

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 109 384**

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

②① N° d'enregistrement national : **20 03893**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 69/36** (2019.12), C 08 G 69/10, C 08 L 77/10,
C 09 J 9/00, C 09 J 177/10

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Adhésif thermofusible résistant aux fluides automobiles.

②② Date de dépôt : 17.04.20.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 22.10.21 Bulletin 21/42.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.09.23 Bulletin 23/35.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société
Anonyme —FR et BOSTIK SA Société Anonyme —
FR.*

⑦② Inventeur(s) : *PINEAU Quentin, PRENVEILLE
Thomas et ROUMANET Pierre-Jean.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme,
BOSTIK SA Société Anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 109 384 - B1



Description

Titre de l'invention : Adhésif thermofusible résistant aux fluides automobiles

[0001] La présente invention concerne des copolyamides pour l'encapsulation de dispositifs électroniques, un procédé de préparation d'un tel copolyamide, une composition le contenant ainsi que son utilisation.

[0002] Il est connu d'utiliser des polyamides en tant qu'adhésifs thermofusibles pour encapsuler des dispositifs électroniques utilisés dans les domaines de l'automobile, comme dans les moteurs automobiles ou dans le domaine médical. Cette encapsulation nécessite d'être réalisée à basse pression, afin de ne pas endommager la pièce à mouler.

[0003] Par ailleurs, cet adhésif a pour fonction de protéger le dispositif du milieu, dans lequel il est placé. Celui-ci peut être en contact avec du liquide de frein, de l'huile du moteur, de l'essence, du diesel, du kérosène, de l'alcool, du liquide de batterie ou encore du liquide de refroidissement. Ces liquides sont connus pour être très agressifs, d'autant plus lorsqu'ils sont portés à des températures élevées, notamment lors du fonctionnement du moteur. A l'heure actuelle, les moteurs de voiture se trouvent dans un environnement de plus en plus confiné. La température de l'air environnant le moteur est en hausse pour des raisons de rendement et de bruit. La température plus élevée tendra à augmenter la température des liquides, rendant ces derniers encore plus agressifs vis à vis des matériaux en contact avec eux. Ces liquides, sous l'effet de températures plus élevées, sont particulièrement sensibles à l'oxydation, à l'hydrolyse et à la dégradation. Il en résulte typiquement la formation de peroxydes, qui se décomposent en radicaux libres, qui eux-mêmes agressent la matière polymère de la pièce automobile en contact avec ledit liquide. La résistance au vieillissement face à ces liquides doit donc être améliorée.

[0004] Or, il s'avère que les adhésifs thermofusibles actuellement commercialisés vieillissent mal dans ces liquides, et plus particulièrement dans le liquide de frein, l'huile de moteur, le fluide de batterie et l'essence diesel.

[0005] Il est connu des documents US2010/0282411, US2003/0173707, US2009/0291288, US2012/0175817, EP1533330 et EP1533331 d'utiliser des copolyamides de structures particulières pour des applications de moulage à basse pression.

[0006] Ainsi, il est recherché de bonnes propriétés d'adhésion de ces matériaux sur différents substrats, tels que les résines époxy chargées de fibres de verre, le PA6, le PBT, le PA6 chargé fibres de verre, le PA6.6 ou encore sur des surfaces métalliques. Il est également recherché une bonne résistance chimique aux liquides pré-cités, et

notamment une bonne tenue au vieillissement à chaud, de bonnes propriétés mécaniques, et enfin une processabilité satisfaisante pour l'injection à basse pression.

[0007] Il existe donc un réel besoin de fournir des polymères combinant l'ensemble de ces propriétés pré-citées.

Résumé de l'invention

[0008] L'invention porte sur un copolyamide thermofusible semi-cristallin comprenant au moins deux motifs répondant à la formule (1) suivante :

X/Y (1)

dans laquelle

-le motif X est un motif cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C5 à C12, un lactame en C6 à C12 et une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec

a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et étant supérieur à 6 et

b représentant le nombre de carbone du diacide et étant supérieur ou égal à 6,

-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 étant compris entre 4 et 48 et e étant compris entre 6 et 48,

la diamine en Cd étant choisie par les diamines aliphatiques, les diamines cycloaliphatiques et les polyéthers à terminaison de chaînes amine,

-le copolyamide ne comportant pas d'éthylène diamine,

-le copolyamide comprenant de 30 à 99,5 % en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motif Y,

-le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 100 Pa.s à 200°C,

-le copolyamide présentant une Tg inférieure à 0°C.

[0009] L'invention concerne également un procédé de préparation du copolyamide selon l'invention.

[0010] L'invention a également pour objet une composition comprenant le copolyamide selon l'invention.

