

(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
29 septembre 2016 (29.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/151384 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 487/04 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
C07D 207/452 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2016/000312

(22) Date de dépôt international :
17 mars 2016 (17.03.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 52333 20 mars 2015 (20.03.2015) FR

(71) Déposant : VALEO EQUIPEMENTS ELECTRIQUES
MOTEUR [FR/FR]; 2 rue André Boulle, 94046 Creteil
Cedex (FR).

(72) Inventeurs : SOISSON, Arnaud; 12 mail Gay Lussac,
95000 Neuville-sur-Oise (FR). CHIKH, Linda; 21 rue des
Côtes, 78600 Maisons-Laffitte (FR). BANET, Philippe; 2,
allée Simone Signoret, 78260 Acheres (FR). FICHET,
Odile; 15 avenue Blanche de Castille, 78300 Poissy (FR).

(74) Mandataire : THIBON LITTAYE & ASSOCIES; BP
19, 78164 Marly Le Roi 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, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : POLYMERIZABLE LIQUID BISMALIMIDE COMPOUNDS, PROCESS FOR PREPARING SAME AND PROCESS FOR THE USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSES BIS-MALEIMIDES LIQUIDES POLYMERISABLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR PROCEDE DE MISE EN OEUVRE

(57) Abstract : The novel polymerizable compounds of the invention are constituted by bismaleimides characterized by the presence of at least two oxane or siloxane linkages integrated into a heteroalkyl hydrocarbon chain that connects two maleimide heterocycles via their nitrogen atoms, which are in the liquid state at ambient temperature. They are prepared by condensation of the corresponding diamines and acid anhydrides then intramolecular dehydration of the bismaleamic acid obtained. They are used as moulding material by radical polymerization to poly(bismaleimide)s in the absence of diluent or solvent, in the presence of thermal initiator.

(57) Abrégé : Les nouveaux composés polymérisables de l'invention sont constitués par des bis-maléimides caractérisés par la présence d'au moins deux maillons oxaniques ou siloxaniques intégrés dans une chaîne d'hydrocarbure hétéroalkyle reliant deux hétérocycles maléimide par leurs atomes d'azote, qui se présentent à l'état liquide à la température ambiante. Ils sont préparés par condensation des diamines et anhydrides d'acide correspondants puis déshydratation intramoléculaire de l'acide bis-maléamique obtenu. Ils sont mis en œuvre comme matière de moulage par polymérisation radicalaire en poly(bis-maléimide)s en l'absence de diluant ou solvant, en présence d'amorceur thermique.



WO 2016/151384 A1

COMPOSES BIS-MALEIMIDES LIQUIDES POLYMERISABLES, LEUR
PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR PROCEDE DE MISE EN OEUVRE

La présente invention se situe dans le domaine des
5 matériaux polymères destinés à être utilisés dans des conditions
sévères de température.

De telles conditions sévères de température se rencontrent
en particulier dans les applications touchant à l'électronique,
spécialement l'électronique de puissance, ce d'autant qu'il s'y ajoute
10 le besoin d'obtenir un produit solide de composition homogène et
pure, exempt de produits secondaires des réactions de
polymérisation.

Telles sont par exemple les exigences que l'on connaît dans
l'encapsulation des composants électroniques. Sous ce vocable, on
15 vise d'une manière générale les techniques qui consistent à protéger
des composants électroniques, en les recouvrant, les enveloppant, ou
les enrobant par un matériau adapté, en vue de leur bon
fonctionnement à long terme dans les conditions de leur utilisation,
qu'il s'agisse d'un composant électronique individuel ou, a fortiori,
20 d'un ensemble de composants intégrés dans un module électronique.
Pour ce faire, le recours à des matériaux polymères s'impose par la
commodité de leur mise en œuvre, laquelle implique le durcissement
in-situ du matériau, par polymérisation des constituants d'une
composition polymérisable préalablement appliquée en recouvrement
25 des composants à protéger.

