

(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
20 avril 2023 (20.04.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/062325 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09J 177/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2022/051931

(22) Date de dépôt international :
13 octobre 2022 (13.10.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2110897 14 octobre 2021 (14.10.2021) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR). **BOSTIK SA** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeur : **PRENVEILLE, Thomas** ; ARKEMA FRANCE - CERDATO, Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR).

(74) Mandataire : **CHAHINE, Audrey** ; ARKEMA FRANCE, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION ADHÉSIVE THERMOFUSIBLE

(57) Abstract: The invention relates to a hot-melt adhesive composition comprising: (i) at least one specific aliphatic semi-crystalline copolyamide containing a Y unit having a Tg lower than 30° C; (ii) from 3 to 35% by weight, relative to the total weight of the composition, of at least one thermally conductive filler, the carbon atom content of which is between 80 and 100% relative to the number of atoms constituting the filler; and wherein less than 20% of the components of the composition have a density greater than 3. The invention also relates to the method for preparing same and to the use thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition adhésive thermofusible comprenant : i) au moins un copolyamide semi-cristallin aliphatique spécifique contenant un motif Y présentant une Tg inférieure à 30 °C, ii) de 3 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition au moins une charge thermiquement conductrice, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 80 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge, la composition comprenant moins de 20 % de ses composants ayant une densité supérieure à 3. L'invention porte également sur son procédé de préparation et sur son utilisation.

WO 2023/062325 A1

Composition adhésive thermofusible

La présente invention concerne une composition adhésive thermofusible pour l'encapsulation de dispositifs électroniques, un procédé de préparation d'une telle composition ainsi que son utilisation.

Il est connu d'utiliser des polyamides en tant qu'adhésifs thermofusibles pour encapsuler des dispositifs électroniques ou mécaniques utilisés par exemple dans les domaines de l'automobile ou dans le domaine médical. En effet, des matériaux plastiques sont généralement utilisés pour protéger des batteries, que ce soit au sein d'une automobile ou bien que ce soit à une échelle plus petite, telle qu'une coque d'un téléphone portable. Plus particulièrement, les substrats à encapsuler peuvent être des métaux, tel que le cuivre ou des polymères comme par exemples des matières composant les circuits imprimés.

Par ailleurs, ces matériaux doivent être isolants électriquement, afin d'éviter les éventuels courts-circuits. Ils doivent être également conducteurs de chaleur afin de permettre à par exemple une batterie, si c'est l'élément à encapsuler, d'évacuer la chaleur, qu'elle génère lors de son utilisation.

Sur le plan de la mise en œuvre, l'encapsulation des pièces nécessite d'être réalisée à basse pression, afin de ne pas endommager la pièce à mouler. L'encapsulation est un procédé délicat. La matière permettant d'encapsuler la pièce est fondue. Elle est ensuite déposée délicatement à chaud sur l'élément à encapsuler. La pression en sortie de buse de la matière fondu est qualifiée de basse pression. Le terme de « mouillage » est utilisé pour définir cette encapsulation. En effet, si la pression en sortie de buse est plus élevée, la force appliquée à la pièce à mouler lors du dépôt de la matière fondue peut endommager la pièce dit Plusieurs procédés d'injection basse pression sont connus pour encapsuler des pièces. Le procédé appelé « epoxy potting » présente le désavantage d'être relativement long, conduisant à une faible productivité en raison du temps de réaction relativement lent. Le procédé par déposition de vapeur chimique est lui utilisé dans le domaine de l'encapsulation. Toutefois, ce procédé est connu pour être dangereux.

Ainsi, il est recherché de nouveaux matériaux devant répondre à la fois à des propriétés physico-chimiques spécifiques et devant permettre un procédé d'encapsulation basse pression plus facile.

Il s'avère que, lors de la mise en œuvre du procédé d'encapsulation, les matériaux se trouvent à l'état fondu, généralement dans un fondoir, pendant une période relativement longue. Il a été observé que les compositions connues subissent une ségrégation de phases. Cette perte d'homogénéité dans le temps a pour conséquence une différence de propriétés entre le produit encapsulé fabriqué en début de production, avec le matériau homogène, et le produit encapsulé fabriqué en fin de production, avec un matériau inhomogène. De plus, la sédimentation des charges, rendant le matériau fondu trop dense a tendance à boucher les buses de sortie. Ensuite, au fil du temps, ces charges relativement abrasives détériorent les installations de fabrication.

Il existe donc un réel besoin de fournir des compositions adhésives thermofusibles, présentant de bonnes propriétés isolantes électriquement et conductrices thermiquement, présentant une stabilité dans le temps à l'état fondu, et qui puissent être mises en œuvre facilement à basse pression.

Résumé de l'invention

L'invention porte sur une composition adhésive thermofusible comprenant :

i) au moins un copolyamide semi-cristallin aliphatique comprenant au moins deux motifs répondant à la formule (1) suivante :



-le motif X est un motif semi-cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C6 à C18, un lactame en C6 à C18 et une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre de carbone du diacide, a étant compris entre 2 et 18 et b étant compris entre 4 et 18, la diamine en Ca et le diacide en Cb étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés,

-le motif Y est un motif obtenu par la polycondensation d'une unité (diamine en Cd).(diacide en Ce), avec d représentant le nombre d'atomes de carbone de la

diamine et e représentant le nombre de carbone du diacide, d et e étant compris entre 2 et 48, la diamine en Cd et le diacide en Ce étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés, la diamine en Cd pouvant être une polyéther amine,

le motif Y présentant une Tg inférieure à 30 °C, avantageusement inférieure à 20°C, très avantageusement inférieure à 0°C,

le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 300 Pa.s à 200°C,

le copolyamide constituant la matrice de la composition, et

ii) de 3 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins une charge thermiquement conductrice, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 80 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge,

la composition comprenant moins de 20 % de ses composants ayant une masse volumique supérieure à 3.

L'invention concerne également un procédé de préparation de la composition selon l'invention.

L'invention porte enfin sur l'utilisation de la composition pour encapsuler des dispositifs électroniques.

Description détaillée

L'invention est maintenant décrite plus en détails et de façon non limitative dans la description qui suit.

Par thermofusible, on entend au sens de la présente invention la capacité de la composition à fondre sous l'effet de la chaleur.

Dans toute la description, sauf indication contraire, tous les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Par l'expression « compris entre ... et .. », on entend au sens de la présente invention que les bornes sont incluses dans la gamme décrite.

Le copolyamide

Le copolyamide présent dans la composition selon l'invention est semi-cristallin et aliphatique.

L'expression "copolyamide semi-cristallin" couvre les copolyamides qui présentent à la fois une température de transition vitreuse T_g et une température de fusion T_f . La T_g et la T_f peuvent être déterminées respectivement selon la norme ISO 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013.

La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier. Dans la notation PAL, PA désigne polyamide et L désigne le nombre d'atome de carbone de l'acide ou bien du lactame. Ainsi, le polyamide est obtenu par la polycondensation de l'acide ou du lactame comportant L atomes de carbone. Dans la notation PAMN, M désigne le nombre d'atome de carbone de la diamine et N désigne le nombre d'atome de carbone du diacide.

