agent modificateur dans les compositions de l'invention est avantageusement inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%.

On précise que les compositions de l'invention peuvent comporter d'autres composés. Il peut en effet s'agir de composés de stabilisation, de pigmentation, d'ignifugation, de catalyse, d'autres composés de renfort. Elles peuvent également comporter des charges minérales, telles que du kaolin, de la wollastonite, du talc, des nanoparticules ou des fibres de renfort autres que les fibres de verre de l'invention, telles que d'autres fibres de verre ou de carbone ou des fibres minérales. Ces autres composés ou charges ou fibres peuvent être introduits dans la composition lors des étapes de fabrication de celle-ci. On peut également utiliser des fibres polymériques comme le kevlar par exemple.

On détaille à présent des procédés pouvant être utilisés pour la préparation d'une composition selon l'invention.

Les compositions thermoplastiques sont généralement obtenues par mélange des différents composés entrant dans la composition, les composés thermoplastiques étant sous forme fondue. On procède à plus ou moins haute température, à plus ou moins haute force de cisaillement selon la nature des différents composés. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. Tous les moyens connus de l'homme du métier concernant l'introduction des différents composés d'une composition à l'état fondu peuvent être utilisés. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, on mélange tous les composés en phase fondue au cours d'une unique opération, par exemple au cours d'une opération d'extrusion. On peut par exemple procéder à un mélange de granulés des matériaux polymériques, les introduire dans le dispositif d'extrusion afin de les fondre et de les soumettre à un cisaillement plus ou moins important, et introduire les fibres de verre et éventuellement les autres composés. Selon une variante, on peut introduire les fibres de verre sous forme d'un mélange concentré de la matrice et des fibres de verre, préparé par exemple par mélange en phase fondue. De même on peut introduire l'agent modificateur de la résistance aux chocs sous forme d'un mélange concentré de la matrice et de l'agent. Les compositions de l'invention peuvent également être préparées par un procédé de pultrusion connu de l'homme du métier

La composition selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion est de préférence conditionnée sous forme de granulés.

Elle, ou plus précisément les granulés, est destinée à être mise en forme à l'aide de procédés impliquant une fusion pour l'obtention d'articles. Les articles sont ainsi constitués de la composition. Il peut s'agir d'articles moulés par exemple.

L'utilisation des compositions selon l'invention est particulièrement intéressante dans le cadre de la fabrication d'articles pour l'industrie automobile, en particulier pour la fabrication de pièces de carrosserie.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Composés utilisés

Composé A1 : polyamide 66 de viscosité relative 2,6, mesurée dans l'acide sulfurique à 95,7% selon la norme ISO 307

Composé A2 : polyamide étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0.48% en moles de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077, comprenant environ 80% de chaînes macromoléculaires étoiles et 20% de chaînes macromoléculaires linéaires, d'indice de fluidité en phase fondue mesuré à 275°C sous 325 g de 45 g/10 minute.

Composé A3 : polyamide étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0,41% en moles de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077, comprenant environ 80% de chaînes macromoléculaires étoiles et 20% de chaînes macromoléculaires linéaires, d'indice de fluidité en phase fondue mesuré à 275°C sous 325 g de 30 g/10 minute.

Composé B1 : fibres de verre de diamètre 6,5µm et de longueur 3+/-1mm, commercialisé par la société NEC Nippon Electric Glass sous la référence ECS-03T289DE.

Composé B2 : fibres de verre de diamètre 7µm et de longueur 4,5 mm

Composé B3 : fibres de verre de diamètre 10µm et de longueur 4,5 mm

Composé C : agent modificateur de la résilience commercialisé par la société Exxon Mobil sous la référence Exxelor 1803, copolymère élastomérique éthylène fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique.

Composé D : Elastomère terpolymère d'éthylène-méthyle acrylate-glycidyl méthacrylate E-MA-GMA commercialisé par la société Atofina sous la référence Lotader® Grade AX 8920.