Dans un tel contexte, l'invention a pour objet de nouveaux
composés polymérisables de la famille des bis-maléimides, ainsi que
leur procédé de préparation. Elle concerne aussi la mise en œuvre de
tels composés dans la fabrication de matériaux polymères résultant
30 de réactions de polymérisation radicalaire entre les monomères de la
composition de départ.

Par le fait que les composés suivant l'invention se
présentent à la température ordinaire sous forme liquide, ils se
prêtent particulièrement bien à une mise en forme par coulée ou par
35 trempage, sans qu'il soit nécessaire de passer par un mélange du ou

des monomères avec un diluant organique avant d'en réaliser la polymérisation.

Leur homopolymérisation ou leur copolymérisation avec des composés similaires ou d'autres monomères compatibles conduit à
5 des polymères de bis-maléimide, lesquels relèvent de la classe des polyimides.

Il est connu d'une manière générale que les matériaux constitués en polymères de la famille des polyimides ont l'intérêt de supporter des températures de fonctionnement extrêmes, se situant
10 dans la gamme des températures cryogéniques et/ou des températures très élevées, pouvant aller jusqu'à 400 °C. En effet, ils sont décrits comme stables pendant un mois à 300 °C et pendant un jour à 400 °C sous atmosphère d'air.

De plus, ils présentent une bonne résistance chimique aux
15 corps gras et aux hydrocarbures, d'où leur utilité dans l'environnement de l'automobile.

Par contre, d'autres problèmes se posent au niveau de la fabrication des matériaux résultant de la mise en œuvre des monomères. Dans le cadre de leurs applications usuelles, les
20 polyimides sont en général obtenus par des réactions de polycondensation entre un dianhydride d'acide et une diamine, avec pour conséquence la libération de produits secondaires de réactions qui perturbent les conditions de mise en œuvre et nuisent à la qualité des matériaux résultant. On notera ici que la production d'eau est
25 particulièrement néfaste lorsque la réaction s'effectue en présence de circuits conducteurs électriques comme c'est le cas dans les techniques d'encapsulation de composants électroniques.

Les polyimides obtenus par des réactions de condensation en milieu solvant conduisent aussi à un dégagement de composés
30 volatiles durant leur mise en forme, et sont des thermoplastiques difficiles à usiner du fait de leur température de transition vitreuse élevée.

Dans le cadre de l'invention, on a donc préféré s'orienter vers des composés capables de polymériser sans émission de sous-produit
35 de réaction, tels que les bis-maléimides qui polymérisent par voie radicalaire. Ces bis-maléimides lorsqu'ils sont liquides sont alors plus

faciles à mettre en forme que leurs homologues thermoplastiques, et ils sont donc mieux adaptés dans le cadre des applications préférées de la présente invention.

Les nouveaux composés polymérisables suivant l'invention
5 sont des bis-maléimides répondant à l'une des formules développées représentées sur les figures 2A, 2B et 3A, 3B, caractérisés par la présence d'au moins deux maillons oxaniques ou siloxaniques intégrés dans une chaîne d'hydrocarbure hétéroalkyle reliant deux hétérocycles maléimide par leurs atomes d'azote.

10 On doit comprendre ici que la notion de composés bis-maléimide s'étend aux composés comportant plus de deux hétérocycles de maléimide en bout de chaîne qui seraient obtenus de manière analogue à ce qui va être décrit pour des bis-maléimides et qui présenteraient des propriétés similaires, avec comme eux la
15 particularité d'être naturellement liquides à la température ambiante.

Conformément à l'invention, les composés bis-maléimides ainsi définis s'obtiennent à partir de diamines et d'anhydrides d'acides insaturés appropriés, choisis en fonction du composé bis-maléimide à obtenir, en provoquant les étapes réactionnelles
20 schématisées sur la figure 1A ou 1B.

On procède dans un milieu solvant polaire aprotique dans des conditions de température propres à assurer la condensation de l'acide insaturé et de la diamine en un acide bis-maléamique, puis la transformation de ce dernier en bismaléimide par une imidisation
25 chimique qui passe par une cyclo-déshydratation intramoléculaire par l'anhydride acétique en présence d'un agent catalyseur de la réaction de déshydratation (tel que l'acétate de sodium).