Il comprend au moins deux motifs répondant à la formule (1) suivante :



dans laquelle

-le motif X est un motif semi-cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide α,ω -aminocarboxylique en C6 à C18, un lactame en C6 à C18 et une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre de carbone du diacide, a étant compris entre 2 et 18 et b étant compris entre 4 et 18, la diamine en Ca et le diacide en Cb étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés,

-le motif Y est un motif obtenu par la polycondensation d'une unité (diamine en Cd).(diacide en Ce), avec d représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et e représentant le nombre de carbone du diacide, d et e étant compris entre 2 et 48, la diamine en Cd et le diacide en Ce étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés, la diamine en Cd pouvant être une polyéther amine,

le motif Y présentant une Tg inférieure à 30 °C, avantageusement inférieure à 20°C, très avantageusement inférieure à 0°C,

le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 300 Pa.s à 200°C

le copolyamide constituant la matrice de la composition.

Avantageusement, le polyamide de formule (1) présente un ratio : nombre d'atomes de carbone sur nombre d'atomes d'azote, noté C/N supérieur ou égal à 8.

Par motif semi-cristallin, on entend au sens de la présente invention un polyamide, qui présente une température de fusion (Tf) en DSC selon la norme ISO 11357-3 :2013, et une enthalpie de cristallisation lors de l'étape de refroidissement à une vitesse de 5K/min en DSC mesurée selon la norme ISO 11357-3 de 2013 supérieure à 15 J/g, de préférence supérieure à 30 J/g.

Le motif X peut résulter de la polycondensation d'un ou plusieurs acides alpha,omega-aminocarboxylique en C6 à C12. De préférence, l'acide alpha,omega-aminocarboxylique est choisi parmi l'acide amino-7-heptanoïque, l'acide amino-11-undécanoïque et l'acide amino-12-dodécanoïque.

Le motif X peut résulter de la polycondensation d'un ou plusieurs lactames en C6 à C12. De préférence, le lactame est choisi parmi le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.

Le motif X peut résulter de la polycondensation d'une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre de carbone du diacide, a étant compris entre 2 et 18 et b étant compris entre 4 et 18. Plus particulièrement, b est compris entre 5 et 18.

La diamine en Ca peut être choisie parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques.

Lorsque la diamine en Ca est aliphatique et linéaire, de formule H₂N-(CH₂)_a-NH₂, elle est préférentiellement choisie parmi l'éthylènediamine (a=2), la butanediamine (a=4), la pentanediamine (a=5), l'hexanediamine (a=6), l'heptanediamine (a=7), l'octanediamine (a=8), la nonanediamine (a=9), la décanediamine (a=10), l'undécanediamine (a=11), la dodécanediamine (a=12), la

tridécanediamine ($a=13$), la tétradécanediamine ($a=14$), l'hexadécanediamine ($a=16$), l'octadécanediamine ($a=18$), l'octadécanediamine ($a=18$).

Lorsque la diamine en Ca est aliphatique et ramifiée, elle peut comporter un ou plusieurs substituants méthyle ou éthyle sur la chaîne principale. Par exemple, elle peut avantageusement être choisie parmi la 2,2,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, la 2,4,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, la 2-méthyl-1,5-pentanediamine, la 2-méthyl-1,8-octanediamine.

Lorsque la diamine en Ca est cycloaliphatique, elle peut être choisie parmi la pipérazine ($a=4$) notée pip ci-après et l'amino-éthylpipérazine ($a=6$).

De préférence, la diamine en Ca est choisie parmi l'éthylène diamine, l'hexaméthylène diamine, la décanediamine et la pipérazine.

Le diacide en Cb peut être choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques.

Dans toute la description, les expressions « diacide » ou « diacide carboxylique » ou « acide dicarboxylique » désignent le même produit.

Lorsque le diacide en Cb est aliphatique, il peut être choisi parmi l'acide adipique ($b=6$), l'acide heptanedioïque ($b=7$), l'acide octanedioïque ($b=8$), l'acide azélaïque ($b=9$), l'acide sébacique ($b=10$), l'acide undécanedioïque ($b=11$), l'acide dodécanedioïque ($b=12$), l'acide brassylique ($b=13$), l'acide tétradécanedioïque ($b=14$), l'acide hexadécanedioïque ($b=16$), l'acide octadécanedioïque ($b=18$), l'acide octadécènedioïque ($b=18$).

Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyle, cyclohexyle, dicyclohexyle, dicyclohexylpropane.

De préférence, le motif X est choisi parmi le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame, l'acide amino-7-heptanoïque, l'acide amino-11-undécanoïque et l'acide amino-12-dodécanoïque, le PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, le PA 56, le PA 59, le PA 510, le PA 66, le PA 69, le PA 610, le PA 512, le PA 612, le PA 514, le PA 614, le PA 618, le PA pip10, le PA pip12, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1018, le PA1210, le PA1212, le PA1214, le PA1218. Plus particulièrement, le motif X est choisi parmi le caprolactame, le lauryllactame,

amino-11-undécanoïque, le PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, le PA59, le PA510, le PA 69 le PA610, le PA 512 et le PA612.

De préférence, le motif X est choisi parmi un aminoacide et un lactame ou le PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, le PA59, le PA510, le PA 66, le PA 69 le PA610, le PA 512, le PA612, plus particulièrement, le motif X est choisi parmi les aminoacides et les lactames présentent un nombre d'atomes de carbones supérieur à 6. Plus particulièrement, le motif X est un PA6, un PA11 un PA12, un PA 210, un PA 212, un PA 69, un PA610, ou un PA612.

Le motif Y est obtenu par la polycondensation d'une unité (diamine en Cd).(diacide en Ce), avec d représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et e représentant le nombre de carbone du diacide, d et e étant compris entre 2 et 48, la diamine en Cd et le diacide en Ce étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, la diamine en Cd étant choisie parmi les diamines aliphatiques, les diamines cycloaliphatiques et les polyétheramines.

La diamine en Cd peut être choisie parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques, telles que définies ci-dessus pour les diamines en Ca.

La diamine en Cd peut également être choisie parmi l'eicosanediamine (a=20), la docosanediamine (a=22).

La diamine en Cd peut également provenir de l'amination d'acides gras polymérisés, tels que définis ci-dessous. La diamine en Cd peut être une diamine en C36 ou en C44.

La diamine en Cd peut également être choisie parmi la bis(3,5- dialkyl-4-aminocyclohexyl)méthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)propane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)butane, la bis-(3- méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), la p-bis(aminocyclohexyl)- méthane (PACM) et l'isopropylidenedi (cyclohexylamine) (PACP), l'isophoronediamine (f=10), la pipérazine (f=4) notée pip ci-après, l'amino-éthylpipérazine. Elle peut également comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Aminés"

(Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

La diamine en Cd peut aussi être un polyétheramine, c'est-à-dire une polyoxyalkylène diamine. De préférence, il s'agit d'une chaîne polyoxyalkylène portant un groupe amine en fin de chaîne. La chaîne polyoxyalkylène comporte de préférence des groupes oxyéthylène (POE), oxypropylène (POP), oxytétraméthylène (POTM), seuls ou en mélange. Lorsque les groupes sont en mélange, les mélanges POE et POP ou encore POTM et POP sont préférés.

Ces composés peuvent être obtenus par cyanoacétylation de polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylés aliphatiques appelés polyétherdiols. La polyétheramine est de préférence choisie parmi les produits disponibles dans le commerce, notamment vendus par Huntsman sous les marques Jeffamine® et Elastamine® (par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, Elastamine® RT 1000, RP 405, RP 2009) ou sous la marque Baxxodur® par la société BASF (par exemple Baxxodur® EC 302, EC 301 ; EC 303, EC 311).