[0011] L'invention porte enfin sur l'utilisation de ce copolyamide ou de la composition le contenant pour encapsuler des dispositifs électroniques.

Description détaillée

[0012] L'invention est maintenant décrite plus en détails et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0013] Par thermofusible, on entend au sens de la présente invention la capacité du copolyamide à fondre sous l'effet de la chaleur.

- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] Dans toute la description, sauf indication contraire, tous les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.
- [0017] Par l'expression « compris entre ... et .. », on entend au sens de la présente invention que les bornes sont incluses dans la gamme décrite.
- [0018] Le copolyamide thermofusible semi-cristallin comprenant au moins deux motifs répondant à la formule (1) suivante : X/Y (1).
- [0019] *Le motif X*
- [0020] Le motif X est un motif cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C5 à C12, un lactame en C6 à C12 et une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et étant supérieur à 6 et b représentant le nombre de carbone du diacide et étant supérieur ou égal à 6.
- [0021] Le motif X peut résulter de la polycondensation d'un ou plusieurs acides alpha,omega-aminocarboxylique en C5 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.
- [0022] 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.
- [0023] 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 étant supérieur à 6 et b représentant le nombre de carbone du diacide et étant supérieur ou égal à 6.
- De préférence, a est compris entre 7 et 48, plus particulièrement entre 8 et 48, et de manière très préférée entre 9 et 48 et b est compris entre 6 et 48, plus particulièrement entre 8 et 48 .

- [0024] La diamine en Ca peut être choisie parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques.
- [0025] Lorsque la diamine en Ca est aliphatique et linéaire, de formule $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$, elle est préférentiellement choisie parmi la 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), l'eicosanediamine (a=20), la docosanediamine (a=22).
- [0026] La diamine en Ca peut également provenir de l'amination d'acides gras polymérisés, tels que définis ci-dessous. La diamine en Ca peut être une diamine en C36.
- [0027] 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-1,8-octanediamine, la 2-méthyl-1,8-octanediamine.
- [0028] Lorsque la diamine en Ca est alkylaromatique, elle peut être choisie parmi la 1,3-xylylène diamine et la 1,4-xylylène diamine.
- [0029] Le diacide en Cb peut être choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques, les diacides aromatiques.
- [0030] Dans toute la description, les expressions « diacide » ou « diacide carboxylique » ou « acide dicarboxylique » désignent le même produit.
- [0031] 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 octadécanedioïque (b=18), l'acide eicosanedioïque (b=20), l'acide docosanedioïque (b=22) et des dimères d'acides gras.
- [0032] Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyle, cyclohexyle, dicyclohexyle, dicyclohexylpropane.
- [0033] Lorsque le diacide est aromatique, il est choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), isophtalique (noté I) et les diacides naphthaléniques.
- [0034] De préférence, le motif X est choisi parmi le caprolactame, l'oénantholactame et le lauryllactame, l'acide amino-7-heptanoïque, l'acide amino-11-undécanoïque et l'acide amino-12-dodécanoïque, 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, amino-11-undécanoïque, le lauryllactame, le PA 1012 et le PA 1010.
- [0035] *Le motif Y*

- [0036] 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 étant compris entre 4 et 48 et e étant compris entre 6 et 48, la diamine en Cd étant choisie par les diamines aliphatiques, les diamines cycloaliphatiques et les polyéthers à terminaison de chaînes amine.
- [0037] La diamine en Cd peut être aliphatique et linéaire. Elle est alors choisie parmi la butanediamine (d=4), la pentanediamine (d=5), l'hexanediamine (d=6), l'heptanediamine (d=7), l'octanediamine (d=8), la nonanediamine (d=9), la décanediamine (d=10), l'undécanediamine (d=11), la dodécanediamine (d=12), la tridécanediamine (d=13), la tétradécanediamine (d=14), l'hexadécanediamine (d=16), l'octadécanediamine (d=18), l'octadécènediamine (d=18), l'eicosanediamine (d=20), la docosanediamine (d=22).
- [0038] 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.
- [0039] La diamine en Cd peut être cycloaliphatique. Elle peut 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 (d=10), la pipérazine (d=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).
- [0040] La diamine en Cd peut également 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.
- [0041] 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).