Comme milieu solvant des composés de départ on peut utiliser tout solvant polaire aprotique classique dans ce genre de
30 réaction, tel que l'acétone, son homologue butanone, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle, la triéthylamine, avec toutefois une préférence pour l'acétone, pour des questions de stabilité et d'absence de toxicité. On opère en chauffant le mélange de la première à la seconde des étapes réactionnelles, mais à des
35 températures qui restent modérées. Elles se situent entre 10 et 30 °C, donc de préférence à la température ambiante, pour la première

étape, et à une température entre 40 et 70 °C, voire jusqu'au reflux du solvant, typiquement d'environ 50 °C, pour la seconde étape.

Les composés bis-maléimides sont solubles dans le solvant de synthèse. Afin de les purifier, ce solvant est éliminé par évaporation puis les composés sont resolubilisés dans un solvant d'extraction, lequel est éliminé par évaporation après lavages successifs. Il est ici rappelé que le terme bis-maléimide s'entend aussi des molécules à formule ramifiée portant plus de deux hétérocycles maléimide, chacun en bout d'une chaîne hétéroalkyle polyoxanique ou polysiloxanique. Les exemples décrits ci-après illustrent l'éventualité avec la préparation d'un composé bis-maléimide suivant l'invention. Il s'agit dans tous les cas de maléimides pluri-fonctionnels.

Les composés suivant l'invention sont particulièrement faciles à mettre en œuvre comme matière de moulage, pour servir notamment dans des applications qui demandent que les matériaux durcis résultant de leur polymérisation se prêtent bien par exemple à épouser avec précision la forme de produits à recouvrir dans les techniques d'enrobage.

Comme on l'a déjà indiqué, leur mise en œuvre s'effectue avantageusement en provoquant la polymérisation du bis-maléimide par voie radicalaire. La réaction s'effectue à chaud, typiquement à une température progressivement croissante d'environ 80 °C à environ 200 °C, en présence d'un amorceur de réactions radicalaires comme des peroxydes, tels que le peroxyde de benzoyle ou de dicumyle, ou des composés azo, tels que l'azobisisobutyronitrile ou le 1,1'-azo bis(cyclohexanecarbonitrile). La présence d'un tel amorceur permet d'éviter d'avoir à procéder à plus haute température, c'est-à-dire au-delà de 200 °C. Un autre moyen d'abaisser la température réactionnelle consiste à utiliser les composés suivant l'invention en combinaison avec d'autres monomères compatibles. Toutefois le recours à un amorceur thermique a aussi l'intérêt dans le cadre de l'invention que l'on préserve la faisabilité d'une homopolymérisation entre maléimides plurifonctionnels à chaîne polyoxanique ou polysiloxanique, sans l'intervention de comonomères de formule différente qui viendraient modifier les propriétés du matériau durci final.

Les exemples que l'on décrira maintenant en détail concernent les uns la préparation des monomères bis-maléimide, les autres leur mise en œuvre comme matière de moulage.

Exemple 1

5 Dans cet exemple les composés de départ sont l'anhydride maléique et un composé trioxanique de trialkyl diamine et ils sont mis à réagir dans un milieu solvant d'acétone.

3.435 g (35 mmol) d'anhydride maléique sont dissous dans 30 ml d'acétone anhydre dans un bicol de 100 ml équipé d'un
10 agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée.

3.858 g (17.5 mmol) de 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine sont dissous dans 30 ml d'acétone anhydre et placés dans l'ampoule de coulée. La solution est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sous forte agitation.

15 6.258 g (61.3 mmol) d'anhydride acétique ainsi que 0.503 g (6.13 mmol) d'acétate de sodium sont ajoutés dans la solution.

La solution est ensuite chauffée à 50 °C pendant 24 heures.

