

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 980 201

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

11 58321

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 73/10** (2013.01), **B 01 J 13/14**, **C 08 L 79/08**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.09.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.13 Bulletin 13/12.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : JEOL, STEPHANE, MOLLET,
VINCENT et PACI BENJAMIN.

⑦③ Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑤④ **POLYIMIDES THERMOPLASTIQUES.**

⑤⑦ La présente invention concerne des polyimides ther-
moplastiques et leur synthèse. L'invention concerne notam-
ment un procédé de fabrication de polyimides semi-
aromatiques thermoplastiques par polymérisation à l'état
solide d'un sel solide de carboxylate d'ammonium formé à
partir d'une diamine aliphatique et d'un acide tétracarboxy-
lique aromatique, permettant l'obtention de poudres de gra-
nulométries contrôlées.

FR 2 980 201 - A1



Polyimides thermoplastiques

5 La présente invention concerne des polyimides thermoplastiques et leur synthèse. L'invention concerne notamment un procédé de fabrication de polyimides semi-aromatiques thermoplastiques par polymérisation à l'état solide d'un sel solide de carboxylate d'ammonium formé à partir d'une diamine aliphatique et d'un acide tétracarboxylique aromatique, permettant l'obtention de poudres de
10 granulométries contrôlées.

ART ANTERIEUR

Les polyimides (PI) aromatiques sont des polymères présentant des propriétés thermiques et mécaniques remarquables, ce qui les destine légitimement à des
15 applications hautes performances dans différents domaines tel que l'aéronautique. Néanmoins, ces polyimides aromatiques sont considérés comme des thermodurs et infusibles et nécessitent l'utilisation de procédés de synthèse en solution dans des solvants toxiques, cancérigènes pour certains, à partir de diamines aromatiques et de dianhydrides aromatiques. Le procédé de synthèse
20 des polyimides le plus connu et répandu est un procédé deux étapes qui consiste à faire réagir dans une première étape dans un solvant, comme le diméthyle acétamide, les crésols ou encore dans la N-méthylpyrrolidone, un dianhydride aromatique avec une diamine aromatique pour former un intermédiaire appelé polyacide amique, qui est ensuite transformé en polyimide dans une seconde
25 étape par élévation de la température ou par une déshydratation chimique.

Lors de la première étape, les amines ouvrent les cycles anhydride et donnent lieu à une fonction amide acide appelée souvent acide amique. Le polyacide amique formé est soluble dans le solvant de synthèse et est transformé par
30 cyclisation en polyimide qui le plus souvent est insoluble. Par exemple, pour faire un film en polyimide, on verse une solution de polyacide amique sur une surface chauffante. Lors du chauffage de la surface chauffante, le solvant s'évapore et la cyclisation se fait : on obtient alors un film de polyimide. Il apparaît clairement que

les très hautes performances des polyimides aromatiques nécessitent l'utilisation de monomères cancérigènes comme le sont les diamines aromatiques, des procédés de synthèse et de mise en forme complexes et peu respectueux de l'environnement nécessitant l'utilisation de solvants toxiques et cancérigènes également. En outre, ces polyimides aromatiques sont souvent considérés
5 comme des polymères thermodurcissables en raison de leur caractère non fusibles.

Pour rendre les polyimides aromatiques fusibles donc transformables par les
10 techniques d'extrusion ou d'injection notamment, il est connu d'utiliser des diamines aromatiques plus flexibles donnant lieu à des polyimides amorphes de température de transition vitreuse T_g proche de 200°C connus sous le nom de polyétherimide dont Ultem est un nom commercial. Des procédés développés consistent à réaliser la polymérisation à l'état fondu entre 275 et 290°C comme
15 dans le brevet US3833546 à partir d'un mélange direct de dianhydride aromatique et de diamine aromatique ou d'acide tétracarboxylique aromatique et de diamine aromatique. Dans ce cas, le contrôle de la stœchiométrie des réactifs n'est pas optimal, des réactions de dégradation rapides ont lieu. Le premier inconvénient est encore une fois l'utilisation de diamines aromatiques. Le deuxième
20 inconvénient est que lorsque la température d'utilisation est supérieure à la T_g du polyimide, le polyimide perd sa tenue mécanique en raison de son caractère amorphe. Enfin, en tant que polymère amorphe, les propriétés mécaniques dépendent principalement de la masse molaire qui doit être supérieure à la masse molaire entre enchevêtrements : pour ces polymères, cela implique d'avoir des
25 masses molaires non négligeables, ce qui s'accompagne d'une viscosité importante à l'état fondu. Ces polyimides aromatiques flexibles sont malgré tout considérés comme des thermoplastiques.

Les polyimides semi-aromatiques constituent une approche intéressante aux
30 problèmes posés car ils peuvent être semi-cristallins et avoir des températures de fusion compatibles avec les températures de transformation des thermoplastiques, une température de fusion généralement inférieure à 330°C , et donc être transformables par les procédés de mise en œuvre connus pour les

thermoplastiques, similaires à des polyamides, tout en bénéficiant d'une excellente tenue en température.

Il existe différentes méthodes de synthèse, à commencer par la synthèse en solution comme décrite pour les polyimides aromatiques. Un exemple de
5 synthèse en solution de polyimide est décrite par Cor Koning dans la revue Polymer 1998, volume 39, 16, pages 3697-3702. Les auteurs synthétisent des polyimides en solution à partir de dianhydride 3,3'-4,4'-biphénylététracarboxylique et de diamines aliphatiques contenant entre 4 et 10 groupes méthylènes. Les
10 polyimides obtenus possèdent des températures de fusion inférieures à 330°C. Des polymérisations à l'état fondu sont décrites le brevet US2710853 à partir de diamine aliphatique et d'anhydride pyromellitique ou de dérivés diester diacide d'anhydride pyromellitique selon des procédés connus de synthèse de polyamides. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle nécessite de
15 choisir une température de synthèse supérieure à la température de fusion du polyimide formé pendant des temps longs, ce qui engendre des dégradations thermiques significatives et importantes.