De préférence, la masse moléculaire moyenne en nombre du polyétheramine est comprise entre 60 et 2000 g.mol⁻¹, plus particulièrement entre 80 et 1500 g.mol⁻¹, et de manière encore plus préférée entre 100 et 500 g.mol⁻¹.

La diamine en Cd peut également provenir de l'amination d'acides gras polymérisés, tels que définis ci-dessous. Ces diamines sont disponibles commercialement sous le nom de marque « Versamine® » vendues par la société Cognis Corporation (BASF) et sous la dénomination commerciale Priamine® de Croda.

Le diacide en Ce peut être choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques, tels que définis ci-dessus pour les diacides en Cb.

Le diacide en Ce peut également être choisie parmi l'acide eicosanedioïque (b=20), l'acide docosanedioïque (b=22) et des dimères d'acides gras.

Le diacide en Ce peut provenir d'acides gras polymérisés. Ces acides gras polymérisés désignent les composés produits à partir de réactions de couplage d'acides gras insaturés, qui conduisent à des mélanges de produits portant deux fonctions acides (dénommés dimères acide) ou trois fonctions acides (dénommés

trimères acides). Ce couplage peut être une réaction de combinaison ou de condensation de 2 moles d'un acide monocarboxylique insaturé, les monoacides pouvant être identiques ou différents. Cette réaction de dimérisation peut se faire selon les méthodes de polymérisation catalytiques ou non catalytiques selon des méthodes connues. Par exemple, le diacide dimère en C36 peut être obtenu par dimérisation d'un monoacide insaturé en C18, tel que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et leur mélange. Ces mélanges sont présents par exemple dans le tallöl. De manière générale, ces mélanges comportent majoritairement le dimère, et en quantités moindres le monomère, le trimère et des oligomères. Après séparation, les dimères d'acide gras sont obtenus majoritairement de 75% à plus de 98%, en mélange avec notamment le monomère, le « 1 et 1/2 mère » et le trimère correspondant.

Les diacides dimères peuvent être obtenus à partir d'acide myristoléique en C14, d'acide palmitoléique en C16, d'acide sapiénique en C16, d'acide oléique en C18, d'acide élaïdique en C18, d'acide trans-vaccénique en C18, d'acide linoléique en C18, d'acide linoléaïdique en C18, d'acide alpha-linolénique en C18, d'acide gamma-linolénique en C18, d'acide 11-eicosénoïque en 20, d'acide eicosapentaénoïque en 20, d'acide dihomogamma-linolénique en C20, d'acide arachidonique en 20, d'acide érucique en 22, d'acide clupanodonique en C22, d'acide docosahexaénoïque en C22, d'acide nervonique en 24 et leur mélange.

Les acides gras polymérisés sont commercialisés et notamment le produit de dénomination commerciale Pripol® commercialisé par la société Croda peut être utilisé ainsi que le produit de dénomination commerciale Empol® commercialisé par la société Cognis ou le produit de dénomination commerciale Unydime® commercialisé par la société Kraton ou encore le produit de dénomination commerciale Radiacid® commercialisé par la société Oleon.

Les dimères d'acide gras peuvent ensuite être transformés en dimères aminé, par transformation des deux fonctions acides en fonction amine, ou en dimères aminoacide, par transformation d'une des fonctions acides en fonction amine.

De préférence, les diacides utilisés pour le motif Y sont des dimères acides, et plus particulièrement les dimères en C36 et C44 sont utilisés.

De préférence, le motif Y est choisi parmi le PA 236, le PA 536, le PA 636, le PA 1036, le PA pip36, le PA pip44, PA 244, le PA 544, le PA 644, le PA 1044, le PA POP36, le PA POP44, le PA POP6, le PA POP9, le PA POP10, le PA POP12, le PA POP14, POP étant une polyetheramine de masse molaire comprise entre 60 et 2000 g/mol.

Le motif Y du copolyamide selon l'invention présente de préférence une Tg inférieure à 30 °C, avantageusement inférieure à 0°C. La température de transition vitreuse notée peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la norme ISO 11357- 2 : 2013, Plastics -Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 2. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 20°C/min.

Le copolyamide selon l'invention comprend de 30 à 99,5% en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motif Y, de préférence de 40 à 98% en mole de motif X et de 2 à 60% en mole de motif Y, et plus particulièrement de 50 à 90% en mole de motif X et de 10 à 50% en mole de motif Y.

Les pourcentages molaires des motifs X et Y sont mesurés en calculant le pourcentage du nombre de moles de monomères constituant le motif X par exemple par rapport à la somme des nombres de moles de l'ensemble des monomères constituant le copolyamide, c'est-à-dire X et Y et ce en excluant le limiteur de chaîne : la diamine ou le diacide en excès n'est pas comptabilisé. La formule suivante illustre le calcul :

$$\%mol = \frac{n(\text{monomères du motif X}) * 100}{\sum n(\text{monomères du copolyamide})}$$

Le copolyamide selon l'invention présente une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 300 Pa.s à 200°C, de préférence de 0,5 à 200 Pa.s, de manière encore plus préférée de 1 à 100 Pa.s à 200°C, et plus particulièrement de 2 à 30 Pa.s à 200°C. Plus particulièrement, la viscosité à l'état fondu est mesurée à l'aide d'un rhéomètre Brookfield en utilisant le module SC 4-27 selon la norme ASTM D3236-88 (2009) à 200 °C.

Le copolyamide selon l'invention présente de préférence une Tg inférieure à 20 °C, avantageusement inférieure à 0°C. La température de transition vitreuse notée peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la

norme ISO 11357- 2 : 2013, Plastics -Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 2. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 20°C/min.

De préférence, le copolyamide selon l'invention comporte au moins un des motifs choisis parmi PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, PA 56, PA 59, PA 510, PA 512, PA66, PA 69, PA 610, PA 612, PA6, PA11, PA 12, PA1010, PA 1012, PA 1212, PA pip10, PA pip36, PA pip44, PA POP40036, PA POP40044, PA POP40010, PA POP4006, PA POP200036, PA POP200044, PA POP200010, PA POP20006, PA3636, PA3644, PA 4436, PA 4444 et leur mélange.