L'acétone est évaporée à l'évaporateur rotatif sous pression réduite. Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans 90 ml de
20 dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et le dichlorométhane est éliminé à l'évaporateur rotatif.

Une huile visqueuse ambré foncé est alors obtenue avec un rendement de 70 à 75 %. Sa température de transition vitreuse est d'environ -16 °C et sa température de dégradation, mesurée par TGA
25 à 5 % de perte de masse, est d'environ 200 °C.

Le produit répond à la formule de la figure 2A, à savoir le 4,7,10-trioxa-1,13-tridécane-dimaléimide.

En variantes de cet exemple, il est possible de remplacer le composé diamine de départ par le 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundécane
30 notamment.

Exemple 2 :

1.145 g (11.7 mmol) d'anhydride maléique sont dissous dans 10 ml d'acétone anhydre dans un bicol de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée.

5 5.546 g (5.84 mmol) de α,ω -aminopropyl-polydiméthyl-siloxane sont dissous dans 10 ml d'acétone anhydre et placés dans l'ampoule de coulée. La solution est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sous forte agitation.

2.086 g (20.4 mmol) d'anhydride acétique ainsi que 0.168 g
10 (2.04 mmol) d'acétate de sodium sont ajoutés dans la solution.

La solution est ensuite chauffée à 50 °C pendant 24 heures.

L'acétone est évaporée à l'évaporateur rotatif sous pression réduite. Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans 30 ml d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau
15 distillée et l'acétate d'éthyle est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif.

Une huile visqueuse ambré foncé est alors obtenue avec un rendement de 95 %. Sa température de transition vitreuse est d'environ -120 °C et sa température de dégradation, mesurée par
20 TGA à 5 % de perte de masse, est d'environ 200 °C.

Le produit répond à la formule de la figure 3A, à savoir le α,ω -dimaleimido-propyl polydiméthyl-siloxane.

En variantes de cet exemple, de la même manière d'ailleurs que pour l'exemple 1, il est prévu de pouvoir remplacer l'anhydride maléique par tout anhydride homologue compatible avec les autres
25 réactifs présents à la réaction. On citera notamment l'anhydride citraconique, l'anhydride cis-aconitique, l'anhydride phénylmaléique, l'anhydride diphenylmaléique, ou l'anhydride nadique, en se limitant à des composés aisément disponibles dans le commerce.

30

Exemple 3 :

Dans cet exemple on utilise en plus des réactifs de l'exemple 1, le dianhydride pyromellitique. Il s'agit donc d'une synthèse à trois composants.

5 5.144 g (23.4 mmol) de 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine sont dissous dans 15 ml d'acétone anhydre dans un tricol de 100 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée.

10 2.547 g (11.7 mmol) de dianhydride pyromellitique sont dissous dans 30 ml d'acétone anhydre et placés dans l'ampoule de coulée. La solution est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sous forte agitation jusqu'à obtenir une solution limpide du fait de la précipitation de l'intermédiaire réactionnel.

15 2.290 g (23.4 mmol) d'anhydride maléique sont dissous dans 15 ml d'acétone anhydre et placés dans l'ampoule de coulée. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sous forte agitation jusqu'à quasi-disparition du précipité.

8.343 g (81.7 mmol) d'anhydride acétique ainsi que 0.670 g (8.17 mmol) d'acétate de sodium sont ajoutés dans la solution. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24 heures.

20 L'acétone est évaporée à l'évaporateur rotatif sous pression réduite. Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans 90 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis le dichlorométhane est éliminé à l'évaporateur rotatif.

25 Une huile visqueuse ambrée/marron est alors obtenue avec un rendement de 95 %. Sa température de transition vitreuse est d'environ 8 °C et sa température de dégradation, mesurée par TGA à 5 % de perte de masse, est d'environ 165 °C.

30 Le produit est identifié comme répondant à la formule d'un homologue pyromellitique du bis-maléimide de tri-oxa tri-alkyle obtenu à l'exemple 1 (Figure 2B).