Pour remédier à ce problème, une équipe japonaise (Inoue et al dans
20 Macromolecules 1997, 30, 1921-1928 « High Pressure Synthesis of Aliphatic-Aromatic Polyimides via Nylon-Salt-Type Monomers derived from aliphatic diamines and pyromellitic acid and biphenyltetracarboxylic acid ») a identifié une méthode de polymérisation de sel d'acide tétracarboxylique aromatique et de diamines aliphatiques à l'état solide. Les auteurs préparent ainsi un sel qui est
25 pressé sous des pressions de plusieurs centaines de bar pour donner lieu à des objets tels des disques, et chauffent ensuite les disques formés à une température donnée sous différentes pressions. Lors du chauffage, la réaction se produit et génère de l'eau, ce qui montre que la réaction a eu lieu et se ferait très rapidement. En revanche, ces objets formés sont non manipulables et
30 inutilisables en tant que tels.

Le problème des procédés envisagés par ces auteurs réside dans le fait qu'il est nécessaire d'extraire l'eau de réaction formée lors de la mise en forme, ce qui

engendre soit des défauts dans les pièces, des temps longs de transformation engendrant des coûts de transformation excessifs et peuvent donner des pièces de qualité non optimale avec des problèmes de porosité et d'aspect de surface, soit d'adapter ou de changer les équipements destinés à l'utilisation de polymères non réactifs.

Il était donc nécessaire de mettre au point un procédé de préparation de tels polyimides semi-aromatiques évitant ces inconvénients.

Par ailleurs, il existe des applications pour lesquelles il est nécessaire que les polymères se présentent sous la forme de poudres. C'est le cas notamment du frittage laser ou des procédés de fabrication de composites à fibres continues à partir de poudres par poudrage d'étoffes ou pultrusion de monofil de verre ou de carbone, ou encore d'autres procédés. Les technologies de production de poudres de polymères connues nécessitent soit de dissoudre un polymère dans un solvant et de précipiter dans un non solvant ; mais ceci implique l'utilisation de solvants toxiques et cancérigènes, soit de mélanger à l'état fondu le polymère avec une espèce non miscible de sorte à générer une ségrégation du polymère souhaitée, soit de broyer des granulés de polymères formulés ce qui impose des étapes de micronisation et de séchages supplémentaires. Quel que soit le cas cité, les procédés sont complexes et coûteux.

INVENTION

Il vient d'être mis en évidence par la demanderesse qu'il était possible de préparer de manière industrielle et efficace de la poudre de polyimides semi-aromatiques pour diverses applications. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'une polymérisation à l'état solide d'un sel solide de carboxylate d'ammonium formé à partir d'une diamine aliphatique et d'un acide tétracarboxylique aromatique. Les polyimides obtenus sont des thermoplastiques semi-cristallins et ont comme propriété de ne pas libérer ou absorber de l'eau lors des étapes ultérieures de transformation comme par exemple la pultrusion, l'extrusion, ou le moulage par injection. Le procédé de l'invention permet l'obtention de poudres de

granulométries contrôlées puisque la réaction de polymérisation se produit à l'état solide.

On peut notamment utiliser ces poudres pour la réalisation d'articles composites, pour la production d'articles par frittage laser, pour le revêtement, ou dans le domaine de la cosmétique.

Par ailleurs, la polymérisation à l'état solide permet d'éviter l'utilisation de solvants cancérigènes ou néfastes pour l'environnement.

10

Un autre avantage du procédé de l'invention est la faculté d'effectuer une polymérisation à une température relativement faible permettant d'éviter des dégradations thermiques du sel et du polyimide formé.

La présente invention concerne ainsi un procédé d'obtention de particules solides de (co)polyimide (I) semi-aromatique et semi-cristallin présentant un diamètre médian D50 compris entre 0,01 et 2 mm, ledit (co)polyimide est thermoplastique et présente une température de fusion comprise entre 50 et 350°C, comprenant au moins les étapes suivantes :

20

(a) on place dans un réacteur un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide tétracarboxylique aromatique ;

(b) on effectue une polymérisation à l'état solide à partir du sel de l'étape (a) pour obtenir le (co)polyimide (I) à une pression absolue comprise entre 0,005 et 1 MPa et à une température T obéissant à la relation suivante :

25

$$T_f \text{ du sel de l'étape (a)} > T > T_g \text{ du (co)polyimide (I) à obtenir}$$

(c) on récupère les particules solides (co)polyimide (I).

30

L'invention concerne également des particules solides de (co)polyimide (I) susceptibles d'être obtenues par le procédé tel que décrit précédemment.

La présente invention concerne également des particules solides de (co)polyimide (I) semi-aromatique et semi-cristallin présentant un diamètre médian D50 compris entre 0,01 et 2 mm, ledit polyimide est thermoplastique et présente une température de fusion comprise entre 50 et 350°C ; ce (co)polyimide étant obtenu à partir d'un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide tétracarboxylique.

Définitions

On entend par semi-cristallin, un polyimide présentant une phase amorphe et une phase cristalline, ayant par exemple un taux de cristallinité compris entre 1% et 85%. Les (co)polyimides selon la présente invention présentent préférentiellement une température de transition vitreuse Tg inférieure ou égale à 200°C, plus préférentiellement inférieure à 150°C.

On entend par polyimide thermoplastique, un polyimide présentant une température au-delà de laquelle la matière se ramollit et fond et qui, au dessous de celle-ci, devient dure.

On entend par diamètre médian D50, la médiane qui sépare en deux parties d'aires égales la courbe de répartition granulométrique en volume. Les analyses granulométriques peuvent être effectuées au moyen d'un granulomètre à diffraction laser Mastersizer X à banc optique étendu de la Société Malvern Instruments SA permettant de caractériser des tailles de particules comprises entre 2 et 2000 µm. La distribution étant volumique, le diamètre médian correspondra à 50% du volume total des particules. De plus, le diamètre médian donné, correspond au diamètre d'une sphère équivalente ; en supposant que tous les objets ont une forme équivalente à une sphère.

La détermination de la température de fusion du sel est préférentiellement effectuée par la mesure de la température de fin de l'endotherme mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »),

à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1, en chauffant le sel à partir de 20°C à une vitesse de 10°C/min.

La détermination de la température de fusion du (co)polyimide est
5 préférentiellement effectuée au pic de l'endotherme de fusion mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »), à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1, en chauffant le (co)polyimide à partir de 20°C à une vitesse de 10°C/min.