Préparation des compositions

Les compositions ont été préparées par mélange en phase fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de type WERNER et PFLEIDERER ZSK 25. Les conditions d'extrusion étaient les suivantes:

- Température: entre 260 et 280°C (exemples 1, 2, 5 à 10), entre 230 et 250°C (exemple 3 et 4),
- Vitesse de rotation: 250 tours/min
- Débit 18 kg/heure

Mise en forme des compositions

Les compositions après extrusion sont moulées par injection à l'aide d'une machine de type Arbug 320M. Les conditions d'injection sont du type :

- Température : 270°C (exemples 1, 2, 5 à 10), entre 220 et 235°C (exemple 3 et 4)
- Vitesse d'injection : 70 cm^3/s (exemples 1, 2, 5 à 10); 80 cm^3/s (exemple 3 et 4)
- Pression d'injection : 1300 bars
- Température du moule : 80°C

Evaluations

Les propriétés mécaniques des compositions sont évaluées comme suit :

-Module de traction selon la norme ISO 527, mesuré après conditionnement de l'éprouvette à 23°C à l'état sec brut de moulage à une humidité relative de 50% selon la norme ISO 1874-2

-Contrainte à la rupture selon la norme ISO 527, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C à l'état sec brut de moulage à une humidité relative de 50% selon la norme ISO 1874-2

-Elongation à la rupture selon la norme ISO 527, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C à l'état sec brut de moulage à une humidité relative de 50% selon la norme ISO 1874-2

-Résistance au choc IZOD entaillé selon la norme ISO 180\1A, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C à l'état sec brut de moulage à une humidité relative de 50% selon la norme ISO 1874-2

-Résistance au choc IZOD non entaillé selon la norme ISO 180\1U, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C à l'état sec brut de moulage à une humidité relative de 50% selon la norme ISO 1874-2

-Température de déformation sous charge (HDT-Heat deflection temperature) selon la norme ISO 75Ae, sous charge de 1,8 N/mm^2

Exemples 1-2 : Compositions PA 66 + fibres de verre diamètre 6,5µm

Les compositions préparées sont présentées en tableau I. Les pourcentages du tableau I sont des pourcentages massiques.

Tableau I

Exemple	1	2	A (comparatif)	B (comparatif)
Composé A1 (%)	90	85	90	85
Composé B1 (%)	10	15	-	-
Composé B3 (%)	-	-	10	15

Les propriétés sont présentées en tableau II

Tableau II

Exemple	1	A	2	B
Module de traction (N/mm^2)	4830	4830	5760	5810
Contrainte à la rupture (N/mm^2)	121	109	145	130
Elongation à la rupture (%)	3,6	2,8	4,1	2,8
Résistance au choc IZOD non entaillé (kJ/m^2)	44	32	49	34
Résistance au choc IZOD entaillé (kJ/m^2)	4,4	5,7	5,2	7,4

Pour une proportion en poids donnée de fibres de verre, les compositions de l'invention comprenant des fibres de verre de diamètre 6,5µm présentent notamment une contrainte à la rupture, une résistance au choc IZOD non entaillé (et une élongation à la rupture) améliorées par rapport aux compositions comprenant des fibres de verre de diamètre 10µm

Exemples 3-4 : Compositions polyamide étoile + fibres de verre

Les compositions préparées sont présentées en tableau III. Les pourcentages du tableau IIII sont des pourcentages massiques.

Tableau III

Exemple	3	4	C (comparatif)	D (comparatif)
Composé A2 (%)	90	85	90	85
Composé B2 (%)	10	15	-	-
Composé B3 (%)	-	-	10	15

Les propriétés sont présentées en tableau IV

Tableau IV

Exemple	3	C	4	D
Module de traction (N/mm^2)	5170	5150	6420	6210
Contrainte à la rupture (N/mm^2)	106	77	130	94
Elongation à la rupture (%)	2,5	1,6	2,6	1,7
Résistance au choc IZOD non entaillé (kJ/m^2)	26	15	30	20

Pour une proportion en poids donnée de fibres de verre, les compositions de l'invention comprenant des fibres de verre de diamètre 7µm présentent notamment une contrainte à la rupture, une résistance au choc IZOD non entaillé (et une élongation à la rupture) améliorées par rapport aux compositions comprenant des fibres de verre de diamètre 10µm.