35 En variantes de cet exemple, il est possible de remplacer le composé dianhydride pyromellitique de départ par un dianhydride homologue, tels que peuvent l'être le dianhydride 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylique, le dianhydride 3,3',4,4'-benzophenone tetra

carboxylique, le dianhydride 4,4'-oxydiphthalique, le dianhydride 3,3',4,4'-diphenyl sulfone tetracarboxylique, le dianhydride 4,4'-(4,4'-Isopropylidene diphenoxy) bis (phthalique), le dianhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalique, le dianhydride bicyclo [2.2.2] oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylique, le dianhydride 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylique, ou le dianhydride perylene-3,4,9,10-tetracarboxylique, en se limitant à des composés aisément disponibles dans le commerce.

Exemple 4 :

10 Dans cet exemple on utilise en plus des réactifs de l'exemple 2, le dianhydride pyromellitique. Il s'agit donc d'une synthèse à trois composants.

7.394 g (7.78 mmol) de α,ω -aminopropyl polydiméthylsiloxane sont dissous dans 5 ml d'acétone anhydre dans un tricol de 15 100 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée.

0.849 g (3.89 mmol) de dianhydride pyromellitique sont dissous dans 10 ml d'acétone anhydre et placés dans l'ampoule de coulée. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à température 20 ambiante sous forte agitation jusqu'à obtenir une solution limpide du fait de la précipitation de l'intermédiaire réactionnel.

0.763 g (7.78 mmol) d'anhydride maléique sont dissous dans 5 ml d'acétone anhydre et placés dans l'ampoule de coulée. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sous 25 forte agitation jusqu'à disparition du précipité.

2.781 g (27.2 mmol) d'anhydride acétique ainsi que 0.224 g (2.72 mmol) d'acétate de sodium sont ajoutés dans la solution. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24 heures.

L'acétone est évaporée à l'évaporateur rotatif sous pression 30 réduite. Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans 30 ml d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis l'acétate d'éthyle est éliminé à l'évaporateur rotatif.

Une huile visqueuse ambrée est alors obtenue avec un rendement de 95 %. Sa température de transition vitreuse est

d'environ -120 °C et sa température de dégradation, mesurée par TGA à 5% de perte de masse, est d'environ 200 °C.

Le produit est identifié comme répondant à la formule d'un homologue pyromellitique du bis-maléimide de polysiloxyalkyle obtenu à l'exemple 2 (Figure 3B).

Exemple 5 :

Cet exemple illustre l'application du composé obtenu suivant l'exemple 1 comme matière de moulage durcissant par polymérisation du composé en un poly(bis-maléimide). Le produit tel qu'obtenu à l'état liquide à la température ambiante est utilisé seul, non dilué et sans mélange avec un autre monomère. La réaction radicalaire, qui s'effectue à chaud à une température toutefois limitée à 200 C, est favorisée par l'ajout de peroxyde de dicumyle en tant qu'amorceur.

0.015 g (0.0547 mmol) de peroxyde de dicumyle sont dissous dans 0.500 g (1.3 mmol) de 4,7,10-trioxa-1,13-tridecane dimaléimide.

Le mélange, déposé sur un substrat, est placé dans un four et porté à une température progressivement croissante : à 120 °C pendant 3 heures, puis à 140 °C pendant 1 heure, et enfin à 200 °C pendant 1 heure.

Le matériau ainsi formé a un taux de fractions solubles dans le dichlorométhane inférieur à 5 % en masse, une reprise d'humidité dans des conditions ambiantes de température et de pression d'environ 2 % en masse, une température de dégradation, mesurée à 5% de perte de masse, d'environ 340 °C, un module de conservation stable de -130 à 50 °C, d'une valeur de 1,35 GPa à 20 °C et une température de relaxation mécanique détectée à environ 100 °C.

Exemple 6 :

De manière analogue à l'exemple précédent, on réalise ici la polymérisation du composé de l'exemple 2.

0.015 g (0.0547 mmol) de peroxyde de dicumyle sont dissous dans 0.500 g (0.45 mmol) de α,ω -dimaleimidopropyl polydiméthyl siloxane.