10 On entend par particules selon la présente invention des objets pouvant prendre diverses formes telles que des formes sphériques, sensiblement sphériques, quasi-sphériques, polyédriques, ovoïdes et/ou ellipsoïdales et pouvant présenter en surface des aspérités ou de petites cavités formant des irrégularités, générés par des bulles de gaz par exemple. Les particules peuvent être des microbilles,
15 des perles, des agrégats, des granules, des agglomérats, des grains, de la poudre ou autres.

La présente invention concerne la synthèse de (co)polyimides (I) à partir d'un ou plusieurs acides tétracarboxyliques aromatiques et une ou plusieurs diamines
20 aliphatiques. Les polymères obtenus à partir d'une seule diamine et d'un seul acide tétracarboxylique sont des polyimides, généralement appelés homopolyimides. La réaction entre au moins 3 monomères différents produit un copolyimide. Les (co)polyimides peuvent être définis par la composition molaire en chaque monomère constitutif.

25

Monomères

Les acides tétracarboxyliques aromatiques de l'invention présentent préférentiellement des fonctions acides carboxyliques dans des positions telles qu'elles permettent généralement de former deux fonctions anhydrides d'acides
30 sur une même molécule par une réaction de déshydratation. Les acides tétracarboxyliques de la présente invention présentent généralement deux paires de fonctions acides carboxyliques, chaque paire de fonction étant liée à un atome de carbone adjacent, en α et β . Les fonction acides tétracarboxyliques peuvent

être obtenues à partir de dianhydrides d'acides par hydrolyse des fonctions anhydrides. Des exemples de dianhydrides d'acides et d'acide tétracarboxyliques, dérivés des dianhydrides, sont décrits dans le brevet US7932012.

- 5 Les acides tétracarboxyliques aromatiques de l'invention peuvent également porter des groupes fonctionnels, tels que notamment par exemple le groupe -SO₃X, avec X=H ou un cation, tels que Na, Li, Zn, Ag, Ca, Al, K et Mg.

On préfère notamment les acides tétracarboxyliques aromatiques choisis dans le
 10 groupe comprenant : l'acide pyromellitique, l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,3,3',4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-biphényltétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,2,3,4-cyclopentantétracarboxylique, l'acide 1,2,5,6-
 15 naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,3,6,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,3,5,6-pyridinetétracarboxylique, l'acide 3,4,9,10-perylènetétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-tétraphénylsilanetétracarboxylique, l'acide tétrahydrofuran-2,3,4,5-tétracarboxylique, et l'acide 2,2'-bis-(3,4-bicarboxyphenyl) hexafluoropropane tétracarboxylique.

20

Les diamines aliphatiques de l'invention peuvent être décrites comme des molécules de formule NH₂-R-NH₂ avec un radical R divalent hydrocarboné et aliphatique saturé et/ou insaturé, linéaire ou branché, cycloaliphatique ou alkyl aromatique, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

25

Le radical R comprend généralement de 2 à 50 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 36 atomes de carbone. Le radical R peut éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tel que O, N, P ou S. le radical R peut comprendre un ou plusieurs groupes fonctionnels comme des
 30 fonctions hydroxyles, sulfones, cétones, éthers ou autres.

Les diamines de l'invention sont dites aliphatiques dans la mesure où les fonctions amines ne sont pas liées de manière covalente à un atome de carbone d'un groupement aromatique comme un phényle par exemple.

- 5 Les diamines peuvent notamment être des diamines en positions α,ω contenant de 15 à 20 groupes méthylènes. Les diamines de l'invention portent préférentiellement deux fonctions amine primaire.

10 Les diamines aliphatiques peuvent par exemple être choisies dans le groupe comprenant : le 1,2-diaminoéthane, le 1,3-diaminopropane, le 1,4-diaminobutane, le 1,5-diaminopentane, le 2-méthyl-1,5-diaminopentane, l'hexaméthylène diamine, la 3-méthyl-hexaméthylène diamine, la 2,5-diméthyl-hexaméthylène diamine, la 2,2,4- et 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène diamine, le 1,7-diaminoheptane, le 1,8-
15 diaminooctane, la 2,2,7,7-tétraméthyl-octaméthylène diamine, le 1,9-diaminonane, la 5-méthyl-1,9-diaminononane, le 1,10-diaminodécane, le 1,11-diaminoundécane, le 1,12-diaminododécane, le 1,13-diaminotridécane, le 1,14-diaminotétradécane.

20 Les diamines cycloaliphatiques sont par exemple choisies dans le groupe comprenant l'isophorone diamine, le 1,3-diaminocyclohexane, le 1,4-diaminocyclohexane, et le diaminodicyclohexyl-méthane.

25 Les diamines alkylaromatiques sont par exemple de formule $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{-Ph-(CH}_2)_{n'}\text{-NH}_2$ avec n et n' étant des nombres entiers non nuls, indépendants l'un de l'autre, et avantageusement compris entre 1 et 4 et Ph étant un groupe phényle. On peut citer par exemple la méta-xylylène diamine et la para-xylylène diamine.

30 On peut citer des exemples de diamines contenant des hétéroatomes comme les polyétherdiamines telles que les Jeffamine® et Elastamine® commercialisées par Hunstman. Il existe une variété de polyéther, composés de motifs oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, oxyde de tétraméthylène.

Etape (a)

Lors de l'étape (a) du procédé, on place ainsi dans un réacteur un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide tétracarboxylique.

5

Un tel sel peut être synthétisé de diverses manières, connues de l'homme du métier.

10

On peut par exemple procéder à une addition d'une diamine aliphatique dans une solution comprenant l'acide tétracarboxylique. On peut également dissoudre l'acide tétracarboxylique dans un solvant tel que de l'alcool, comme l'éthanol ou du méthanol par exemple, et faire de même pour la diamine aliphatique. Ces deux solutions sont alors mélangées sous agitation. Le sel de carboxylate d'ammonium formé peut être insoluble dans le solvant utilisé et ainsi précipiter. Le sel peut alors être récupéré par filtration, lavé et séché et éventuellement broyé.