La figure 1 représente un graphique décrivant l'évolution du facteur L/d (rapport de la longueur des fibres de verre sur le diamètre des fibres) en fonction de la proportion en poids des fibres de verre dans la composition.

Cette évolution est mesurée après extrusion et moulage par injection de compositions comprenant comme matrice thermoplastique le composé A2, par dissolution des compositions dans l'acide formique et mesures au microscope.

On mesure cette évolution sur ces compositions pour différents diamètres de fibres (10, 6,5 et 7µm), chaque diamètre de fibres correspond à une courbe sur le graphique. Les compositions comprenant des fibres de diamètre 6,5 et 7µm présentent, pour des proportions en poids en fibres de verre inférieures ou égales à 50%, un facteur L/d plus élevé que les compositions comprenant des fibres de diamètre 10µm. Le facteur L/D des

fibres est davantage conservée pour des fibres de faible diamètre (6,5 et 7 µm) que pour des fibres de diamètre plus important (10µm).

Exemples 5 à 7 : Compositions PA 66+fibres de verre diamètre 6,5µm+agent modificateur de la résistance au choc

Les compositions préparées sont présentées en tableau V. Les pourcentages du tableau V sont des pourcentages massiques.

Tableau V

Exemple	5	6	7	E (comparatif)	F (comparatif)	G (comparatif)
Composé A1 (%)	90	85	80	90	85	80
Composé B1 (%)	5	10	15	-	-	-
Composé B3 (%)	-	-	-	5	10	15
Composé C (%)	5	5	5	5	5	5

Les propriétés sont présentées en tableau VI

Tableau VI

Exemple	5	E	6	F	7	G
Module de traction (N/mm^2)	3770	3800	4550	4720	5540	5600
Contrainte à la rupture (N/mm^2)	84	86	111	103	132	118
Elongation à la rupture (%)	9,8	6,1	4,9	4,8	4,1	4,2
Résistance au choc IZOD entaillé (kJ/m^2)	7,3	3,7	9,6	5,3	12,3	8,0
Résistance au choc IZOD non entaillé (kJ/m^2)	58	34	61	45	68	59
Température de déformation sous charge (°C)	207	186	229	234	244	239

Pour une proportion de fibres de verre donnée, les compositions de l'invention comprenant des fibres de diamètre 6,5µm présentent notamment une résistance au choc IZOD entaillé et non entaillé améliorée par rapport à des compositions comprenant des fibres de diamètre 10µm.

Exemples 8 à 10 : Compositions PA 66+fibres de verre diamètre 7µm+agent modificateur de la résistance au choc

Les compositions préparées sont présentées en tableau VII. Les pourcentages du tableau VII sont des pourcentages massiques.

Tableau VII

Exemple	8	9	10
Composé A1 (%)	90	85	80
Composé B2 (%)	5	10	15
Composé B3 (%)	-	-	-
Composé C (%)	5	5	5

Les propriétés sont présentées en tableau VIII

Tableau VIII

Exemple	8	E	9	F	10	G
Module de traction (N/mm^2)	3770	3800	4580	4720	6200	5600
Contrainte à la rupture (N/mm^2)	87	86	112	103	142	118
Elongation à la rupture (%)	8,4	6,1	5,1	4,8	4,3	4,2
Résistance au choc IZOD entaillé (kJ/m^2)	5,1	3,7	6,9	5,3	11,4	8,0
Résistance au choc IZOD non entaillé (kJ/m^2)	45	34	64	45	65	59
Température de déformation sous charge (°C)	220	186	228	234	243	239

Pour une proportion de fibres de verre donnée, les compositions de l'invention comprenant des fibres de diamètre 7µm présentent notamment une résistance au choc IZOD entaillé et non entaillé améliorée par rapport à des compositions comprenant des fibres de diamètre 10µm.