Le mélange, déposé sur un substrat, est placé dans un four et porté à une température progressivement croissante : à 120 °C pendant 3 heures, puis à 140 °C pendant 1 heure, et enfin à 200 °C pendant 1 heure.

5 Le matériau, ainsi formé a un taux de fractions solubles de 90 % en masse, une reprise d'humidité dans des conditions ambiantes de température et de pression de 0 % en masse, une température de dégradation, mesurée à 5 % de perte de masse, de 375 °C, un module de conservation stable de 10 à 200 °C, d'une
10 valeur de 2,4 MPa à 20 °C et deux températures de relaxation mécanique détectées à -115 °C et 10 °C.

Les nouveaux composés polymérisables suivant l'invention conduisent ainsi à la constitution de matières de moulage
15 particulièrement utiles dans les techniques d'enrobage, pour l'enrobage de pièces et composants de différents types.

On notera également que ces nouveaux composés de l'invention sont également adaptés pour la réalisation de films plastiques.

20 L'invention trouve une application particulière dans les techniques d'encapsulation de composants électroniques, ce d'autant plus quand le durcissement de la matière monomère est assurée par homopolymérisation radicalaire, directement à partir des composés, qui sont liquides à la température ambiante, sans ajout ni de solvant
25 ni de diluant, simplement à chaud en présence d'un amorceur radicalaire. En cas de besoin, on peut jouer sur la composition de la matière polymérisable ainsi que sur le degré de polymérisation final afin de régler les propriétés des matériaux durcis obtenus. C'est ainsi, par exemple, que l'on pourra produire des matériaux en
30 polymère de polyimide plus ou moins souples ou plus ou moins rigides en partant d'un monomère maléimide plurifonctionnel à chaîne polyoxanique ou polysiloxanique, ramifiée plutôt que linéaire, et en réglant le degré de réticulation du matériau final par la proportion relative des monomères dans leur mélange.

REVENDICATIONS

1. Nouveaux composés polymérisables, constitués par des bis-maléimides caractérisés par la présence d'au moins deux
5 maillons oxaniques ou siloxaniques intégrés dans une chaîne d'hydrocarbure hétéroalkyle reliant au moins deux hétérocycles maléimide par leurs atomes d'azote, qui se présentent à l'état liquide à la température ambiante, et dont la formule résulte de la condensation de la 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine avec le
10 dianhydride pyromellitique et l'anhydride maléique.

2. Procédé de préparation de nouveaux composés polymérisables en polyimides suivant la revendication 1, suivant lequel on part d'une diamine et d'un anhydride d'acide insaturé de formules correspondantes, on provoque la condensation de ces deux
15 composés en un acide bis-maléamique dans une première étape du procédé, puis dans une seconde étape, on assure la transformation de l'acide bis-maléamique en bis-maléimide par une réaction d'imidisation avec déshydratation intramoléculaire.

3. Procédé suivant la revendication 2, dans lequel on
20 opère sur les composés de départ en milieu solvant polaire aprotique.

4. Procédé suivant la revendication 3, suivant lequel ledit milieu solvant est à base d'acétone, de butanone, de diméthylsulfoxyde, d'acétonitrile, d'acétate d'éthyle, de
25 triéthylamine.

5. Procédé suivant la revendication 2, dans lequel ledit milieu solvant est constitué d'acétone.

6. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 5, suivant lequel l'imidisation du composé intermédiaire acide bis-maléamique est assurée en présence d'un catalyseur de la déshydratation intra-moléculaire de l'acide acétique, tel que
5 l'acétate de sodium.

7. Procédé de mise en œuvre des composés polymérisables suivant la revendication 1 ou 2, suivant lequel on les utilise comme constituants d'une matière de moulage dont on provoque la polymérisation sans y ajouter un solvant ou diluant,
10 lesdits composés polymérisables y étant présents seuls ou en mélange à l'état liquide à la température ambiante.