De préférence, le copolyamide selon l'invention est choisi parmi les structures suivantes : PA 26/ pip36, le PA 210/ pip36, le PA 212/ pip36, le PA 214/ pip36, le PA 218/ pip36, PA 59/ pip36, PA 510/ pip36, PA 512/ pip36, PA 610/ pip36, PA 612/ pip36, PA6/ pip36, PA1010/ pip36, PA 1012/ pip36, PA 1212/ pip36, PA 26/ pip44, le PA 210/ pip44, le PA 212/ pip44, le PA 214/ pip44, le PA 218/ pip44, PA 59/ pip44, PA 510/ pip44, PA 512/ pip44, PA 610/ pip44, PA 612/ pip44, PA6/ pip44, PA1010/ pip44, PA 1012/ pip44, PA 1212/ pip44, PA 26/ POP40036, le PA 210/ POP40036, le PA 212/ POP40036, le PA 214/ POP40036, le PA 218/ POP40036, PA 59/ POP40036, PA 510/ POP40036, PA 512/ POP40036, PA 610/ POP40036, PA 612/ POP40036, PA6/ POP40036, PA1010/ POP40036, PA 1012/ POP40036, PA 1212/POP40036, PA 26/ POP40010, le PA 210/ POP40010, le PA 212/ POP40010, le PA 214/ POP40010, le PA 218/ POP40010, PA 59/ POP40010, PA 510/ POP40010, PA 512/ POP40010, PA 610/ POP40010, PA 612/ POP40010, PA6/ POP40010, PA1010/ POP40010, PA 1012/ POP40010, PA 1212/POP40010, PA 26/ POP4006, le PA 210/ POP4006, le PA 212/ POP4006, le PA 214/ POP4006, le PA 218/ POP4006, PA 59/ POP4006, PA 510/ POP4006, PA 512/ POP4006, PA 610/ POP4006, PA 612/ POP4006, PA6/ POP4006, PA1010/ POP4006, PA 1012/ POP4006, PA 1212/POP4006, , PA 26/ 3636, le PA 210/ 3636, le PA 212/3636, le PA 214/3636, le PA 218/ 3636, PA 59/ 3636, PA 510/ 3636, PA 512/ 3636, PA 610/ 3636, PA 612/ 3636, PA6/3636, PA 11/3636, PA 12/3636 et le PA 11/3636/pip36, PA1010/3636, PA 1012/3636, PA 1212/3636, PA 26/POP200036, le PA 210/ POP200036, le PA 212/ POP200036, le PA 214/ POP200036, le PA 218/ POP200036, PA 59/POP200036, PA 510/ POP200036, PA 512/ POP200036, PA 610/POP200036, PA 612/ POP200036, PA6/POP200036, PA1010/ POP200036, PA 1012/ POP200036, PA 1212/ POP200036, PA 26/ pip36/ POP40036, le PA 210/

pip36/ POP40036, le PA 212/ pip36/ POP40036, le PA 214/ pip36/ POP40036, le PA 218/ pip36/ POP40036, PA 59/ pip36/ POP40036, PA 510/ pip36/ POP40036, PA 512/ pip36/ POP40036, PA 610/ pip36/ POP40036, PA 612/ pip36/ POP40036, PA6/ pip36/POP40036, PA1010/ pip36/ POP40036, PA 1012/ pip36/ POP40036, PA 1212/ pip36/ POP40036, PA 26/ pip36/ POP200036, le PA 210/ pip36/ POP200036, le PA 212/ pip36/ POP200036, le PA 214/ pip36/ POP200036, le PA 218/ pip36/ POP200036, PA 59/ pip36/ POP200036, PA 510/ pip36/ POP200036, PA 512/ pip36/ POP200036, PA 610/ pip36/ POP200036, PA 612/ pip36/ POP200036, PA6/ pip36/POP200036, PA1010/ pip36/ POP200036, PA 1012/ pip36/ POP200036, PA 1212/ pip36/ POP200036, PA 26/ pip36/ POP4006, le PA 210/ pip36/ POP4006, le PA 212/ pip36/ POP4006, le PA 214/ pip36/ POP4006, le PA 218/ pip36/ POP4006, PA 59/ pip36/ POP4006, PA 510/ pip36/ POP4006, PA 512/ pip36/ POP4006, PA 610/ pip36/ POP4006, PA 612/ pip36/ POP4006, PA6/ pip36/POP4006, PA1010/ pip36/ POP4006, PA 1012/ pip36/ POP4006, PA 1212/ pip36/ POP4006, PA 26/ pip36/ POP20006, le PA 210/ pip36/ POP20006, le PA 212/ pip36/ POP20006, le PA 214/ pip36/ POP20006, le PA 218/ pip36/ POP20006, PA 59/ pip36/ POP20006, PA 510/ pip36/ POP20006, PA 512/ pip36/ POP20006, PA 610/ pip36/ POP20006, PA 612/ pip36/ POP20006, PA6/ pip36/POP20006, PA1010/ pip36/ POP20006, PA 1012/ pip36/ POP20006, PA 1212/ pip36/ POP20006, POP20006 signifie qu'il s'agit d'un motif issu de la condensation d'une polyetheramine de formule polyoxypropylène de 2000 g/mol de masse molaire avec un diacide en C6.

De manière particulièrement préférée, le copolyamide selon l'invention comporte un motif X choisi parmi une unité diamine.diacide et un motif Y comportant de la pipérazine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le diacide en Ce est un dimère d'acide en C36 ou C44.

Selon encore un autre mode de réalisation, le copolyamide selon l'invention comporte un motif X de type (diamine en Ca).(diacide en Cb) comportant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote supérieur ou égal à 6 et un motif Y comportant de la pipérazine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.

De préférence, le copolyamide selon l'invention comporte en tant que diacide en Ce un dimère acide ou bien un polyétheramine en tant que diamine en Cd.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolyamide selon l'invention est choisi parmi le PA 26/ pip36, le PA 210/ pip36, PA 59/ pip36, PA 510/ pip36, PA 512/ pip36, PA 610/ pip36, le PA 210/ POP40036, PA 59/ POP40036, PA 510/ POP40036, PA 610/ POP40036, le PA 210/ POP40010, PA 59/ POP4009, PA 510/ POP40010, , PA 26/ POP4006, le PA 210/ POP4006, PA 610/ POP4006, le PA 26/ pip36/ POP40036, le PA 210/ pip36/ POP40036, le PA 510/ pip36/ POP40036, PA 610/ pip36/ POP40036, PA6/ pip36/POP40036, le PA 210/ pip36/ POP200036, PA 59/ pip36/ POP200036, PA 510/ pip36/ POP200036, PA 512/ pip36/ POP200036, PA 610/ pip36/ POP200036, le PA 210/ pip36/ POP20006, le PA 610/ pip36/ POP20006, PA 6/3636, PA 11/3636, PA 12/3636 et le PA 11/3636/pip36.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolyamide est constitué des deux motifs X et Y définis ci-dessus.

Selon un autre mode de réalisation, qui est préféré, le copolyamide comprend plus de deux motifs X et Y définis ci-dessus. De préférence, le copolyamide compris dans la composition selon l'invention comprend au moins trois motifs différents. Par exemple, le copolyamide selon l'invention peut comporter deux motifs X et un motif Y, un motif X et deux motifs Y ou encore deux motifs X et deux motifs Y. De préférence, le copolyamide compris dans la composition selon l'invention est un terpolyamide et un tétrapolyamide.

De préférence, le copolyamide selon l'invention comporte du dimère d'acide gras, avantageusement en une teneur de 1 à 35 mol%, préférablement de 2 à 30 mol%, préférentiellement de 7 à 25mol% par rapport au nombre de mole total du copolyamide.

De préférence, le copolyamide selon l'invention comporte une teneur en polyéther diamine comprise entre 0.5 et 25 mol%, préférablement entre 1 et 22 mol%, préférentiellement entre 1,5 et 14mol% par rapport au nombre de mole total du copolyamide.

La teneur en pipérazine dans le copolyamide est de manière préférée inférieure à 40 mol%, avantageusement inférieure à 30 mol%, très avantageusement inférieure à 20 mol% par rapport au nombre de mole total du copolyamide.

Limiteur de chaînes

Les copolyamides de l'invention sont synthétisés de manière conventionnelle, en présence si besoin de limiteur de chaîne ou agents de terminaison de chaînes.

Les agents de terminaison de chaînes appropriés pour réagir avec la fonction terminale aminé peuvent être des acides monocarboxyliques, des anhydrides, tels que l'anhydride phtalique, des acides monohalogénés, des monoesters ou les monoisocyanates.