Exemple 11 : Influence du diamètre de la fibre sur l'amélioration de la résistance au choc IZOD entaillé lors de l'introduction d'agent modificateur dans des compositions PA66

L'augmentation de la résistance au choc IZOD entaillé lors de l'introduction de 5% d'agent modificateur dans les compositions des exemples 1 (correspondant après introduction à l'exemple 6), 2 (correspondant après introduction à l'exemple 7), A (correspondant après introduction à l'exemple F) et B (correspondant après introduction à l'exemple G)

Tableau IX

Exemple	1	2	A	B
Pourcentage d'augmentation de la résistance au choc IZOD entaillé (%)	+118,2	+136,5	-7	+8,1

Pour une proportion donnée de fibres de verre, l'introduction de 5% d'agent modificateur de résilience dans les compositions de l'invention comprenant des fibres de verre de diamètre 6,5µm conduit à une amélioration nettement plus importante de la résistance au choc IZOD entaillé que l'introduction de 5% d'agent modificateur de résilience dans des compositions comprenant des fibres de verre de diamètre 10µm.

Exemples 12-17 : Compositions polyamide étoile + fibres de verre + agent modificateur de la résistance au choc

Les compositions préparées sont présentées au tableau X. Les pourcentages du tableau sont des pourcentages massiques. Leurs propriétés sont présentées au tableau XI.

Tableau X

Exemple	12	13	14	15	16	17	H	I	J
Composé A3 (%)	95	90	85	94	89	84	94	89	84
Composé B1 (%)	5	10	15	5	10	15	-	-	-
Composé B3 (%)	-	-	-	-	-	-	5	10	15
Composé D (%)	-	-	-	1	1	1	1	1	1

Tableau XI

Exemple	12	13	14	15	16	17	H	I	J
Module de traction (N/mm^2)	4930	5670	6650	3660	4690	5450	3780	5100	6230
Contrainte à la rupture (N/mm^2)	85	100	120	90	115	139	84	92	110
Elongation à la rupture (%)	2,1	2,0	2,3	3,1	3,2	3,5	2,8	2,8	3,1
Résistance au choc IZOD entaillé (kJ/m^2)	4,5	6,5	6,9	5,0	7,5	8,0	4,5	5,8	6,7
Résistance au choc IZOD non entaillé (kJ/m^2)	29	32	36	35	37	42	21	23	24
Température de déformation sous charge (°C)	-	193	202	-	194	198	-	187	195

Pour une proportion de fibres de verre donnée, les compositions de l'invention comprenant un polyamide étoile et des fibres de diamètre 6,5µm présentent notamment une résistance au choc IZOD entaillé et non entaillé améliorée par rapport à des compositions comprenant des fibres de diamètre 10µm. Les propriétés mécaniques sont encore augmentées en présence d'un composé modificateur de chocs.

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique comprenant :
- une matrice thermoplastique,
- des fibres de verre ayant un diamètre inférieur à 10µm, la proportion en poids des fibres de verre par rapport à la composition étant inférieure ou égale à 50%, et
- un agent modificateur de chocs.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion en poids des fibres de verre par rapport à la composition est comprise entre 1 et 50%.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion en poids des fibres de verre par rapport à la composition est inférieure ou égale à 30%.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la proportion en poids des fibres de verre par rapport à la composition est inférieure ou égale à 20%.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le diamètre des fibres de verre est inférieur ou égal à 9µm.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent modificateur de la résistance aux chocs est un élastomère.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la proportion en poids de l'agent modificateur de la résistance aux chocs par rapport à la composition est inférieure à 10%.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la proportion de l'agent modificateur en poids de la résistance aux chocs par rapport à la composition est inférieure à 8%.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est choisie parmi les polyamides choisis dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, les polyamides semi-aromatiques, leurs