- [0042] De préférence, la masse moléculaire moyenne en nombre du polyétheramine est compris 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.
- [0043] De préférence, le motif Y comporte un polyétheramine.
- [0044] Le diacide en Ce peut être choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques.
- [0045] Lorsque le diacide en Ce est aliphatique, il peut être choisi parmi l'acide adipique (e=6), l'acide heptanedioïque (e=7), l'acide octanedioïque (e=8), l'acide azélaïque (e=9), l'acide sébacique (e=10), l'acide undécanedioïque (e=11), l'acide dodécanedioïque (e=12), l'acide brassylique (e=13), l'acide tétradécanedioïque (e=14), l'acide hexadécanedioïque (e=16), l'acide octadécanedioïque (e=18), l'acide octadécènedioïque (e=18), l'acide eicosanedioïque (e=20), l'acide docosanedioïque (e=22) et des dimères d'acides gras.
- [0046] Les 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). 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.
- [0047] Après séparation, les dimères d'acide gras sont obtenus majoritairement de 75% à plus de 98%, en mélange avec notamment le monomère, le 1 1/2 mère et le trimère correspondant. Ainsi, selon la pureté du produit commercial utilisé, le copolyamide final peut comporter dans sa structure, en une quantité très minoritaire, des produits de polycondensation du motif X, de la diamine en Cd et des monomères ou trimères du diacide en Ce présents dans le mélange du dimère.
- [0048] 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).
- [0049] De préférence, les diacides utilisés pour le motif Y sont des dimères acides, et plus particulièrement les dimères en C36 et C44 sont utilisés.
- [0050] Lorsque le diacide en Ce est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyle, cyclohexyle, dicyclohexyle, dicyclohexylpropane.
- [0051] De préférence, le motif Y est choisi parmi le PA pip36, le PA pip44, le PA POP

40036, le PA POP4006, le PA POP40044, le PA POP 200036, le PA POP20006, le PA POP200044. Le POP400 signifiant une unité polyoxypropylènediamine de masse molaire moyenne en nombre de 400 g.mol⁻¹.

- [0052] Lorsque le diacide en Ce est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyle, cyclohexyle, dicyclohexyle, dicyclohexylpropane.
- [0053] De préférence, le motif Y comporte un diacide comportant plus de 9 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.
- [0054] Selon un mode de réalisation préféré, le motif Y comporte un polyetheramine ou de la pipérazine et un diacide comportant plus de 9 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.
- [0055] Selon un mode de réalisation préféré, un motif X choisi parmi l'amino-11-undécanoïque, le caprolactame, le lauryllactame, le PA 1010, et le PA 1012 et le PA 1014 et un motif Y comportant un polyetheramine et/ou la pipérazine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.
- [0056] Le copolyamide selon l'invention ne comporte pas d'éthylène diamine. En effet, les inventeurs ont constaté que la présence d'éthylènediamine détériorait les propriétés de résistance chimique du matériau. Il semblerait que cette diamine participe au gonflement du matériau dans les liquides agressifs à chaud.
- [0057] 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 35 à 95% en mole de motif X et de 5 à 65% en mole de motif Y, et plus particulièrement de 40 à 90% en mole de motif X et de 10 à 60% en mole de motif Y.
- [0058] Les pourcentages molaires des motifs X, Y et éventuellement Z sont calculés 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, Y et éventuellement Z, lorsqu'il est présent, 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 :
- [Form 1]
- [0059]
$$\%mol = \frac{n(\text{monomères du motif X}) * 100}{\sum n(\text{monomères du copolyamide})}$$
- [0060] 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 100 Pa.s à 200°C, de préférence de 0,5 à 70 Pa.s, de manière encore préférée de 1 à 50 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.

- [0061] Le copolyamide selon l'invention présente une Tg 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.
- [0062] Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolyamide ne comprend que les deux motifs X et Y définis ci-dessus.
- [0063] Selon un autre mode de réalisation, le copolyamide thermofusible semi-cristallin selon l'invention peut comprendre un motif supplémentaire. Le copolyamide selon l'invention peut être représenté selon la formule (2) suivante : X/Y/Z (2) dans laquelle
- le motif X est tel que défini précédemment,
 - le motif Y est tel que défini précédemment,
 - le motif Z est un motif obtenu par la polycondensation d'une unité (diamine en Cf).(diacide en Cg), avec f représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et g représentant le nombre de carbone du diacide, f étant compris entre 4 et 48 et g étant compris entre 4 et 48, la diamine en Cf étant choisie par les diamines aliphatiques et les diamines cycloaliphatiques,
 - le copolyamide ne comportant pas d'éthylène diamine,
 - le copolyamide comprenant de 30 à 99,5% en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motifs Y et Z,
 - le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (validée en 2009) comprise entre 0,5 et 100 Pa.s à 200°C,
 - le copolyamide présentant une Tg inférieure à 0°C.
- [0064] En d'autres termes, le copolyamide selon l'invention comprend au moins trois motifs : les motifs X, Y et Z.
- [0065] La diamine en Cf désigne des diamines telles que définies ci-dessus pour la diamine en Cd. Le diacide en Cg désigne des diacides tels que définis ci-dessus le diacide en Ce.
- [0066] De préférence, le copolyamide selon l'invention comporte au moins un des motifs choisis parmi le PA pip.36, le PA pip44, le PA POP 40036, le PA POP4006, le PA POP40044, le PA POP 200036, le PA POP2000.6, le PA POP200044
- [0067] De préférence, le motif Z comporte un diacide comportant plus de 5 atomes de carbone en tant que diacide en Cg.
- [0068] Selon un mode de réalisation préféré, le motif Z comporte un polyétheramine ou une pipérazine en tant que diamine en Cf et un diacide comportant plus de 5 atomes de carbone en tant que diacide en Cg.
- [0069] De manière particulièrement préféré, le copolyamide selon l'invention comporte un