15

20

On peut également réaliser une solution de sel de carboxylate d'ammonium puis la concentrer à chaud et ensuite la refroidir. Le sel cristallise alors et les cristaux sont récupérés et séchés. La concentration de la solution peut être obtenue par évaporation du solvant comme l'eau ou l'alcool ou selon un autre procédé par addition d'acide tétracarboxylique et/ou de diamine aliphatique. On peut également procéder à une saturation de la solution, c'est-à-dire effectuer un procédé qui permet de modifier la concentration du sel dans la solution à une valeur compatible avec une cristallisation de celui-ci. Généralement cette concentration est au moins égale et plus préférentiellement supérieure à la concentration de saturation du sel à la température considérée. Plus précisément, cette concentration correspond à une sursaturation de la solution du sel. On peut également travailler à une pression permettant d'évaporer le solvant de la solution, tel que l'eau ou l'alcool, pour saturer la solution et provoquer la cristallisation. On peut aussi saturer la solution par addition successive ou simultanée d'un flux d'acide tétracarboxylique et d'un flux de diamine dans une solution de sel.

25

30

A titre d'exemple, on dissout l'acide tétracarboxylique dans de l'alcool, comme l'éthanol par exemple, dans un premier milieu. On dissout la diamine aliphatique dans de l'alcool dans un autre milieu et on mélange ensuite les deux milieux sous agitation. Le sel obtenu précipite.

5

A la fin de cette synthèse le sel peut être sous forme de poudre sèche, sous forme de poudre dispersée dans un solvant, ou dissout en solution. On peut récupérer le sel par filtration dans le cas d'un précipitât et désagréger le gâteau de filtration si nécessaire. Dans le cas où le sel est dissout en solution, on peut le récupérer par un procédé de cristallisation par concentration, sursaturation ou en le faisant précipiter par addition d'un non solvant. Le sel cristallisé peut alors être récupéré par filtration et le gâteau de filtration peut être désagrégué si nécessaire. Un autre procédé permettant de récupérer les particules dispersées de sel sec est l'atomisation de la solution, c'est-à-dire notamment une opération d'évaporation soudaine du solvant pulvérisé sous forme de fines gouttelettes afin de récupérer les particules dispersées de sel.

20

Etape (b)

Lors de l'étape (b) du procédé, on effectue ainsi une polymérisation à l'état solide à partir du sel de l'étape (a) pour obtenir le (co)polyimide (I) à une pression absolue comprise entre 0,005 et 1 MPa et à une température T obéissant à la relation telle que décrite précédemment.

25

La pression absolue lors de l'étape (b) est préférentiellement comprise entre 0,005 MPa et 0,2 MPa.

La température lors de l'étape (b) est préférentiellement comprise entre 50°C et 250°C.

30

Le procédé de polymérisation à l'état solide peut être réalisé selon les procédés classiques connus de l'homme du métier. Le principe fondamental de ces procédés consiste à porter le sel de départ, sous air ou dans une atmosphère inerte ou sous vide, à une température inférieure à son point de fusion mais
5 suffisante pour permettre la réaction de polymérisation, généralement supérieure à la température de transition vitreuse du (co)polyimide. Un tel procédé peut donc comprendre brièvement :

- a) un chauffage du produit par diffusion conductive, convective ou par radiation,
- 10 b) un inertage par application de vide, balayage par un gaz neutre tel que l'azote, le CO₂, ou la vapeur surchauffée, ou application d'une surpression,
- c) une élimination du sous-produit de condensation par évaporation puis, balayage du gaz vecteur ou concentration de la phase gaz,
- d) une agitation mécanique ou fluidisation de la phase solide par le gaz vecteur
15 ou vibrations peut être souhaitable afin d'améliorer les transferts thermiques et massiques et également prévenir tout risque d'agglomération du solide divisé.

Préférentiellement, on utilise dans l'étape b) un moyen de maintien en mouvement des particules de sel de (co)polyimides afin de prévenir une
20 agrégation de ces particules. On peut utiliser pour ce faire une agitation mécanique, tel qu'un agitateur, une mise en rotation du réacteur, ou une agitation par vibrations, ou une fluidification par un gaz vecteur.

La masse molaire moyenne en nombre M_n des polyimides peut être comprise
25 entre 500 g/mol à 50000 g/mol.

Le contrôle de la masse molaire moyenne en nombre peut être obtenu :

- par l'utilisation de limiteurs de chaînes, c'est-à-dire des molécules choisies parmi les monoamines, les monoanhydrides ou les diacides en positions α, β
30 telles qu'ils peuvent former une fonction anhydride par réaction de déshydratation. Des exemples de limiteurs de chaîne sont l'anhydride phtalique, l'acide 1,2-benzènediacarboxylique, la benzylamine, le 1-aminopentane, 1-aminohexane, et le 1-aminoheptane.

- par un déséquilibre stœchiométrique $r = [\text{acide tétracarboxylique}] / [\text{diamine}]$
- par l'utilisation d'agents de branchement, c'est-à-dire des molécules de fonctionnalité supérieure à 3
- par l'ajustement des conditions opératoires de synthèses telles que le temps
5 de séjour, la température, l'humidité ou la pression
- par une combinaison de ces différents moyens.

Le contrôle de la stœchiométrie peut être fait à n'importe quel moment du procédé de fabrication.

10

On peut utiliser des catalyseurs, ajoutés à n'importe quel moment du procédé, tel que par exemple en mélange avec la diamine et/ou l'acide tétracarboxylique, en mélange au sel formé soit en solution soit par imprégnation à l'état solide.

15 **Compositions**

On peut utiliser le (co)polyimide de l'invention pour faire de compositions qui sont généralement obtenues par mélange des différents composés, charges et/ou additifs. On procède à plus ou moins haute température, à plus ou moins haute force de cisaillement selon la nature des différents composés. Les composés
20 peuvent être introduits simultanément ou successivement. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, puis fondue et soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. On peut, selon des modes de réalisations particuliers, effectuer des pré-mélanges, en fondu ou non, avant préparation de la composition finale. On peut par exemple effectuer un pré-
25 mélange dans une résine, par exemple du (co)polyimide, de façon à réaliser un mélange maître.

L'invention concerne ainsi également un procédé de fabrication d'une composition par mélange, en fondu ou non, de particules solides de (co)polyimides (I) avec
30 des charges de renfort ou de remplissage et/ou des agents modificateurs du choc et/ou des additifs.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs autres polymères.

La composition selon l'invention peut comprendre entre 20 et 90 % en poids, 5
préférentiellement entre 20 et 70 % en poids, et plus préférentiellement entre 35 et 65% en poids de (co)polyimide selon l'invention obtenu par le procédé de polymérisation tel que décrit précédemment, par rapport au poids total de la composition.