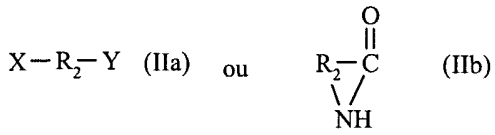
copolymères et alliages, les alliages de ces polyamides avec le PET, le PPO, le PBT ou l'ABS.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un polymère thermoplastique comprenant :
    - des chaînes macromoléculaires étoiles ou H comprenant un ou plusieurs cœur et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur
    - le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires

    l'indice de fluidité en phase fondue de la matrice thermoplastique mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 325 g de charge étant supérieur à 20 g/10 min.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le rapport en poids entre les chaînes macromoléculaires étoiles ou H et la somme des chaînes macromoléculaires étoiles ou H et des chaînes linéaires dans la matrice thermoplastique est compris entre 0,1 et 1.

12. Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un polyamide étoile, obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :
    a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
    b) des monomères de formules générales (IIa) et/ou (IIb) suivantes :



$$X-R_2-Y \quad \text{(IIa)} \qquad \text{ou} \qquad \text{(IIb)}$$

    c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :

$$Z\text{-}R_3\text{-}Z \quad \text{(III)}$$

dans lesquelles :

- Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel
- R_2, R_3 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire.

13. Composition selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un polyamide H obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :
    a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
    b) des lactames et/ou amino-acides
    c) un composé difonctionnel choisi parmi les acides dicarboxyliques ou les diamines,
    d) un composé monofonctionnel dont la fonction est soit une fonction amine soit une fonction acide carboxylique

    les fonctions de c) et d) étant amine lorsque les fonctions de a) sont acide, les fonctions de c) et d) étant acide lorsque les fonctions de a) sont amine, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de a) et la somme des groupements fonctionnels de c) et d) étant compris entre 1,5 et 0,66, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de c) et les groupements fonctionnels de d) étant compris entre 0,17 et 1,5.

14. Composition selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est obtenue par extrusion d'un mélange de polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique.

15. Composition selon l'une des revendications 12 à 14 caractérisée en ce que le composé multifonctionnel présente une structure arborescente ou dendritique.

16. Composition selon l'une des revendications 12 à 14 caractérisée en ce que le composé multifonctionnel est représenté par la formule (I)

$$R1\left[-A-Z\right]_m \quad (I)$$

dans laquelle :

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z représente un radical amine primaire ou un groupement carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le composé multifonctionnel est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproique)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

18. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un copolyamide de structure arbre statistique du type de ceux obtenus par polycondensation de :

- au moins un monomère multifonctionnel répondant à la formule générale (V) suivante :

$$(AR_4)\text{-}R\text{-}(R_5)_n \qquad (V)$$

dans laquelle :

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10 (bornes incluses)
- R_4, R_5 peuvent être identiques ou différents et représentent une liaison covalente, un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique ou alkylaromatique
- R est un radical aliphatique linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique substitué ou non, un radical aromatique substitué ou non pouvant comprendre plusieurs noyaux aromatiques et/ou des hétéroatomes
- A représente la fonction amine ou sel d'amine, ou la fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide
- B représente la fonction amine ou sel d'amine quand A représente une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide quand A représente une fonction amine ou sel d'amine,

- au moins un des monomères bifonctionnels de formules VI à VIII suivantes avec éventuellement au moins un des monomères monofonctionnels de formule IX ou X

suivantes, ou avec un prépolymère obtenu à partir d'au moins un monomère bifonctionnel de formules VI à VIII suivantes et, éventuellement au moins un monomère monofonctionnel de formule IX ou X suivante,

- les monomères bifonctionnels répondant aux formules générales suivantes :

A_1-R_7-A_1 (VI)

B_1-R_8-B_1 (VII) et/ou

A_1-R_9-B_1 ou les lactames correspondants (VIII)

- les monomères monofonctionnels répondant aux formules générales suivantes :