De préférence, les acides monocarboxyliques sont utilisés. Ils peuvent être choisis parmi les acides aliphatiques monocarboxyliques, tels que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide pivalique et l'acide isobutyrique ; les acides alicycliques, tels que l'acide cyclohexanecarboxylique ; les acides aromatiques monocarboxyliques ; tels que l'acide benzoïque, l'acide toluïque, l'acide α -naphthalènegarboxylique, l'acide β -naphthalènegarboxylique, l'acide méthyl-naphthalène carboxylique et l'acide phénylacétique; et leurs mélanges. Les composés préférés sont les acides aliphatiques, et notamment l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique.

Parmi les agents de terminaison de chaînes appropriés pour réagir avec la fonction terminale acide, peuvent être cités des monoamines, des monoalcools, des monoisocyanates.

De préférence, les monoamines sont utilisées. Elles peuvent être choisies parmi des monoamines aliphatiques, telles que la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, l'héxylamine, l'octylamine, la décylamine, la laurylamine, la stéarylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la dipropylamine et la dibutylamine; les aminés alicycliques, telles que la cyclohexylamine et la dicyclohexylamine; les monoamines aromatiques, telles que l'aniline, la toluidine, la diphénylamine et la naphthylamine; et leurs mélanges.

Les composés préférés sont la butylamine, l'héxylamine, l'octylamine, la décylamine, la laurylamine, la stéarylamine, la cyclohexylamine et l'aniline.

Les limiteurs de chaîne peuvent également être un diacide carboxylique, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines ; ou encore d'une diamine que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diacides.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolyamide présent dans la composition selon l'invention est en tout ou partie un copolyamide recyclé. Lorsque le polyamide est un polyamide recyclé, il contient des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi des fonctions imides, alcools ou acides carboxyliques, préférablement imides ou alcools, dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides supérieur à celui du même polyamide non recyclé.

Selon un mode de réalisation, ledit ratio molaire des fonctions issues de réactions d'oxydation, c'est-à-dire la somme du nombre de mole des fonctions imide, acide et alcool sur le nombre de mole de fonctions amides du copolyamide est compris entre 1/10000 et 1/20.

Ce ratio peut être mesuré en calculant les concentrations par RMN du proton. L'échantillon de copolyamide est préparé en dissolvant le copolyamide dans le dichlorométhane-d₂, en ajoutant de l'HFIP (hexafluoroisopropanol).

Dans une première variante, ledit ratio molaire des fonctions imides est compris entre 1/1000 et 1/20, notamment entre 1/500 et 1/20, en particulier entre 1/200 et 1/50.

Dans une seconde variante, ledit ratio molaire des fonctions acides carboxyliques est compris entre 1/5000 et 1/20, notamment entre 1/3000 et 1/50 très avantageusement comprise entre 1/500 et 1/25.

Dans une troisième variante, ledit ratio molaire des fonctions alcools est compris entre 1/1000 et 1/20 et avantageusement comprise entre 1/1000 et 1/25 très avantageusement comprise entre 1/200 et 1/50.

De préférence, le copolyamide présent dans la composition présente de préférence une température de fusion comprise entre 100 et 220 °C, avantageusement entre 120 et 200 °C, très avantageusement entre 130 et 180 °C.

La teneur en eau du copolyamide après exposition à 23 °C et 50 % d'humidité relative (mesure réalisée à l'équilibre) est de préférence comprise entre 0,1 et 1,2 %

en poids, avantageusement de 0,15 à 0,7% en poids par rapport au poids totale du copolyamide.

Le copolyamide décrit ci-dessus constitue la matrice de la composition selon l'invention.

La charge thermiquement conductrice

La composition selon l'invention comprend de 3 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge thermiquement conductrice, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 80 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge. De préférence, la charge comporte de 94 à 99,99% d'atomes de carbone.

La charge carbonée peut être choisie parmi les graphites naturels, les graphites synthétiques, les graphites expansés, les graphènes, les noirs de carbone et les fibres de carbone. De préférence, la charge est choisie parmi les graphites naturels, les graphites synthétiques et les graphites expansés.

Le graphite utilisé dans la composition selon l'invention peut être produit synthétiquement ou naturellement. Il existe trois types de graphite produit naturellement, disponibles commercialement. Il s'agit du graphite en paillettes, du graphite amorphe et du graphite cristallin.

Le graphite en flocons, comme son nom l'indique, présente une morphologie en flocons. Le graphite amorphe n'est pas vraiment amorphe comme son nom l'indique mais est en fait cristallin. Le graphite amorphe est disponible dans des tailles moyennes d'environ 5 micromètres à environ 10 centimètres. Le graphite cristallin présente généralement une apparence de veine sur sa surface extérieure, d'où son nom. Le graphite cristallin est disponible dans le commerce sous forme de flocons auprès d'Asbury Graphite et de Carbon Inc Carbons.

Le graphite synthétique peut être produit à partir de coke et/ou de brai qui sont dérivés du pétrole ou du charbon. Le graphite synthétique est d'une plus grande pureté que le graphite naturel, mais n'est pas aussi cristallin. Un type de graphite synthétique est l'électrographite, qui est produit à partir de coke de pétrole calciné et de brai de goudron de houille dans un four électrique. Un autre type de graphite synthétique est produit en chauffant du brai de pétrole calciné à 2800° C. Le graphite

synthétique a tendance à avoir une densité plus faible, une porosité plus élevée et une résistance électrique plus élevée que le graphite naturel.

De préférence, la charge thermiquement conductrice présente une taille de particule moyenne médiane D50 allant de 0.5 à 500 micromètres. Dans cette gamme, les particules de charge ayant des taille D50 compris de 1 à 200 μm , préférablement de 20 à 150 μm peuvent être avantageusement utilisées.

De préférence, la charge thermiquement conductrice présente une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres, avantageusement de 2 à 200 μm , très avantageusement de 5 à 150 μm .

Les valeurs de D50 et D90 peuvent être estimé selon la norme ISO 13320-1:1999.

Dans un mode réalisation, la charge thermiquement conductrice, et de ce fait la composition ne comprend pas de particules de diamètre supérieure à 500 μm , avantageusement pas de particules de diamètre supérieure à 400 μm .

Lorsque la charge carbonée n'est pas composée à 100% de carbone, les impuretés sont de préférence choisies parmi les espèces chimiques suivantes : SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5 .

Selon un mode de réalisation, la surface spécifique BET mesurée selon ISO 9277:2010 est comprise entre 1 et 300 m^2/g , très avantageusement entre 1.5 et 200 m^2/g .

De préférence, ces charges présentent un facteur de forme moyen supérieur à 3, avantageusement supérieur à 7, très avantageusement supérieur à 15.

La microscopie électronique à balayage permet une observation et une appréciation visuelle de la morphologie des composés. La morphométrie, basée sur l'acquisition vidéo et sur l'analyse d'images, permet d'accéder à des paramètres quantifiables caractéristiques de la morphologie des particules. Il existe différents dispositifs commerciaux : à titre d'exemples, on peut citer les appareils Morphologi G2 de Malvern, Camsizer de Retsch, Alpaga 500 Nano de Occhio, décrits sur les pages internet www.malvern.com, www.retsch-technology.com, ou encore www.occhio.be.

Au moyen de l'appareillage Alpaga 500 Nano, on réalise pour chaque échantillon testé des acquisitions sur 10000 particules et on calcule les paramètres d'allongement et d'émoussé pour chaque particule.