10 La composition peut en outre comprendre des charges de renfort ou de remplissage. Les charges de renfort ou de remplissage sont des charges classiquement utilisées pour la réalisation de compositions thermoplastiques, notamment à base de polyamide. On peut notamment citer les charges fibreuses de renfort, telles que des fibres de verre, des fibres de carbone, ou des 15
fibres organiques, les charges non fibreuses, telles que des charges particulières, lamellaires et/ou les nanocharges exfoliables ou non exfoliables comme l'alumine, le noir de carbone, les argiles, le phosphate de zirconium, le kaolin, le carbonate de calcium, le cuivre, les diatomées, le graphite, le mica, la silice, le dioxyde de titane, les zéolites, le talc, la wollastonite, les charges 20
polymériques telles que, par exemple, des particules de diméthacrylates, les billes de verre ou de la poudre de verre. On préfère notamment utiliser les fibres de renfort, telles que les fibres de verre.

La composition selon l'invention peut comprendre entre 5 et 60 % en poids de 25
charges de renfort ou de remplissage, préférentiellement entre 10 et 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention comprenant le (co)polyimide tel que défini précédemment peut comprendre au moins un agent modificateur du choc, c'est-à- 30
dire un composé capable de modifier la résistance aux chocs d'une composition (co)polyimide. Ces composés modificateurs du choc comprennent préférentiellement des groupements fonctionnels réactifs avec le (co)polyimide. On entend selon l'invention par groupements fonctionnels réactifs avec le

(co)polyimide, des groupements capables de réagir ou d'interagir chimiquement avec les fonctions résiduelles anhydride, acide ou amine du (co)polyimide, notamment par covalence, interaction ionique ou hydrogène ou liaison de van der Walls. De tels groupements réactifs permettent d'assurer une bonne dispersion
5 des agents modificateurs de chocs dans la matrice (co)polyimide. On peut citer par exemple les fonctions anhydrides, époxydes, esters, amines, acides carboxyliques, les dérivés carboxylates ou sulfonates.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs
10 généralement utilisés pour la fabrication de compositions polyimides ou polyamides. Ainsi, on peut citer les lubrifiants, les agents ignifugeants, les plastifiants, les agents nucléants, les agents anti-UV, les catalyseurs, les antioxydants, les antistatiques, les colorants, les matifiants, les additifs d'aide au moulage ou autres additifs conventionnels.

15 Ces charges, agents de renfort de chocs et/ou additifs peuvent être ajoutés au (co)polyimide par des moyens usuels adaptés bien connus dans le domaine des plastiques techniques, tel que par exemple lors de la salification, après la salification, lors de la polymérisation à l'état solide, ou en mélange en fondu.

20 Les compositions polyimides sont généralement obtenues par mélange des différents composés entrant dans la composition à froid ou en fondu. 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
25 simultanément ou successivement. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, puis fondue et soumise à une force de cisaillement, et véhiculée.

On peut mélanger tous les composés en phase fondue au cours d'une unique
30 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. On peut, selon des modes de réalisations

particuliers, effectuer des pré-mélanges, en fondu ou non, de certains des composés avant préparation de la composition finale.

Applications

- 5 Le (co)polyimide ou les diverses compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour tout procédé de mise en forme de fabrication d'articles plastiques.

L'invention concerne ainsi également un procédé de fabrication d'article plastique mettant en œuvre des particules solides de (co)polyimide (I). On peut citer à cette
10 effet diverses techniques telles que le procédé de moulage, notamment le moulage par injection, l'extrusion, l'extrusion soufflage, ou encore le rotomoulage, notamment dans le domaine de l'automobile ou de l'électronique et de l'électricité par exemple. Le procédé d'extrusion peut notamment être un procédé de filage ou de fabrication de films.

15

La présente invention concerne par exemple la fabrication d'articles de type étoffes imprégnées ou articles composites à fibres continues. Ces articles peuvent notamment être fabriqués par mise en présence d'une étoffe et des particules de (co)polyimide selon l'invention à l'état solide ou fondu. Les étoffes
20 sont des surfaces textiles obtenues par assemblage de fils ou de fibres solidarisés par un procédé quelconque, tel que notamment collage, feutrage, tressage, tissage, tricotage. Ces étoffes sont aussi désignées comme des réseaux fibreux ou filamenteux, par exemple à base de fibres de verre, de fibres de carbone ou autres. Leur structure peut être aléatoire, unidirectionnelle (1D), ou
25 multidirectionnelle (2D, 2,5D, 3D ou autre).

Les particules de (co)polyimides de l'invention peuvent notamment être utilisées dans des procédés de fabrication d'articles par fusion sélective de couches de poudre de polymères, notamment le prototypage rapide par frittage en phase
30 solide à l'aide d'un laser. La fabrication par fusion sélective de couches est un procédé de fabrication d'articles consistant à déposer des couches de matériaux sous forme de poudre, à fondre de manière sélective une partie ou un domaine d'une couche, et de venir déposer une nouvelle couche de poudre et de fondre de

nouveau une partie de cette couche et ainsi de suite de manière à obtenir l'objet désiré. La sélectivité de la partie de la couche à fondre est obtenue par exemple grâce à l'utilisation d'absorbeurs, d'inhibiteurs, de masques, ou à travers l'apport d'énergie focalisée, comme par exemple un rayonnement électromagnétique tel qu'un rayon laser. On préfère notamment le frittage par additivation de couches, particulièrement le prototypage rapide par frittage à l'aide d'un laser.

Un langage spécifique est utilisé dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ce langage spécifique. Des modifications, améliorations et perfectionnements peuvent notamment être envisagés par une personne au fait du domaine technique concerné sur la base de ses propres connaissances générales.

Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

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

20

PARTIE EXPERIMENTALE

Normes de mesures :

Les températures de fusion (T_f) et de cristallisation au refroidissement (T_c) des (co)polyimides sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry »), à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1, à une vitesse de 10°C/min. Les T_f et T_c des (co)polyimides sont déterminées au sommet des pics de fusion et de cristallisation. La température de transition vitreuse (T_g) déterminée sur le même appareil à une vitesse de 40 °C/min (lorsque cela est possible, elle est déterminée à 10°C/min et spécifiée dans les exemples). Les mesures sont faites après fusion du (co)polyimide formé à $T > (T_f$ du (co)polyimide + 20°C).