motif X choisi parmi un aminoacide et un lactame, un motif Y comportant un poly-étheramine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant au moins 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce, un motif Z comportant de la pipérazine en tant que diamine en Cf et un diacide comportant au moins 6 atomes de carbone en tant que diacide en Cg.

[0070] Selon un autre mode de réalisation préféré, le diacide en Ce et diacide en Cg sont des dimères acides en C36.

[0071] Selon un mode de réalisation préféré, la diamine en Cd est un polyétheramine, la diamine en Cf est de la pipérazine, le diacide en Ce et diacide en Cg sont des dimères acides en C36.

[0072] De manière particulièrement préféré, le copolyamide selon l'invention comporte un motif X choisi parmi un aminoacide et un lactame, un motif Y comportant un poly-étheramine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant 36 atomes de carbone en tant que diacide en Ce, un motif Z comportant de la pipérazine en tant que diamine en Cf et un diacide comportant 36 atomes de carbone en tant que diacide en Cg.

[0073] Le copolyamide selon l'invention comprend de 30 à 99% en mole de motif X, de 0,5 à 69,5% en mole de motif Y et de 0,5 à 69,5% en mole de motif Z ; de préférence de 50 à 97% en mole de motif X, de 1,5 à 48,5% en mole de motif Y et de 1,5 à 48,5% en mole de motif Z.

[0074] Selon un autre mode de réalisation préféré, le copolyamide selon l'invention ne comporte pas d'amine contenant moins de 7 atomes de carbone, à l'exception de la pipérazine.

[0075] De préférence, le copolyamide selon l'invention comporte au moins un des motifs choisis parmi PA6, PA11, PA1010, PA 1012, PA 12, PA pip36, PA pip44 PA POP40036, PA POP40010, PA POP4006 et leur mélange.

[0076] De préférence, le copolyamide selon l'invention est choisi parmi les structures suivantes : PA6/pip36, PA 11/pip36, PA 12/pip36, PA 1010/pip36, PA 1012/pip36, PA 6/POP40036, PA 11/POP40036, PA 12/POP40036, PA 1010/POP40036, PA 1012/POP40036, 6/POP4006, PA 11/POP4006, PA 12/POP4006, PA 1010/POP4006, PA 1012/POP4006, PA 6/POP40010, PA 11/POP40010, PA 12/POP40010, PA 1010/POP40010, PA 1012/POP40010, PA 6/pip36/POP40036, PA 11/pip36/POP40036, PA 12/pip36/POP40036, PA 1010/pip36/POP40036, PA 1012/pip36/POP40036, PA 6/POP40010/pip10, PA 11/POP40010/pip10, PA 12/POP40010/pip10, PA 1010/POP40010/pip10, PA 1012/POP40012/pip12. De manière encore préférée, le copolyamide selon l'invention est choisi parmi le PA11/POP40036/pip36, le PA6/POP40036/pip36, PA11/POP200036/pip36 et le PA6/POP200036/pip36.

[0077] Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolyamide ne comprend que les

trois motifs X, Y et Z définis ci-dessus. Selon ce mode de réalisation, le copolyamide consiste en un ou plusieurs motifs X différents, un ou plusieurs motifs Y différents et un ou plusieurs motifs Z différents.

[0078] *Limiteur de chaînes*

[0079] Les copolyamides de l'invention sont synthétisés de manière conventionnelle, en présence si besoin de limiteur de chaîne ou agents de terminaison de chaînes.

[0080] 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.

[0081] 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 tridécylrique, 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 tridécylrique, l'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique.

[0082] Parmi les agents de terminaison de chaînes appropriés pour réagir avec la fonction terminale acide, peuvent être cités des monoamines, des monoalcools, des monoisocyanates.

[0083] 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.