8. Procédé suivant la revendication 7, suivant lequel la polymérisation des constituants bis-maléimide monomères est assurée par un processus réactionnel de polyaddition en présence
15 d'un amorceur radicalaire.

9. Procédé suivant la revendication 8, suivant lequel la polymérisation est effectuée à chaud à température modérée, préférentiellement à une température progressivement croissante d'environ 80 C à environ 200 C.

20 10. Procédé suivant l'une des revendications 7 à 9, dans son application à l'encapsulation de pièces ou composants.

1/2

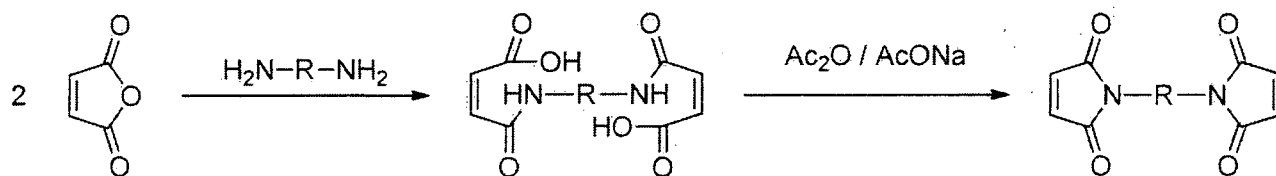


FIG.1A

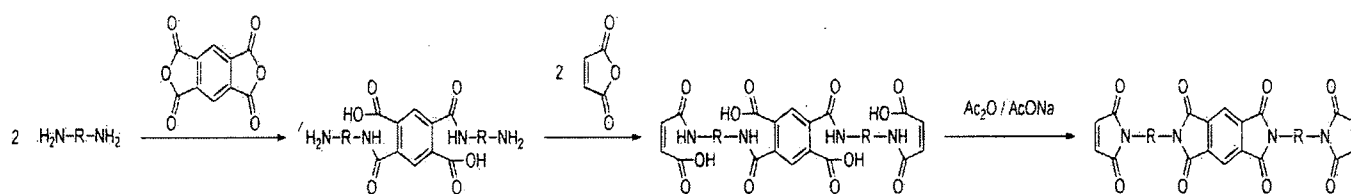


FIG.1B

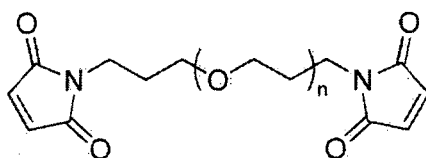


FIG.2A

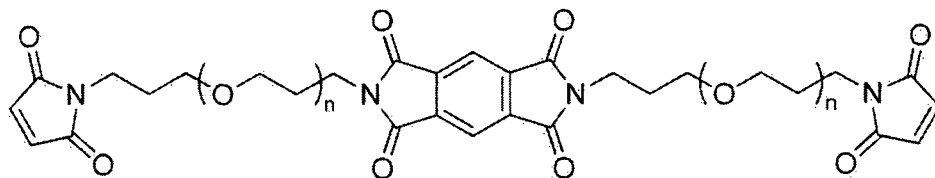


FIG.2B

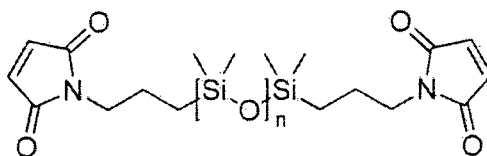


FIG.3A

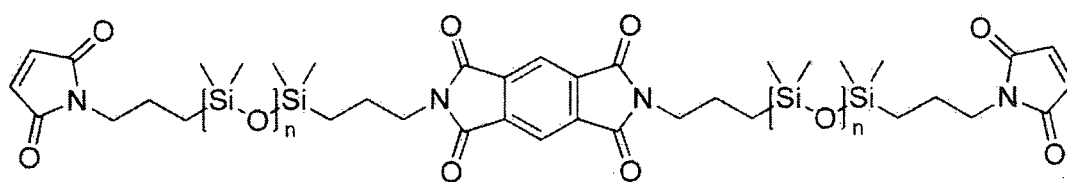


FIG.3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/000312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D487/04 C07D207/452 H01L21/02
ADD.