30

Pour la détermination de la température de fusion du sel, on considère la température de fin de l'endotherme mesurée par chauffage du sel à 10°C/min.

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) est réalisée sur un appareil Perkin-Elmer TGA7 sur un échantillon d'environ 10 mg. Les conditions précises d'utilisation (température, temps, vitesse de chauffe) sont définies dans les exemples.

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer la stabilité thermique des polyimides mais nous l'utilisons également ici pour calculer le rendement de la réaction de transformation du sel en polyimide de la manière suivante :

- Chauffage à 10°C/min d'un échantillon de sel polymérisé par le procédé de l'invention de 30°C à 300°C. Détermination de la perte de masse observée notée y%.
- Détermination du taux de réaction η par le calcul $\eta = (1+x)/(1+y)-1$, avec x le rapport de la masse molaire du « sel PI » en g/mol sur la masse molaire d'une unité répétitive PI. Par exemple, pour le PI 12PMA préparé à partir d'acide pyromellitique (PMA) et de 1,12-diaminododécane, $x=15,85\%$; pour le PI 13PMA préparé à partir de PMA et de 1,13-diaminotridécane, $x=15,38\%$.

L'analyse infra-rouge par transformée de Fourier (IRTF) est effectuée sur appareil Bruker Vector 22 (en réflexion, ATR Diamant) sur la poudre de polyimide formé.

L'analyse RMN du proton est effectuée sur un spectromètre Bruker AV500 dans un mélange D₂O/CD₃OD 50/50 en volume à température ambiante pour les sels et dans le *m*-crésol à 110°C pour les polyimides.

L'analyse de la granulométrie est réalisée sur un appareil SYMPATEC HELOS H1302 en voie sèche avec une pression de dispersion de 2 bar d'azote.

Exemple 1 : Préparation d'un polyimide PI 12PMA à partir d'un sel 12PMA synthétisé dans l'éthanol pur

Dans un réacteur de 5L sont introduits 40 g (0,15mol) d'acide pyromellitique à 94,9% (Sigma-Aldrich) et 2 litres d'éthanol pur. Le milieu réactionnel est agité et

chauffé à 70°C sous léger balayage d'azote. Dans un ballon de 1L, on dissout 30,5 g (0,15mol) de 1,12-diaminododécane à 98% (TCI Europe N.V.) dans 500 mL d'éthanol pur à température ambiante. Cette solution est ensuite placée dans une ampoule de coulée raccordée au réacteur 5L et ajoutée goutte-à-goutte en 1

5 heure à la solution éthanolique d'acide pyromellitique. Le contact entre la diamine et l'acide pyromellitique engendre la formation d'un sel qui précipite immédiatement sous agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation vigoureuse pendant 3h 30 min à 70°C et sous azote.

10 La poudre de sel est récupérée par filtration sur Büchner et lavée à l'éthanol, puis broyée et séchée sous vide à 50°C pendant une nuit. Le rendement massique est de 95%. La poudre est blanche et fine. La température de fusion du sel est de 260°C.

15 **Polymérisation**

La poudre de sel 12PMA est placée dans un ballon cannelé fixé sur un appareil rotavapeur et mis sous léger balayage d'azote. La pression est égale à la pression atmosphérique. Le ballon est plongé dans un bain d'huile à 200°C et mis en rotation pendant 8 heures. La poudre de PI 12PMA obtenue est blanche,

20 parfaitement sèche. Les particules présentent un diamètre médian D50 de 73 µm. Une analyse en ATG est effectuée sur le produit final, par une chauffe de 40°C à 300°C à 10°C/min. Il n'apparaît aucune perte de masse détectable, indiquant que la poudre de sel 12PMA s'est transformée de manière quantitative en poudre de PI 12PMA.

25

L'analyse IRTF de la poudre de PI 12PMA présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions imide à 1699 et 1767 cm⁻¹ et on note l'absence de bandes d'absorption caractéristiques des fonctions amine. L'analyse RMN du proton confirme la présence de fonctions imides formées et la stœchiométrie 1 :1

30 des motifs issus des diamines et acides tétracarboxyliques, c'est-à-dire l'absence de perte de monomères lors de la production de la poudre de PI 12PMA.

La poudre de PI 12PMA a une température de fusion de 303°C (enthalpie de fusion $\Delta H_f=35\text{J/g}$), une température de cristallisation de 274°C et une $T_g=101^\circ\text{C}$.

Extrusion

- 5 La poudre de PI 12PMA est extrudée sous la forme de jonc en plaçant 10 g du PI 12PMA ainsi préparés dans une micro-extrudeuse bi-vis (« micro-compounder ») DSM MIDI 2000 (volume 15 cm³) préalablement chauffé à 340 °C et avec une vitesse de vis de 100 tours par minute.
- 10 La micro-extrudeuse possède un canal de recirculation qui permet d'ajuster le temps de séjour dans la bi-vis. Nous avons choisi 1 min de temps de séjour : le couple exercé sur le moteur de rotation des vis est stable, signe que le milieu fondu évolue peu. Après 1 minute de temps de séjour, le polyimide fondu est extrudé sous la forme d'un jonc et coulé dans un bac d'eau puis granulé. Les
- 15 propriétés thermiques du polyimide sont $T_f=305^\circ\text{C}$, et $T_c=287^\circ\text{C}$.

Exemple 2 : Préparation d'un polyimide PI 12PMA à partir d'un sel 12PMA synthétisé dans un mélange eau/éthanol

- Dans un ballon tricol de 350mL sont introduits 2,684 g (0,009 mol) d'acide
- 20 pyromellitique à 84,1% (les impuretés étant de l'eau) et 150 mL d'un mélange eau/ethanol 50/50 en volume. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 80°C sous léger balayage d'azote : l'acide pyromellitique est ainsi solubilisé. Dans un ballon de 100 mL, on dissout 1,83 g (0,009mol) de 1,12-diaminododécane à 98% dans 50 mL d'un mélange eau/éthanol 50/50 en volume à température ambiante.
 - 25 Cette solution est ensuite placée dans une ampoule de coulée raccordée au réacteur 350 mL et ajoutée goutte-à-goutte en 1 heure à la solution éthanolique d'acide pyromellitique. Cette fois-ci, aucun précipité ne se forme lors du contact entre la diamine et l'acide pyromellitique : le sel formé se solubilise immédiatement. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 3h à
 - 30 80°C et sous azote.