[0084] Les composés préférés sont la butylamine, l'héxylamine, l'octylamine, la décylamine, la laurylamine, la stéarylamine, la cyclohexylamine et l'aniline.

[0085] 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.

[0086] *Procédé de préparation*

[0087] L'invention a également pour objet le procédé de préparation du copolyamide selon l'invention. Dans un réacteur adapté équipé de mélangeur, l'ensemble des réactifs est chargé puis chauffé sous azote à une température comprise entre 190 à 250°C pendant 20 à 180 minutes (jusqu'à ce le volume de distillat n'augmente plus sous balayage d'azote). Ensuite, le réacteur est mis sous vide à une pression comprise entre 0,5 et 300 mBar et maintenu dans ces conditions jusqu'à l'obtention de la viscosité désirée.

[0088] *Composition*

[0089] Selon un autre aspect, la présente invention concerne une composition comprenant un copolyamide tel que défini ci-dessus.

[0090] Avantagement, 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.

[0091] La composition selon l'invention peut être utilisées pour réaliser des pièces moulées pouvant être produites par des méthodes connues, par exemple par extrusion, moulage par coulée, moulage par injection, moulage par compression, moulage par transfert, etc. Cependant, selon l'invention, la composition est transformée en 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 aient 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.

[0092] 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.

[0093] Ainsi, la composition selon l'invention est apte être injectée à basse pression, c'est-à-dite à une pression inférieure à 100 bars, de préférence inférieure à 50 bars.

[0094] *Utilisation*

[0095] Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation du copolyamide tel que défini 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.

- [0096] La présente invention porte aussi sur l'utilisation d'au moins un copolyamide tel que défini ci-dessus pour la fabrication d'un adhésif thermofusible, en particulier un voile, un film, des granulés, un filament, une grille, une poudre ou une suspension.
- [0097] L'invention porte enfin sur l'utilisation d'un copolyamide semi-cristallin comprenant au moins deux motifs répondant à la formule suivante (3) : X/Y (3)
- dans laquelle
- le motif X est un motif cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C5 à C12, un lactame en C6 à C12 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 et b étant supérieur ou égal à 4,
 - 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 étant compris entre 4 et 48 et e étant compris entre 6 et 48
 - la diamine en Cd étant choisie par les diamines aliphatiques, les diamines cycloaliphatiques et les polyéthers à terminaison de chaînes amine,
 - le copolyamide ne comportant pas d'éthylène diamine,
 - le copolyamide comprenant de 30 à 99,5% en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motif Y,
 - le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (validée en 2009) comprise entre 0,5 et 70 Pa.s à 200°C,
 - le copolyamide présentant une Tg inférieure à 0°C,
- pour fabriquer des adhésifs thermofusibles présentant une résistance chimique améliorée après vieillissement du matériau à chaud aux fluides automobiles.
- [0098] Il s'avère que le copolyamide de formule (3) présente de bonnes propriétés d'adhésion sur différents substrats, tels que les résines époxy chargées de fibres de verre, le PA6, le PBT, le PA6 chargé fibres de verre, le PA6.6 ou encore sur des surfaces métalliques, de bonnes propriétés mécaniques, une processabilité satisfaisante pour l'injection à basse pression, et surtout une résistance chimique améliorée aux fluides automobiles, après vieillissement du matériau à chaud.
- [0099] Par liquide automobile, on entend au sens de la présente invention le liquide de frein, l'huile du moteur, l'essence, tel que le diesel, le bio-diesel, le liquide de batterie, le liquide de refroidissement.
- [0100] Par résistance chimique améliorée après vieillissement du matériau à chaud, on entend un gonflement inférieur à 20 % en masse.
- [0101] De préférence, les motifs X, Y, et éventuellement Z, ainsi eu les autres caracté-

ristiques du copolyamide sont tels que définis ci-dessus.

[0102] L'invention est illustrée par la figure et les exemples suivants nullement limitatifs.

Description des figures

[0103] [Fig.1] représente les courbes obtenues suite aux tests de traction réalisés sur des haltères formulées à partir de copolyamides selon l'invention et d'un matériau comparatif. En abscisse, figure le pourcentage de déformation et en ordonnée, figure la contrainte exprimée en MPa.

Exemples

[0104] 1. Préparation des copolyamides

La synthèse a été réalisée selon un procédé en une étape comme suit. Dans un réacteur adapté équipé d'un mélangeur, l'ensemble des réactifs a été chargé puis chauffé sous azote à une température de 235°C pendant 90 minutes. Ensuite, le réacteur est mis sous vide à 100 mBar et maintenu dans ces conditions jusqu'à l'obtention de la viscosité désirée.