Les outils mathématiques utilisés pour leur calcul sont développés dans la thèse de doctorat de E. Pirard (1993, Université de Liège, 253 p.) intitulée « Morphométrie euclidienne des figures planes. Applications à l'analyse des matériaux granulaires ». Le document, intitulé « The descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology » est disponible sous la référence ISO/DIS 9276-6.

De préférence, la charge thermiquement conductrice présente une masse volumique inférieure à 3 kg/L, avantageusement inférieure 2.5 kg/L, très avantageusement inférieure à 2.3 kg/L. La masse volumique est mesurée en suivant la norme ISO 787-10:1993.

De préférence, lorsque la charge thermiquement conductrice est du graphite expansé, alors il est présent dans la composition selon l'invention en une teneur comprise entre 5 et 17% en poids par rapport au poids total de la composition. De préférence, le graphite expansé est la seule charge thermiquement conductrice de la composition.

Lorsque la charge thermiquement conductrice n'est pas du graphite expansé, alors elle est présente dans la composition selon l'invention en une teneur comprise entre 5 et 35% en poids par rapport au poids total de la composition. De préférence, lorsque la charge thermiquement conductrice n'est pas du graphite expansé, alors elle est présente dans la composition en une teneur comprise entre 10 et 29,90%, préférentiellement entre 15% et 25%.

Les additifs

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un additif.

L'additif peut être choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un allongeur de chaîne et un colorant.

Avantageusement, la composition ci-dessus définie comprend de plus des additifs choisis parmi les antioxydants, les stabilisants UV, les stabilisants thermiques, les plastifiants, les agents nucléants, les agents collants, les modifiants

chocs, les agents ignifugeants, les agents antistatiques, les agents de renfort, les lubrifiants, les charges organiques et inorganiques, les azurants optiques, les agents démoulants, les pigments, les colorants, les catalyseurs et leurs mélanges.

La composition peut comprendre entre 0 et 10% en poids d'additifs par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0.1 et 5% d'additif.

La composition comprend moins de 20 %, très avantageusement moins de 10 %, de préférence moins de 5% de composants ayant une densité supérieure à 3.

Par composant, on entend au sens de la présente invention, tout produit présent dans la composition selon l'invention quelle que soit sa nature chimique. En d'autres termes, moins de 20 % des charges et des additifs éventuellement présents dans la composition doivent présenter une densité supérieure à 3.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition est constituée du copolyamide tel que défini ci-dessus en tant que matrice, de 3 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins une charge thermiquement conductrice, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 80 et 100%, et de 0 à 10% en poids d'additifs par rapport au poids total de la composition, la composition comprenant moins de 20 % de composants ayant une densité supérieure à 3 (mesurée selon ISO 787-10:1993).

La viscosité à l'état fondu de la composition est de préférence comprise en 0.5 et 400 Pa.s avantageusement entre 2 et 200 Pa.s, très avantageusement entre 3 et 100 Pa.s. La viscosité à l'état fondu est mesurée à l'aide d'un rhéomètre Brookfield en utilisant le module SC 4-27 selon la norme ASTM D3236-88 (2009) à 210°C.

De préférence, la composition selon l'invention présente ainsi une résistivité surfacique supérieure à 1010Ω.m, de préférence supérieure à 1011 Ω.m, mesurée selon la norme IEC 62631-3-2 (2015). En d'autres termes, la composition est isolante électrique.

La composition selon l'invention présente de préférence un allongement à la rupture (lors de tests de traction ISO 527 à 23 °C) supérieur à 10 %, avantageusement supérieure à 30 %.

Le module de traction à 23°C de la composition mesuré sur éprouvette 1A (ISO 527) est de préférence compris entre 100 et 5000 MPa, avantageusement entre 200 et 4000 MPa, très avantageusement entre 200 et 800 MPa.

La composition présente de préférence une constante diélectrique (D_k) mesurée à 1 GHz comprise de préférence entre 2 et 6, avantageusement de 2.5 à 4 et un facteur de dissipation ($\tan \delta$) compris entre 0.001 et 0.1, avantageusement entre 0.005 et 0.05.

La constante diélectrique et le facteur de dissipation sont mesurés selon la norme ASTM D150 sur une plaque 100*100*2 mm à une fréquence de 1 GHz.

La composition selon l'invention présente une conductivité thermique comprise entre 0.9 W/m.K et 4 W/m.K, avantageusement de 1 W/m.K à 3 W/m.K, mesurée selon la norme ASTM D5930-17.

L'invention porte également sur le procédé d'encapsulation utilisant la composition selon l'invention.

La composition selon l'invention est utilisée pour fabriquer des pièces moulées par moulage par injection à basse pression. Ce cycle de moulage par injection peut comprendre les différentes étapes suivantes :

- a) le moule est fermé après que les pièces à coller ont été insérées,
- b) la composition selon l'invention fondue est injectée dans le moule jusqu'à une pression comprise entre 0,5 et 50 bars et éventuellement soumise à une pression de maintien,
- c) la composition de moulage est laissée se solidifier par refroidissement,
- d) le moule est ouvert,
- e) les pièces moulées par injection sont retirées du moule.

Le procédé de moulage par injection à basse pression fonctionne généralement dans la plage de 2 à 40 bars, la température étant comprise entre 160 et 250° C.

Ainsi, la composition selon l'invention est apte être injectée à basse pression, c'est-à-dire à une pression inférieure à 100 bars, de préférence inférieure à 50 bars.

Utilisation

Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation de la composition selon l'invention telle que définie ci-dessus pour l'encapsulation de dispositifs électroniques, également nommé surmoulage ou moulage, de préférence situés sous le capot moteur d'un véhicule ou dans des appareils médicaux.

La présente invention porte aussi sur l'utilisation de la composition selon l'invention telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'un adhésif thermofusible sous forme d'un voile, un film, des granulés, un filament, une grille ou une poudre.

La viscosité à l'état fondu de la composition est comprise en 0.5 et 400 Pa.s avantageusement entre 2 et 200 Pa.s, très avantageusement entre 3 et 100 Pa.s. La viscosité à l'état fondu est mesurée à l'aide d'un rhéomètre Brookfield en utilisant le module SC 4-27 selon la norme ASTM D3236-88 (2009) à 210°C une poudre.

L'invention est illustrée par la figure et les exemples suivants nullement limitatifs.

Exemples

1. Préparation de compositions et mesures

Les compositions ont été obtenues par mélange à l'état fondu des composants décrits dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

Toutes les compositions ci-dessus ont été fabriquées à l'aide d'une extrudeuse bi-vis ZSK 18 mm (Coperion). La température des fourreaux était réglée à 210°C et la vitesse des vis était de 280 rpm avec un débit de 8 kg/h. Les compositions ont ensuite été séchées sous pression réduite à 80°C afin d'atteindre un taux d'humidité inférieure à 0,04 %.

Des éprouvettes 1A (selon la norme ISO 527) et des plaques de 5 mm ont été fabriquées par moulage par injection à l'aide d'une presse Battenfeld® BA800 CDC en utilisant des moules non-polis. Les paramètres suivants ont été appliqués lors de l'injection :

- Température du fourreau : 120°C.
- Température de la buse : 150°C.

- Température du moule : 15°C.
- Temps de cycle : 60 secondes.