R_{10}-B_1 (IX), et/ou

R_{11}-A_1 (X)

dans lesquelles :

- A_1, B_1 représentent respectivement une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction amine, ou un sel d'amine.
- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} représentent des radicaux hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, aromatiques substitués ou non, alkylaryles, arylalkyles ou cycloaliphatiques pouvant comprendre des insaturations

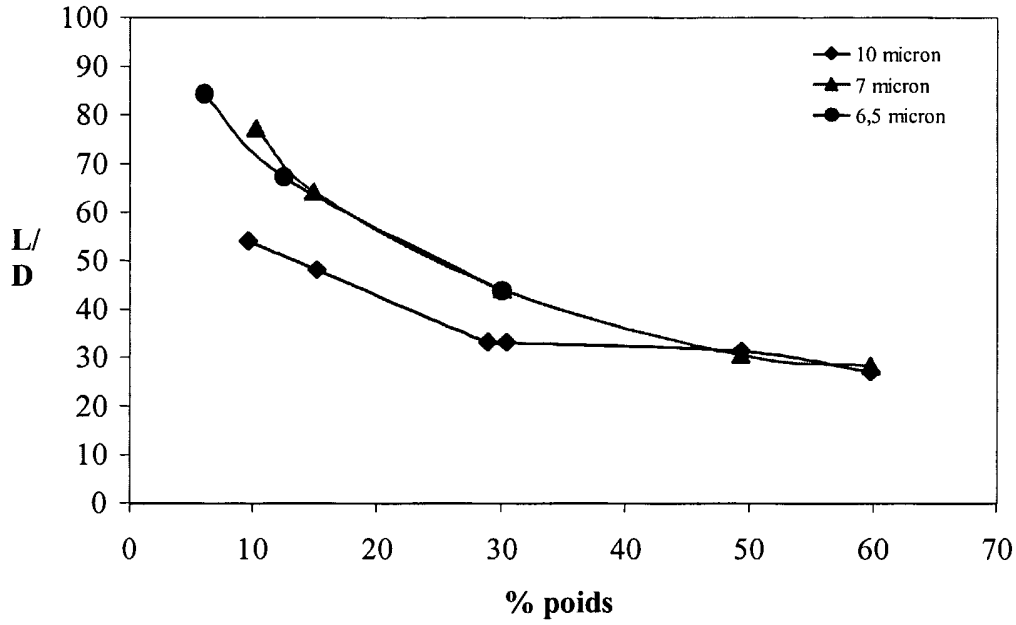
19. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile et/ou H et/ou arbre.

20. Composition selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que la composition comprenant un copolyamide hyperbranché.

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un additif choisi dans le groupe comprenant les composés de stabilisation, de pigmentation, d'ignifugation, de catalyse, de renfort, ou une charge minérale.

22. Article mis en forme à partir d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

Figure 1


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
L/
D
0
10
20
30
40
50
60
70
% poids
10 micron
7 micron
6,5 micron

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/13500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K7/14 C08J5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 313 003 A (GOODRICH CO B F) 26 April 1989 (1989-04-26) page 8 -page 9; tables I,,II claims 1-14 ---	1-22
X	EP 0 148 761 A (WIGGINS TEAPE GROUP LTD) 17 July 1985 (1985-07-17) claims 1-6 ---	1-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198647 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1986-308857 XP002237970 & JP 61 228036 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 11 October 1986 (1986-10-11) abstract --- -/--	1-5

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 April 2003	06/05/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Siemens, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/13500