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)
C07D H01L

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, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 969 060 A2 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 5 January 2000 (2000-01-05) claims 1, 5; examples 1-4, 6 -----	1-10
A	GAYLA J. BERG ET AL: "A Dual-Cure, Solid-State Photoresist Combining a Thermoreversible Diels-Alder Network and a Chain Growth Acrylate Network", MACROMOLECULES, vol. 47, no. 10, 12 May 2014 (2014-05-12), pages 3473-3482, XP055205783, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma500244r schéma 1; compound 1 "OBM" ----- -/--	1-10

☒ 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

29 April 2016

Date of mailing of the international search report

10/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Moriggi, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/000312

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ETHAN NAM WEI HOWE ET AL: "Highly Sheared Anti-Parallel Dipolar Carbonyl&#xFFFD;&#xFFFD;&#xFFFD;Carbonyl Interaction in the Crystal Packing of Strapped Crown-3-Pyromellitimide", AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY: AN INTERNATIONAL JOURNAL FOR CHEMICAL SCIENCE, vol. 65, no. 10, 1 January 2012 (2012-01-01), page 1384, XP055269567, AU ISSN: 0004-9425, DOI: 10.1071/CH12085 schéma 1; compounds 4, 5</p>	1-10
A	<p>JP 5 617235 B2 (CHISSO CORP) 5 November 2014 (2014-11-05) claims 1-4</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2016/000312

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0969060	A2	05-01-2000	EP	0969060 A2		05-01-2000
			JP	2000053728 A		22-02-2000
			KR	20000011415 A		25-02-2000
			SG	82002 A1		24-07-2001
			US	6063828 A		16-05-2000

JP 5617235	B2	05-11-2014	JP	5617235 B2		05-11-2014
			JP	2010159402 A		22-07-2010
			JP	2014065921 A		17-04-2014
			TW	201028445 A		01-08-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2016/000312

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07D487/04 C07D207/452 H01L21/02
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)
C07D H01L

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, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 969 060 A2 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 5 janvier 2000 (2000-01-05) revendications 1, 5; exemples 1-4, 6 -----	1-10
A	GAYLA J. BERG ET AL: "A Dual-Cure, Solid-State Photoresist Combining a Thermoreversible Diels-Alder Network and a Chain Growth Acrylate Network", MACROMOLECULES, vol. 47, no. 10, 12 mai 2014 (2014-05-12), pages 3473-3482, XP055205783, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma500244r schéma 1; composé 1 "OBM" ----- -/--	1-10

☒ 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

29 avril 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/05/2016

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

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

Fonctionnaire autorisé

Moriggi, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2016/000312

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	<p>ETHAN NAM WEI HOWE ET AL: "Highly Sheared Anti-Parallel Dipolar Carbonyl&#xFFFD;&#xFFFD;&#xFFFD;Carbonyl Interaction in the Crystal Packing of Strapped Crown-3-Pyromellitimide", AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY: AN INTERNATIONAL JOURNAL FOR CHEMICAL SCIENCE, vol. 65, no. 10, 1 janvier 2012 (2012-01-01), page 1384, XP055269567, AU ISSN: 0004-9425, DOI: 10.1071/CH12085 schéma 1; composés 4, 5</p>	1-10
A	<p>JP 5 617235 B2 (CHISSO CORP) 5 novembre 2014 (2014-11-05) revendications 1-4</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2016/000312

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0969060	A2	05-01-2000	EP 0969060 A2	05-01-2000
			JP 2000053728 A	22-02-2000
			KR 20000011415 A	25-02-2000
			SG 82002 A1	24-07-2001
			US 6063828 A	16-05-2000

JP 5617235	B2	05-11-2014	JP 5617235 B2	05-11-2014
			JP 2010159402 A	22-07-2010
			JP 2014065921 A	17-04-2014
			TW 201028445 A	01-08-2010