Tableau 1 :

	1	2	3	4
	Inv	Inv	Inv	Inv
	% massique	% massique	% massique	% massique
Polyamide ¹	92	90	85	85
Graphite expansé ²	8	10	15	-
Graphite ³	-	-	-	15
Résistivité ($\Omega \cdot m$)	>1011	>1011	>1011	>1011
Conductivité λ (W/m.K)	0.542	0.609	0.929	0.626
Sédimentation	non	non	non	non

Dans le tableau 1 ci-dessus :

¹ Polyamide désigne un polyamide adhésif thermofusible composé de 31 mol% de diacide en C10, 19 % de pripol® 1013, 25 mol% de pipérazine, 6.6 mol% de Jeffamine® D 2000 et 18.4 mol% d'éthylène diamine.

La Tg du polyamide est de -22°C mesurée en DSC, et une viscosité de 9 Pa.s à 200°C mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009).

La formule du polyamide A est 210/pip10/pip36/POP36, pip étant la pipérazine, POP étant la Jeffamine® D2000. La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "Plastiques - Matériaux

polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2).

² Graphite expansé désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® C Therm HD max de densité inférieure à 2.5 vendu par Imerys

³ Graphite désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® M100 de densité inférieure à 2.5 vendu par Imerys

Tableau 2 :

	5 Inv	6 Inv	7 Comp	8 Comp	9 comp	10 comp
	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique
Polyamide A ¹	75	65	60	59.5		
Polyamide B ⁶					75	92
Graphite ³	25	35	40	-	25	8
Graphite expansé ²	-	-	-	1		
Oxyde d'aluminium ⁴	-	-	-	32		
Nitrure de bore ⁵	-	-	-	7.5		
Résistivité (Ω.m)	>1011	2.1012	4.106	ND	>1011	>1011
Conductivité λ (W/m.K)	0.857	1.250	ND	ND	ND	ND
Sédimentation	non	non	non	oui	non	non
Processabilité pour l'encapsulation	Ok	Ok	Ok	Ok	Non : trop visqueux	Non : trop visqueux

Dans le tableau 2 ci-dessus :

¹ Polyamide A désigne un polyamide adhésif thermofusible composé de 31 mol% de diacide en C10, 19 % de pripol® 1013, 25 mol% de pipérazine, 6.6 mol% de Jeffamine® D 2000 et 18.4 mol% d'éthylène diamine.

⁶ Polyamide B désigne un PA 6 ayant un point de fusion de 220 °C et une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) de 325 Pa.s à 280 °C.

³ Graphite désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® M100 de masse volumique inférieure à 2.5 vendu par Imerys

² Graphite expansé est vendu par sous la dénomination C Therm® HD max de masse volumique inférieure à 2.5 vendu par Imerys

⁴ Oxyde d'aluminium est vendu par sous la dénomination Martoxid® TM 4250 de masse volumique supérieure à 3 vendu par Martinswerk

⁵ Nitrure de bore est vendu par sous la dénomination 19-E-01-HF-02 par Henze de masse volumique 2.3.

Dans ces exemples, les propriétés thermique et électrique de ces compositions ont été mesurées selon les méthodes suivantes. L'homogénéité de ces compositions à l'état fondu a également été évalué.

Conductivité thermique

La conductivité thermique a été mesurée à 23°C sur des plaques de 100*100*5 mm à l'aide la machine Neotim® FP2C munie d'un fil chaud en suivant la norme ASTM D5930-17.

Résistivité

Les mesures selon la norme IEC 62631-3-2 (2015) ont été réalisées sur le Sefelec® M1500P équipé de la cellule 8009, avec les conditions suivantes :

- Différent de potentiel : 40V
- Temps de charge avant lecture : 60 sec
- Epaisseur des plaques : 100*100*5mm

Homogénéité et Sédimentation

Des granulés des compositions sont placés dans un tube à essai plongé dans un bain d'huile siliconé à 15°C au-dessus de la T_f du copolyamide pendant 30 minutes. A l'issue des 30 minutes, le tube est placé à l'air ambiant jusqu'à solidification de la composition. Le tube est ensuite cassé pour récupérer la composition.

Si la sédimentation est importante, une accumulation de charges est observable dans le fond du tube.

Si ce n'est pas le cas, l'échantillon est découpé en deux (partie haute séparée de la partie basse du tube) afin d'estimer les densités à 23°C selon ISO 1182-1 des parties haute et basse de l'échantillon. Si la différence de densité est supérieure à 0.3, la sédimentation est jugée trop importante.

2. Conclusions

Les résultats montrent que la composition selon l'invention permet d'encapsuler des pièces à basse pression à l'aide d'un fondeur. La composition selon l'invention présente une bonne conductivité thermique permettant d'éviter la surchauffe des équipements électroniques tout en étant isolante électrique, ce qui permet d'éviter les courts circuits.

Les composition 9 et 10 ne peuvent pas être utilisées dans un procédé de surmoulage en raison de leurs viscosités et de leurs points de fusion trop importants.

Revendications

1. Composition adhésive thermofusible comprenant :

- i) au moins un copolyamide semi-cristallin aliphatique comprenant au moins deux motifs répondant à la formule (1) suivante :



dans laquelle

- le motif X est un motif semi-cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C6 à C18, un lactame en C6 à C18 et une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre de carbone du diacide, a étant compris entre 2 et 18 et b étant compris entre 4 et 18, la diamine en Ca et le diacide en Cb étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés,
- le motif Y est un motif obtenu par la polycondensation d'une unité (diamine en Cd).(diacide en Ce), avec d représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et e représentant le nombre de carbone du diacide, d et e étant compris entre 2 et 48, la diamine en Cd et le diacide en Ce étant aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés , la diamine en Cd pouvant être une polyéther amine,

le motif Y présentant une Tg inférieure à 30 °C, avantageusement inférieure à 20°C, très avantageusement inférieure à 0°C,

le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 300 Pa.s à 200°C,

le copolyamide constituant la matrice de la composition,

- ii) de 3 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition au moins une charge thermiquement conductrice, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 80 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge,