[0105] Les copolyamides suivants sont préparés à partir des réactifs listés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0106] [Tableaux1]

	Ex A comp	Ex B inv	Ex C inv	Ex D inv	Ex E inv	Ex F inv
		1010/ POP400 10	11/ POP40036	11/ POP400 36	11/ pip36/POP 40036	6/ pip36/ POP4003 6
	Mol %	Mol %	Mol %	Mol %	Mol %	Mol %
Aminoacide 11	-	-	69,9	75,7	64,1	-
DA 10	-	31,1	-	-	-	-
DC 10	31,1	51,0	-	-	-	-
caprolactame	-	-	-	-	-	76,6
Baxxodur® EC 302	-	17,9	13,8	9,9	5,1	3,4
Pripol® 1013	18,9	-	16,3	14,4	19,0	12,1
Pipérazine	29,1	-	-	-	11,8	7,9
Ethylène diamine	18,4	-	-	-	-	-
Jeffamine® D 2000	2,5	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100

[0107] Dans ce tableau :

[0108] Aminoacide-11 désigne l'acide 11-aminoundécannique.

DA 10 désigne la décanediamine.

DC 10 désigne l'acide sébacique.

Baxxodur® EC 302 est commercialisé par la société BASF et désigne une polyoxypropylènediamine de masse moléculaire 400 g.mol⁻¹.

Le Pripol® 1013 est commercialisé par la société Croda et désigne le dimère d'acide en C36.

La Jeffamine® D 2000 est commercialisée par la société Huntsman et désigne une polyoxypropylènediamine de masse moléculaire 2000 g.mol⁻¹.

- [0109] L'exemple A est un copolyamide comparatif, les exemples B à F sont des copolyamides selon l'invention.
- [0110] Un excès d'acide sébacique a été utilisé en tant que limiteur de chaîne lors de la synthèse de l'exemple B selon l'invention. Un excès de Pripol®1013 a été utilisé en tant que limiteur de chaîne lors de la synthèse des exemples C, D, E et F selon l'invention.
- [0111] Les copolyamides synthétisés présentent les compositions et les caractéristiques suivantes.
- [0112] La Tg est mesurée 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.
- [0113] 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.
- [0114] [Tableaux2]

	Ex A comp	1010/ POP40010	11/ POP4003 6	11/ POP4003 6	11/pip36/ POP4003 6	6/pip36/ POP4003 6
	Mol %	Mol %	Mol %	Mol %	Mol %	Mol %
Motif X : 11, 1010 ou 6	/	63,5	83,5	88,4	79,1	87,1
Motif Y : POP40010 ou POP40036	/	36,5	16,5	11,6	6,3	3,9
Motif Z : pip36	/	/	/	/	14,6	9,0
Tg (°C)	-5	<-10	<-10	<-10	<-10	<-10
Viscosité à l'état fondu à 200 °C (Pa.s)	20	5,3	4	6,2	2,2	12

[0115] 2.Préparation des échantillons

[0116] Les copolymères synthétisés ont été broyés. Les granulés obtenus ont été mis en œuvre par compression en utilisant une presse à plateau Darragon chauffée à 220 °C et un moule pour faire des plaques de 100 cm² ayant une épaisseur de 2mm. Le protocole ci-dessous a été employé :

1 min de compression à 220 °C à 1 bar,

2 minutes de compression à 220 °C 50 bars,
4 minutes de refroidissement (circulation d'eau froide dans les plateaux de la presse) à 50 bars.

[0117] Des haltères ont ensuite été découpées dans ces plaques à l'aide d'un emporte-pièce permettant de découper des haltères 1 BA (Annexe A de la norme ISO 527-2 :2012) pour faire les tests de traction en suivant la norme ISO 527-2 :2012.

[0118] 3. Evaluation des échantillons

[0119] 3.1. Résistance au gonflement

[0120] Le vieillissement des échantillons dans un liquide de frein est évalué. Les échantillons sont placés dans le liquide de frein DOT 5.1 à 80°C pendant 24h. Le gonflement de chaque échantillon est ensuite mesuré en faisant la différence entre la masse de l'haltère mesurée avant vieillissement et la masse de l'haltère mesurée après vieillissement. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les haltères 1BA ayant subi le vieillissement sont essuyées afin qu'il ne reste plus de liquide à la surface de l'échantillon. Les résultats du test de gonflement sont reportés dans le tableau 3 ci-dessous.