On évapore ensuite 100 mL du mélange eau/éthanol par chauffage à 130°C à pression atmosphérique puis le milieu réactionnel est ramené à température

ambiante. Le réacteur est ensuite plongé dans de l'eau à 5°C pour faire cristalliser le sel. Le sel est récupéré par filtration sur Büchner, broyé et lavé à l'éthanol, puis séché sous vide à 50°C pendant une nuit. Le rendement massique est de 94%. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche fine.

5

Polymérisation

La poudre de sel 12PMA est polymérisée par chauffage à 200°C pour donner une poudre de PI 12PMA. Une analyse DSC du polyimide ainsi formé montre que la température de fusion est égale à $T_f = 308^\circ\text{C}$, et la température de cristallisation est de $T_c = 273^\circ\text{C}$. Il apparaît que la température de fusion est légèrement supérieure à celle du PI 12PMA fait à partir d'un sel dans l'éthanol pur.

Nous pouvons voir que lorsque le sel 12PMA est fait en solution dans un mélange eau/éthanol, c'est-à-dire dans un milieu dans lequel il est soluble, cela a une incidence sur les propriétés thermiques finales du polyimide fait de cette manière.

15

Exemple 3 : Préparation d'un polyimide PI 13PMA à partir d'un sel 13PMA synthétisé dans l'éthanol pur

Le 1,13-diaminotridécane est synthétisé à partir d'une nitrilation d'un acide 1,13-tridécanedicarboxylique à 99% (Zibo Guangtong Chem) suivie d'une hydrogénation. La pureté de la diamine en C13 est de 93%.

20

Dans un réacteur de 5L sont introduits 40 g (0,15mol) d'acide pyromellitique à 94,9% et 2 litres d'éthanol pur. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 70°C sous léger balayage d'azote. Dans un ballon de 1L, on dissout 34,5 g (0,15mol) de 1,13-diaminotridécane à 93% dans 500 mL d'éthanol pur à température ambiante. Cette solution est ensuite placée dans une ampoule de coulée raccordée au réacteur 5L et ajoutée goutte-à-goutte en 1 heure à la solution éthanolique d'acide pyromellitique. Le contact entre la diamine et l'acide pyromellitique engendre la formation d'un sel qui précipite immédiatement sous agitation. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation vigoureuse pendant 3h 30 min à 70°C et sous azote.

25

30

La poudre de sel est récupérée par filtration sur Büchner et lavée à l'éthanol, broyée puis séchée sous vide à 50°C pendant une nuit. Le rendement massique est de 85%, dû à des pertes lors de la vidange du réacteur. La poudre est blanche et fine. La température de fusion du sel est de 230°C.

5

Polymérisation

La poudre de sel 13PMA est placée dans un ballon cannelé fixé sur un appareil rotavapeur et mis sous léger balayage d'azote. La pression est égale à la pression atmosphérique. Le ballon est plongé dans un bain d'huile à 200°C et mis
10 en rotation pendant 8 heures. La poudre de PI 13PMA obtenue est blanche et parfaitement sèche. Les particules présentent un diamètre médian D50 de 179 µm. Une analyse en ATG est effectuée sur le produit final, par une chauffe de 40°C à 300°C à 10°C/min. Il n'apparaît aucune perte de masse détectable, indiquant que la poudre de sel 13PMA s'est transformée de manière quantitative
15 en poudre de PI 13PMA.

20

L'analyse IRTF de la poudre de PI 13PMA présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions imide à 1700 et 1767 cm⁻¹ et on note l'absence de bandes d'absorption caractéristiques des fonctions amine.

La poudre de PI 13PMA a une température de fusion de 271°C ($\Delta H_f = 36 \text{ J/g}$), une température de cristallisation de 238°C et une $T_g = 93^\circ\text{C}$.

Extrusion

25 La poudre de PI 13PMA est extrudée sous la forme de jonc en plaçant 10 g du PI 13PMA ainsi préparés dans une micro-extrudeuse bi-vis (« micro-compounder ») DSM MIDI 2000 (volume 15 cm³) préalablement chauffé à 300°C et avec une vitesse de vis de 100 tours par minute.

30 La température de fusion du jonc de PI 13PMA extrudé à partir de poudre est de 270°C, c'est-à-dire identique à la température de fusion de la poudre PI 13PMA avant extrusion. On notera que l'extrusion est plus facilement réalisable avec le PI

13PMA qu'avec le PI 12PMA, qui doit être mise en œuvre à plus haute température.

Injection

- 5 La poudre de PI 13PMA est injectée à l'aide d'une micro-presse à injecter associée au « micro-compounder » par fusion du PI 13PMA à 300°C et injection dans un moule régulé à 200°C pour former des barreaux de dimension 80x12x2 mm³. Les barreaux sont rigides mais présentent une certaine flexibilité.

10 **Exemple 4 : Préparation de copolyimides PI 10PMA/12PMA de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100 mol/mol par synthèse de co-sels**

- Selon une même procédure que celle de l'exemple 1, on ajoute cette fois-ci une solution éthanolique d'acide pyromellitique goutte à goutte dans une quantité stœchiométrique d'un mélange de 1,10-diaminodécane (diamine C10) et de 1,12-diaminododécane (diamine C12) solubilisées dans l'éthanol pur. Le ratio molaire des deux diamines C10/C12 choisi est de 100/0 (exemple 4A), 75/25 (exemple 4B), 50/50 (exemple 4C), 25/75 (exemple 4D) et 0/100 (exemple 4E). Les sels formés précipitent immédiatement et sont récupérés par évaporation du solvant, est mis à sécher une nuit sous vide à 50°C. Une poudre de PI formé est réalisée par traitement thermique à 200°C de la poudre de sel puis analysée en DSC. On observe en premier lieu que tous les copolyimides sont semi-cristallins.
- 15
- 20

- On observe également dans le tableau 1 suivant, que les copolyimides présentent une seule température de fusion, signifiant qu'il s'agit de copolymères capables de co-cristalliser. Cette température de fusion peut être comprise entre les Tf des deux homopolyimides ou même inférieure. Il apparaît également que l'enthalpie de fusion est inférieure à l'enthalpie de fusion des homopolymères mais qu'elle reste élevée quelle que soit la composition molaire des diamines.
- 25

Tableau 1

PI 10PMA/12PMA	Tf SEL °C	TfPI °C	ΔH_fPI J/g	TcPI °C	TgPI* °C
4A	245	334	47	306	115
4B	242	294	19	274	109
4C	237	269	26	255	104
4D	238	285	30	261	100
4E	260	303	35	274	96

* La Tg est déterminée à 10°C/min

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention de particules solides de (co)polyimide (I) semi-aromatique et semi-cristallin présentant un diamètre médian D50 compris entre 0,01 et 2 mm, ledit polyimide est thermoplastique et présente une température de fusion comprise entre 50 et 350°C, comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) on place dans un réacteur un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide tétracarboxylique aromatique ;

10

(b) on effectue une polymérisation à l'état solide à partir du sel de l'étape (a) pour obtenir le (co)polyimide (I) à une pression absolue comprise entre 0,005 et 1 MPa et à une température T obéissant à la relation suivante :

15 ***T_f du sel de l'étape (a) > T > T_g du (co)polyimide (I) à obtenir***

(c) on récupère les particules solides (co)polyimide (I).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le (co)polyimide présente une température de transition vitreuse T_g inférieure ou égale à 200°C.

20

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les acides tétracarboxyliques aromatiques sont choisis dans le groupe constitué par : l'acide pyromellitique, l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,3,3',4'-biphényltétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-biphényltétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 2,2',3,3'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,2,3,4-cyclopentanetétracarboxylique, l'acide 1,2,5,6-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,3,6,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,3,5,6-pyridinetétracarboxylique, l'acide 3,4,9,10-perylènetétracarboxylique, l'acide 3,3',4,4'-tétraphénylsilanetétracarboxylique, l'acide tétrahydrofuran-2,3,4,5-tétracarboxylique, et l'acide 2,2'-bis-(3,4-bicarboxyphenyl) hexafluoropropane tétracarboxylique.

30

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les diamines aliphatiques sont des molécules de formule $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ avec un radical R divalent hydrocarboné et aliphatique saturé et/ou insaturé, linéaire ou
5 branché, cycloaliphatique ou alkyl aromatique, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le radical R comprend de 2 à 50 atomes de carbone, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

10

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les diamines aliphatiques sont choisies dans le groupe constitué par : le 1,2-diaminoéthane, le 1,3-diaminopropane, le 1,4-diaminobutane, le 1,5-diaminopentane, le 2-méthyl-1,5-diaminopentane, l'hexaméthylène diamine, la 3-méthyl-hexaméthylène diamine, la 2,5-diméthyl-hexaméthylène diamine, la 2,2,4-
15 et 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène diamine, le 1,7-diaminoheptane, le 1,8-diaminooctane, la 2,2,7,7-tétraméthyl-octaméthylène diamine, le 1,9-diaminonane, la 5-méthyl-1,9diaminononane, le 1,10-diaminodécane, le 1,11-diaminoundécane, le 1,12-diaminododécane, le 1,13-diaminotridécane, et le 1,14-
20 diaminotétradécane.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les diamines cycloaliphatiques sont choisies dans le groupe constitué par : l'isophorone diamine, le 1,3-diaminocyclohexane, le 1,4-diaminocyclohexane, et
25 le diaminodicyclohexyl-méthane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les diamines alkylaromatiques sont de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-Ph-(CH}_2\text{)}_{n'}\text{-NH}_2$ avec n et n' étant des nombres entiers non nuls indépendants l'un de l'autre et
30 avantageusement compris entre 1 et 4, et Ph étant un groupe phényle.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la pression absolue lors de l'étape (b) est comprise entre 0,005 MPa et 0,2 MPa.
- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la température lors de l'étape (b) est comprise entre 50°C et 250°C.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en nombre M_n du (co)polyimide (I) est comprise
- 10 entre 500 g/mol à 50000 g/mol.
12. Particules solides de (co)polyimide (I) susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 15 13. Particules solides de (co)polyimide (I) semi-aromatique et semi-cristallin présentant un diamètre médian D50 compris entre 0,01 et 2 mm, ledit polyimide est thermoplastique et présente une température de fusion comprise entre 50 et 350°C ; ce (co)polyimide étant obtenu à partir d'un sel formé par une réaction entre au moins une diamine aliphatique et au moins un acide tétracarboxylique
- 20 aromatique.
14. Procédé de fabrication d'une composition par mélange, en fondu ou non, de particules solides de (co)polyimides (I) selon l'une quelconque des revendications précédentes avec des charges de renfort ou de remplissage et/ou des agents
- 25 modificateurs du choc et/ou des additifs.
15. Procédé de fabrication d'article plastique mettant en œuvre des particules solides de (co)polyimide (I) selon l'une quelconque des revendications précédentes.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 755647
FR 1158321

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2 867 609 A (MURRAY EDWARDS WALTER ET AL) 6 janvier 1959 (1959-01-06) * exemple V * * colonne 2, ligne 2 - ligne 7 * -----	1-15	C08G73/10 B01J13/14 C08L79/08
A	US 6 646 060 B1 (TOYOHARA KIYOTSUNA [JP] ET AL) 11 novembre 2003 (2003-11-11) * colonne 20, exemple de synthèse 5 * -----	1-15	
A	US 3 624 050 A (STRICKRODT JORG ET AL) 30 novembre 1971 (1971-11-30) * colonne 2, exemple * -----	1-15	
A	US 3 677 921 A (STIVERS EDWARD C) 18 juillet 1972 (1972-07-18) * exemple II * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G C08J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 mars 2012		Barrère, Matthieu	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1158321 FA 755647

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-03-2012**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2867609	A	06-01-1959	AUCUN

US 6646060	B1	11-11-2003	AT 271102 T 15-07-2004
		AU 4429900 A	21-11-2000
		CA 2372573 A1	16-11-2000
		DE 60012185 D1	19-08-2004
		DE 60012185 T2	28-07-2005
		EP 1199333 A1	24-04-2002
		US 6646060 B1	11-11-2003
		WO 0068318 A1	16-11-2000

US 3624050	A	30-11-1971	AUCUN

US 3677921	A	18-07-1972	AUCUN