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-064212 XP002237971 & JP 02 018454 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 22 January 1990 (1990-01-22) abstract -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/13500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0313003 A	26-04-1989	US 4870126 A	26-09-1989
		AU 2247888 A	27-04-1989
		BR 8805455 A	27-06-1989
		CA 1329855 A1	24-05-1994
		CN 1035670 A ,B	20-09-1989
		DE 3871321 D1	25-06-1992
		EG 18777 A	26-02-1996
		EP 0313003 A1	26-04-1989
		ES 2042684 T3	16-12-1993
		FI 884878 A ,B,	24-04-1989
		JP 1266143 A	24-10-1989
		JP 2655700 B2	24-09-1997
		KR 9514233 B1	23-11-1995
		MX 165292 B	04-11-1992
		NO 884689 A	24-04-1989
		PT 88822 A ,B	31-07-1989
		US 5008145 A	16-04-1991
EP 0148761 A	17-07-1985	AT 75184 T	15-05-1992
		AU 574751 B2	14-07-1988
		AU 3731385 A	18-07-1985
		BR 8500037 A	13-08-1985
		CA 1266540 A1	06-03-1990
		DE 3585885 D1	27-05-1992
		DK 7285 A	07-07-1985
		EP 0148761 A2	17-07-1985
		FI 850043 A ,B	07-07-1985
		GR 850024 A1	06-05-1985
		IE 57944 B1	19-05-1993
		JP 1761875 C	28-05-1993
		JP 4040373 B	02-07-1992
		JP 60158228 A	19-08-1985
		KR 9201316 B1	10-02-1992
		NO 850041 A ,B,	08-07-1985
		PT 79802 A ,B	01-02-1985
		US 4543288 A	24-09-1985
		ZA 8500076 A	28-08-1985
JP 61228036 A	11-10-1986	NONE	
JP 2018454 A	22-01-1990	JP 2887345 B2	26-04-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 02/13500

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K7/14 C08J5/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08K C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 313 003 A (GOODRICH CO B F) 26 avril 1989 (1989-04-26) page 8 -page 9; tableaux I,,II revendications 1-14 ---	1-22
X	EP 0 148 761 A (WIGGINS TEAPE GROUP LTD) 17 juillet 1985 (1985-07-17) revendications 1-6 ---	1-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198647 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1986-308857 XP002237970 & JP 61 228036 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 11 octobre 1986 (1986-10-11) abrégé --- -/--	1-5

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 avril 2003	06/05/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Siemens, T

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 02/13500

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-064212 XP002237971 & JP 02 018454 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 22 janvier 1990 (1990-01-22) abrégé -----	1-5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/EP 02/13500

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0313003	A	26-04-1989	US	4870126 A	26-09-1989
			AU	2247888 A	27-04-1989
			BR	8805455 A	27-06-1989
			CA	1329855 A1	24-05-1994
			CN	1035670 A ,B	20-09-1989
			DE	3871321 D1	25-06-1992
			EG	18777 A	26-02-1996
			EP	0313003 A1	26-04-1989
			ES	2042684 T3	16-12-1993
			FI	884878 A ,B,	24-04-1989
			JP	1266143 A	24-10-1989
			JP	2655700 B2	24-09-1997
			KR	9514233 B1	23-11-1995
			MX	165292 B	04-11-1992
			NO	884689 A	24-04-1989
			PT	88822 A ,B	31-07-1989
			US	5008145 A	16-04-1991
EP 0148761	A	17-07-1985	AT	75184 T	15-05-1992
			AU	574751 B2	14-07-1988
			AU	3731385 A	18-07-1985
			BR	8500037 A	13-08-1985
			CA	1266540 A1	06-03-1990
			DE	3585885 D1	27-05-1992
			DK	7285 A	07-07-1985
			EP	0148761 A2	17-07-1985
			FI	850043 A ,B	07-07-1985
			GR	850024 A1	06-05-1985
			IE	57944 B1	19-05-1993
			JP	1761875 C	28-05-1993
			JP	4040373 B	02-07-1992
			JP	60158228 A	19-08-1985
			KR	9201316 B1	10-02-1992
			NO	850041 A ,B,	08-07-1985
			PT	79802 A ,B	01-02-1985
			US	4543288 A	24-09-1985
			ZA	8500076 A	28-08-1985
JP 61228036	A	11-10-1986	AUCUN		
JP 2018454	A	22-01-1990	JP	2887345 B2	26-04-1999