[0121] [Tableaux3]

	CoPA	Gonflement (%)
Ex A comparatif		43,9
Ex B invention	1010/POP400.10	12,9
Ex C invention	11 / POP400.36	14,0
Ex D invention	11/POP400.36	10,0
Ex E invention	11 / pip.36 / POP400.36	16,8
Ex F invention	6/pip.36/POP400.36	14,5

[0122] Les résultats obtenus montrent que les copolyamides selon l'invention sont beaucoup plus résistants au vieillissement dans le liquide de frein à chaud que le matériau comparatif.

[0123] 3.2. Résistance mécanique

[0124] Les tests de traction ont été réalisés sur des haltères 1 BA (Annexe A de la norme ISO 527-2 :2012) en suivant la norme ISO 527-2 :2012.

[0125] Les résultats obtenus sont représentés à la [Fig.1]. Ces résultats montrent que les copolyamides selon l'invention présentent de meilleures propriétés mécaniques que le matériau comparatif.

Revendications

- [Revendication 1] Copolyamide semi-cristallin comprenant au moins deux motifs répondant à la formule suivante : X/Y dans laquelle
- le motif X est un motif cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C5 à C12, un lactame en C6 à C12 et une unité (diamine en Ca).(diacide en Cb avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et étant supérieur à 6 et b représentant le nombre de carbone du diacide et étant supérieur ou égal à 6,
 - 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 étant compris entre 4 et 48 et e étant compris entre 6 et 48, la diamine en Cd étant choisie par les diamines aliphatiques, les diamines cycloaliphatiques et les polyéthers à terminaison de chaînes amine, et le diacide étant choisi parmi les dimères acides,
 - le copolyamide ne comportant pas d'éthylène diamine,
 - le copolyamide comprenant de 30 à 99,5 % en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motif Y,
 - le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 100 Pa.s à 200°C,
 - le copolyamide présentant une Tg inférieure à 0°C.
- [Revendication 2] Copolyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la diamine en Cd est un polyéther à terminaison de chaînes amine.
- [Revendication 3] Copolyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte un motif X choisi parmi l' amino-11-undécanoïque, le caprolactame, le lauryllactame, le PA 1010, et le PA 1012 et le PA 1014 et un motif Y comportant un polyetheramine et/ou la pipérazine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.
- [Revendication 4] Copolyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte un motif supplémentaire, le copolyamide état alors de formule (2) suivante :

X/Y/Z (2)

dans laquelle

-le motif X est tel que défini en revendication 1,

-le motif Y est tel que défini en revendication 1,

-le motif Z est un motif obtenu par la polycondensation d'une unité (diamine en Cf).(diacide en Cg), avec f représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et g représentant le nombre de carbone du diacide, f étant compris entre 4 et 48 et g étant compris entre 4 et 48, la diamine en Cf étant choisie par les diamines aliphatiques et les diamines cycloaliphatiques,

-le copolyamide ne comportant pas d'éthylène diamine,

-le copolyamide comprenant de 30 à 99,5% en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motifs Y et Z,

-le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 100 Pa.s à 200°C,

-le copolyamide présentant une Tg inférieure à 0°C.

[Revendication 5]

Copolyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la viscosité à l'état fondu est comprise entre 0,5 et 70 Pa.s à 200°C, de préférence de 1 à 50 Pa.s à 200°C, et plus particulièrement de 2 à 30 Pa.s à 200°C.

[Revendication 6]

Copolyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un des motifs choisis parmi PA6, PA11, PA1010, PA 1012, PA 12, PA pip36, PA pip44 PA POP40036, PA POP40010, PA POP4006 et leur mélange.

[Revendication 7]

Copolyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé qu'il comporte un motif X choisi parmi un aminoacide et un lactame, un motif Y comportant un polyétheramine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce, un motif Z comportant de la pipérazine en tant que diamine en Cf et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Cg.

[Revendication 8]

Copolyamide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est de formule suivante : PA6/pip36, PA 11/pip36, PA 12/pip36, PA 1010/pip36, PA 1012/pip36, PA 6/POP40036, PA 11/POP40036, PA 12/POP40036, PA 1010/POP40036, PA 1012/POP40036, 6/POP4006, PA 11/POP4006, PA 12/POP4006, PA 1010/POP4006, PA 1012/POP4006, PA 6/POP40010, PA 11/POP40010, PA 12/POP40010, PA