la composition comprenant moins de 20% de ses composants ayant une densité supérieure à 3.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge thermiquement conductrice est choisie parmi les graphites naturels, les graphites synthétiques, les graphites expansés, les graphènes, les noirs de carbone, et les fibres de carbone.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la charge thermiquement conductrice présente une taille de particule moyenne médiane D50 allant de 0.5 à 500 micromètres.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge thermiquement conductrice présente une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge thermiquement conductrice présente un facteur de forme moyen supérieur à 3.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 10 %, de préférence moins de 5% de ses composants ayant une densité supérieure à 3.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide comprend un motif X cristallin choisi parmi le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame, l'acide amino-7-heptanoïque, l'acide amino-11-undécanoïque et l'acide amino-12-dodécanoïque, le PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, le PA 56, le PA59, le PA510, le PA 66, le PA 69, le PA610, le PA 512, le PA612, le PA 514, le PA614, le PA618, le PA pip10, le PA pip12, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1018, le PA1210, le PA1212, le PA1214, le PA1218.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide comprend un motif Y choisi parmi le PA 236, le PA 536, le PA 636, le PA 1036, le PA pip36, le PA pip44, le PA 244, le PA 544, le PA 644, le PA 1044, le PA POP36, le PA POP44, le PA POP6, le PA POP9, le PA POP10, le PA POP12, le PA POP14, POP étant une polyetheramine de masse molaire comprise entre 60 et 2000 g/mol.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide comporte au moins un des motifs choisis parmi PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, PA 56, PA 59, PA 510, PA 512, PA66, PA 69, PA 610, PA 612, PA6, PA11, PA 12, PA1010, PA 1012, PA 1212, PA pip10, PA pip36, PA pip44, PA POP40036, PA POP40044, PA POP40010, PA POP4006, PA POP200036, PA POP200044, PA POP200010, PA POP20006, PA3636, PA3644, PA 4436, PA 4444 et leur mélange.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide est choisi parmi le PA 6/3636, PA 11/3636, PA 12/3636 et le PA 11/3636/pip36.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité à l'état fondu allant de 0,5 à 400 Pa.s, de préférence de 2 à 200 Pa.s à 200°C, et plus particulièrement de 3 à 100 Pa.s à 210°C.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte du graphite expansé en une teneur comprise entre 5 et 17% en poids par rapport au poids total de la composition, en tant que seule charge thermiquement conductrice de la composition.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une résistivité surfacique supérieure à $10^{10} \Omega.m$, de préférence supérieure à $10^{11} \Omega.m$, mesurée selon la norme IEC 62631-3-2 (2015).
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une conductivité thermique comprise entre 0.9 W/m.K et 4 W/m.K, avantageusement de 1 W/m.K à 3 W/m.K, mesurée selon la norme ASTM D5930-17.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des additifs choisis parmi les antioxydants, les stabilisants UV, les stabilisants thermiques, les plastifiants, les agents nucléants, les agents collants, les modifiants chocs, les agents ignifugeants, les agents antistatiques, les agents de

renfort, les lubrifiants, les charges organiques et inorganiques, les azurants optiques, les agents démoulants, les pigments, les colorants, les catalyseurs et leurs mélanges.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est apte à être injectée à une pression inférieure à 100 bars, de préférence inférieure à 50 bars.
17. Utilisation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes pour l'encapsulation de dispositifs électroniques, de préférence situés sous le capot moteur d'un véhicule ou dans des appareils médicaux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/051931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09J 177/06**(2006.01)i

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)

C08G; C09J

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 practicable, 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	FR 2934867 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 February 2010 (2010-02-12) claims examples; table 1 page 5, line 31 - page 6, line 5 page 9, line 24 - line 27 page 12, line 24 - page 13, line 9	1-11,13-16
X	US 2020172672 A1 (TURAN-ALTUNTAS INCI [FR] ET AL) 04 June 2020 (2020-06-04) claims 1, 5 examples paragraph [0049] paragraph [0071] - paragraph [0075] paragraph [0087]	1-17
A	US 2019085219 A1 (CAI JEFFREY [US] ET AL) 21 March 2019 (2019-03-21) paragraph [0060] paragraph [0066]	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

30 January 2023

Date of mailing of the international search report

08 February 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Mader, Margarita

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/051931

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	HABLOT E ET AL. "Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: Reaction kinetics, properties and structure" <i>POLYMER, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 51, No. 25, 26 November 2010 (2010-11-26), pages 5895-5902, [retrieved on 2010-11-18] DOI: 10.1016/J.POLYMER.2010.10.026 ISSN: 0032-3861, XP027506630 section 3.3;page 5898; table 3	
A	US 2019131207 A1 (EZHILVALAVAN SANTHIAGU [SG]) 02 May 2019 (2019-05-02) claims paragraph [0005] - paragraph [0006]	1-17
A	WO 2016166000 A1 (HUTCHINSON [FR]) 20 October 2016 (2016-10-20) claims page 13, line 12 - line 18	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/051931

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2934867	A1	12 February 2010	NONE			
US	2020172672	A1	04 June 2020	CN	110730794	A	24 January 2020
				EP	3622008	A1	18 March 2020
				FR	3066196	A1	16 November 2018
				JP	2020519719	A	02 July 2020
				JP	2022046525	A	23 March 2022
				US	2020172672	A1	04 June 2020
				WO	2018206888	A1	15 November 2018
US	2019085219	A1	21 March 2019	CN	109416953	A	01 March 2019
				EP	3236479	A1	25 October 2017
				JP	2019519626	A	11 July 2019
				KR	20180133917	A	17 December 2018
				US	2019085219	A1	21 March 2019
				WO	2017182621	A1	26 October 2017
US	2019131207	A1	02 May 2019	CN	109104867	A	28 December 2018
				US	2019131207	A1	02 May 2019
				WO	2017196259	A1	16 November 2017
WO	2016166000	A1	20 October 2016	CA	2981648	A1	20 October 2016
				EP	3283559	A1	21 February 2018
				FR	3034771	A1	14 October 2016
				US	2018291172	A1	11 October 2018
				WO	2016166000	A1	20 October 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051931

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C09J177/06

ADD.

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)

C08G C09J

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 cela est 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	FR 2 934 867 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 février 2010 (2010-02-12) revendications exemples; tableau 1 page 5, ligne 31 - page 6, ligne 5 page 9, ligne 24 - ligne 27 page 12, ligne 24 - page 13, ligne 9 -----	1-11, 13-16
X	US 2020/172672 A1 (TURAN-ALTUNTAS INCI [FR] ET AL) 4 juin 2020 (2020-06-04) revendications 1, 5 exemples alinéa [0049] alinéa [0071] - alinéa [0075] alinéa [0087] ----- -/-	1-17



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



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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention 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

30 janvier 2023

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/02/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mader, Margarita

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2019/085219 A1 (CAI JEFFREY [US] ET AL) 21 mars 2019 (2019-03-21) alinéa [0060] alinéa [0066] -----	1-17
T	HABLOT E ET AL: "Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: Reaction kinetics, properties and structure", POLYMER, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 51, no. 25, 26 novembre 2010 (2010-11-26), pages 5895-5902, XP027506630, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2010.10.026 [extrait le 2010-11-18] section 3.3; page 5898; tableau 3 -----	
A	US 2019/131207 A1 (EZHILVALAVAN SANTHIAGU [SG]) 2 mai 2019 (2019-05-02) revendications alinéa [0005] - alinéa [0006] -----	1-17
A	WO 2016/166000 A1 (HUTCHINSON [FR]) 20 octobre 2016 (2016-10-20) revendications page 13, ligne 12 - ligne 18 -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051931

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2934867	A1	12-02-2010	AUCUN	
US 2020172672	A1	04-06-2020	CN 110730794 A	24-01-2020
			EP 3622008 A1	18-03-2020
			FR 3066196 A1	16-11-2018
			JP 2020519719 A	02-07-2020
			JP 2022046525 A	23-03-2022
			US 2020172672 A1	04-06-2020
			WO 2018206888 A1	15-11-2018
US 2019085219	A1	21-03-2019	CN 109416953 A	01-03-2019
			EP 3236479 A1	25-10-2017
			JP 2019519626 A	11-07-2019
			KR 20180133917 A	17-12-2018
			US 2019085219 A1	21-03-2019
			WO 2017182621 A1	26-10-2017
US 2019131207	A1	02-05-2019	CN 109104867 A	28-12-2018
			US 2019131207 A1	02-05-2019
			WO 2017196259 A1	16-11-2017
WO 2016166000	A1	20-10-2016	CA 2981648 A1	20-10-2016
			EP 3283559 A1	21-02-2018
			FR 3034771 A1	14-10-2016
			US 2018291172 A1	11-10-2018
			WO 2016166000 A1	20-10-2016