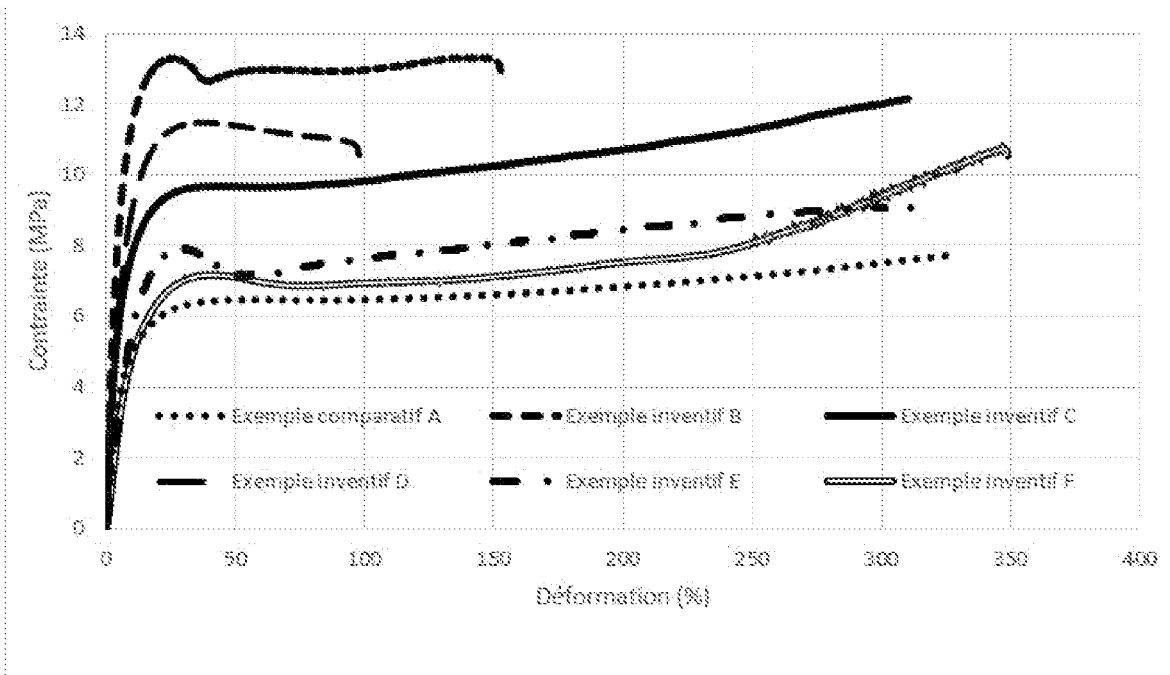
1010/POP40010, PA 1012/POP40010, PA 6/pip36/POP40036, PA 11/pip36/POP40036, PA 12/pip36/POP40036, PA 1010/pip36/POP40036, PA 1012/pip36/POP40036, PA 6/POP40010/pip.10, PA 11/POP40010/pip10, PA 12/POP40010/pip.10, PA 1010/POP40010/pip.10, PA 1012/POP40012/pip.12

- [Revendication 9] Composition comprenant le copolyamide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- [Revendication 10] Composition selon la revendication 9, 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.
- [Revendication 11] Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce qu'elle est apte être injectée à une pression inférieure à 100 bars, de préférence inférieure à 50 bars.
- [Revendication 12] Utilisation du copolyamide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 11 pour l'encapsulation de dispositifs électroniques, de préférence situés sous le capot moteur d'un véhicule ou dans des appareils médicaux.
- [Revendication 13] Utilisation d'un copolyamide semi-cristallin comprenant au moins deux motifs répondant à la formule suivante : X/Y dans laquelle
 le motif X est un motif cristallin obtenu par la polycondensation d'un motif choisi parmi un acide alpha,omega-aminocarboxylique en C6 à C12, un lactame en C6 à C12 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 et b étant supérieur ou égal à 4,
 -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 étant compris entre 4 et 48 et e étant compris entre 6 et 48, la diamine en Cd étant choisie par les diamines aliphatiques, les diamines cycloaliphatiques et les polyéthers à terminaison de chaînes amine,

- le copolyamide ne comportant pas d'éthylène diamine,
 - le copolyamide comprenant de 30 à 99,5% en mole de motif X et de 0,5 à 70% en mole de motif Y,
 - le copolyamide présentant une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 70 Pa.s à 200°C,
 - le copolyamide présentant une Tg inférieure à 0°C,
- pour fabriquer des adhésifs thermofusibles présentant une résistance chimique améliorée après vieillissement du matériau à chaud aux fluides automobiles.

[Revendication 14] Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les motifs X et Y, et éventuellement Z sont tels que décrits à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

CN 109 749 695 A (SHANDONG KY NEW MATERIAL
TECH CO LTD) 14 mai 2019 (2019-05-14)

EP 2 956 495 A2 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC
[US]) 23 décembre 2015 (2015-12-23)

EP 2 284 311 A1 (TOYO BOSEKI [JP])
16 février 2011 (2011-02-16)

EP 2 870 192 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
13 mai 2015 (2015-05-13)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT