

(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
18 décembre 2014 (18.12.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2014/199045 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 77/06 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)

(74) Mandataire : JEANPETIT, Christian; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/051293

(22) Date de dépôt international :

2 juin 2014 (02.06.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1355539 14 juin 2013 (14.06.2013) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : BRULE, Benoît; 44 rue St Nicolas, F-27170 Beaumont-le-roger (FR). CHIQUOT, Aude; 15 bis rue Chanoine Porée, F-27300 Bernay (FR). DECRAEMER, Nadine; 18 côte d'Harcourt, F-27170 Beaumontel (FR). DEYRAIL, Yves; 1 Rue Boris Vian, F-27000 Evreux (FR). JEANCOLAS, Lionel; 22 rue Logerie, F-27300 Menneval (FR).

(74) Mandataire : JEANPETIT, Christian; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-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, 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, LT, 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, 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).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COMPOSITION MADE FROM POLYAMIDE MXD.10

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE MXD.10

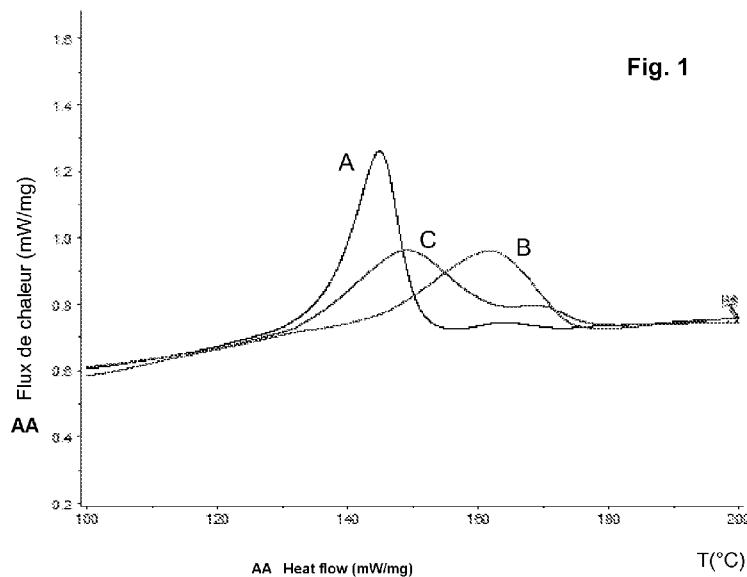


Fig. 1

(57) Abstract : The invention concerns a composition comprising a first polyamide, a second polyamide, different from the first polyamide, and 0.1 to 5 % by weight of carbonaceous nanofillers, in which: - the first polyamide comprises a unit derived from the condensation of meta-xylylene diamine or from a mixture of meta-xylylene diamine and para-xylylene diamine with sebatic acid, said first polyamide having a melting temperature T_f1 ; - the second polyamide has a melting temperature T_f2 higher than or equal to $T_f1-40^\circ\text{C}$. The invention also relates to a method for producing said composition and the use thereof for producing various items.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/199045 A1

**Publiée :**

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

L'invention concerne une composition comprenant un premier polyamide, un deuxième polyamide, distinct du premier polyamide, et de 0,1 à 5 % en masse de nanocharges carbonées, dans laquelle : - le premier polyamide comporte un motif issu de la condensation de la mét-xylylène diamine ou d'un mélange de mét-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique, ledit premier polyamide présentant une température de fusion Tf_1 ; - le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 supérieure ou égale à $Tf_1-40^\circ\text{C}$. L'invention concerne également un procédé de fabrication de cette composition et l'utilisation de celle-ci pour la fabrication de divers articles.

5

COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE MXD.10

10 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se rapporte à une composition à base de polyamides, et notamment à partir de polyamide MXD.10, à son procédé de préparation, à son procédé de mise en forme, ainsi qu'à ses utilisations, notamment dans la fabrication d'objets divers, comme des biens de 15 consommation courante tels que des équipements électriques, électroniques ou automobiles, du matériel médical et chirurgical, de l'emballage ou encore des articles de sport.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

20 Parmi les polyamides que l'on connaît à ce jour, certains présentent un intérêt majeur du fait de leurs remarquables propriétés mécaniques, notamment en raison de leurs modules de traction et de flexion élevés.

25 On peut notamment citer les polyphthalamides (PPA) qui sont des polyamides semi-aromatiques qui présentent un module de traction élevé de l'ordre de 3 GPa. C'est également le cas du polyamide MXD.6, produit de la condensation de la MXD et de l'acide adipique, MXD désignant la métaxylylène diamine (éventuellement mélangée avec une quantité minoritaire de para-xylylène diamine ou PXD).

30 Si les PPA et le MXD.6 sont très satisfaisants en termes de propriétés mécaniques (en particulier module de traction élevé), ils présentent toutefois deux inconvénients majeurs :

35 – Premièrement, compte tenu de leur température de fusion élevée, les PPA et le MXD.6 présentent une température de transformation élevée (typiquement supérieure à 280°C). En plus d'être consommatrice d'énergie, la mise en œuvre à une température de transformation élevée limite l'introduction, dans les compositions à base de PPA ou de MXD.6, de certains renforts et/ou additifs qui se dégradent à de telles températures.

- Deuxièmement, du fait de leur température de transition vitreuse (Tg) également élevée et de leur cinétique de cristallisation lente, la mise en forme des matériaux à base de PPA ou de MXD.6 nécessite d'opérer à des températures de moule relativement élevées, typiquement de l'ordre de 120°C à 130°C (30 à 40°C au-dessus de la Tg), pour obtenir une cristallisation maximale et donc conférer au matériau des propriétés mécaniques et de stabilité dimensionnelle optimales.

Plus particulièrement, lors de la mise en forme par injection-moulage (ou moulage par injection) des matériaux à base de PPA ou MXD.6, il est nécessaire d'utiliser des moules utilisant de l'huile comme fluide caloporteur, de tels moules étant plus contraignants d'utilisation et moins répandus chez les mouleurs que des moules utilisant de l'eau comme fluide caloporteur.

Pour optimiser la cristallisation d'une composition à base de MXD.6, l'article intitulé *Effect of Nucleating Additives on Crystallization of Poly(m-xylylene adipamide)* et publié dans la revue *Polymer Engineering and Science* en 2007, p.365-373, propose l'introduction d'agents nucléants, en l'espèce du talc et du PA 6.6 dont la température de fusion est de l'ordre de 250°C.

Le polyamide MXD.10, produit de la condensation de la MXD et de l'acide sébacique (acide décanedioïque), présente également de bonnes propriétés mécaniques, et notamment un module de traction élevé.

Comme le MXD.10 présente une température de fusion (d'environ 193°C) inférieure à celle des PPA ou du MXD.6, sa température de transformation comprise entre 200°C et 270°C, et plus généralement comprise entre 210°C et 260°C, est moins élevée que celle des PPA et du MXD.6, ce qui limite la consommation en énergie. On peut par ailleurs envisager des compositions à base de MXD.10 comprenant certains renforts et/ou additifs qui se dégradent aux températures de transformation des PPA et du MXD.6.

De plus, la densité du MXD.10 est inférieure à celle généralement observée sur les PPA ou le MXD.6. Ainsi, les objets obtenus à partir de compositions à base de MXD.10 présentent l'avantage d'être plus légers comparés à ceux obtenus à partir de compositions à base de PPA ou de MXD.6.

En revanche, comme dans le cas des PPA ou du MXD.6, une température de moule élevée (typiquement de l'ordre de 120°C) est nécessaire lors de sa mise en forme par injection-moulage pour assurer une

cristallisation maximale du produit et donc conférer des propriétés mécaniques et de stabilité dimensionnelle optimales.

5 Pour améliorer les conditions de moulage d'une composition à base de MXD.10, notamment en abaissant la durée de l'étape de refroidissement lors de la mise en forme par injection-moulage, le document EP 0 272 503 propose d'ajouter, à une composition comprenant 100 parties en poids de polyamide MXD.10, de 1 à 20 parties en poids d'un polyamide cristallin ayant une température de fusion supérieure d'environ 20 à 30°C à celle du MXD.10.

10 Le polyamide cristallin se comporte donc comme un agent nucléant, en l'absence de tout autre agent nucléant du type charge minérale, comme le talc précédemment mentionné.

15 Dans le document EP 0 272 503, les meilleures conditions de moulage, en particulier un cycle rapide, sont obtenues pour une température de moule de 130°C.

20 Par ailleurs, le document WO 2011/010039 décrit une composition à base de polyamide de type MXD.10 ayant une température de fusion Tf_1 , comprenant un deuxième polyamide ayant une température de fusion Tf_2 comprise entre $Tf_1-40^\circ\text{C}$ et $Tf_1+20^\circ\text{C}$. Ce deuxième polyamide joue le rôle d'agent nucléant. Il permet de contrôler la cristallisation de la composition.

Toutefois, il existe encore un besoin de parvenir à accélérer la cinétique de cristallisation d'une composition à base de polyamide, et notamment à base de MXD.10 ou analogue, tout en conservant les propriétés mécaniques et de stabilité dimensionnelle du matériau cristallisé.

25

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant un premier polyamide, un deuxième polyamide et de 0,1 à 5 % en masse de nanocharges carbonées, dans laquelle :

- 30
- le premier polyamide comporte un motif issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique, ledit premier polyamide présentant une température de fusion Tf_1 ;
 - le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 supérieure ou égale à $Tf_1-40^\circ\text{C}$.
- 35

Selon un mode de réalisation, les nanocharges carbonées sont choisies parmi les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le noir

de carbone, le graphène et les mélanges de ceux-ci ; et, de préférence, les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend de 0,2 à 2 % en masse de nanocharges carbonées, de préférence de 0,5 à 1,5 % en 5 masse de nanocharges carbonées.

Selon un mode de réalisation, le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 telle que $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^\circ\text{C}$, de préférence $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^\circ\text{C}$, de manière plus particulièrement préférée $Tf_1-30^\circ\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^\circ\text{C}$; ou le deuxième polyamide est du polyundécanamide.

10 Selon un mode de réalisation, le deuxième polyamide est présent dans une proportion de 0,1 à 20 % en masse, de préférence de 1 à 10 % en masse, par rapport à la somme du premier polyamide et du deuxième polyamide.

15 Selon un mode de réalisation, le premier polyamide est un homopolyamide ou un copolyamide, la proportion molaire de motifs issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique dans ledit copolyamide étant de préférence supérieure ou égale à 90 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 95 %.

20 Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre des renforts, avantageusement des fibres, préférentiellement des fibres de verre et/ou des fibres de carbone, la proportion massique de renforts dans la composition étant de préférence inférieure ou égale à 70 %, avantageusement de 15 à 65 %, et plus préférentiellement de 20 à 60 %.

25 Selon un mode de réalisation, la composition présente une résistivité surfacique supérieure ou égale à $10^{10} \Omega/\text{sq}$, de préférence supérieure ou égale à $10^{12} \Omega/\text{sq}$, déterminée selon le standard ASTM D257.

30 L'invention concerne également l'utilisation de nanocharges carbonées en tant qu'agent nucléant pour la cristallisation d'une composition comprenant un premier polyamide et un deuxième polyamide, dans laquelle :

- 35 – le premier polyamide comporte un motif issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique, ledit premier polyamide présentant une température de fusion Tf_1 ;
- le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 supérieure ou égale à $Tf_1-40^\circ\text{C}$.

Selon un mode de réalisation, les nanocharges carbonées sont choisies parmi les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le noir de carbone, le graphène et les mélanges de ceux-ci ; et, de préférence, les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone.

5 Selon un mode de réalisation, les nanocharges carbonées sont utilisées dans une teneur de 0,2 à 2 % en masse, de préférence de 0,5 à 1,5 % en masse, par rapport à la composition totale.

10 Selon un mode de réalisation, le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 telle que $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^\circ\text{C}$, de préférence $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^\circ\text{C}$, de manière plus particulièrement préférée $Tf_1-30^\circ\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^\circ\text{C}$; ou le deuxième polyamide est du polyundécanamide.

15 Selon un mode de réalisation, le deuxième polyamide est présent dans une proportion de 0,1 à 20 % en masse, de préférence de 1 à 10 %, en masse, par rapport à la somme du premier polyamide et du deuxième polyamide.

20 Selon un mode de réalisation, le premier polyamide est un homopolyamide ou un copolyamide, la proportion molaire de motifs issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique dans ledit copolyamide étant de préférence supérieure ou égale à 90 %, plus préférentiellement supérieure ou égale à 95 %.

25 Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre des renforts, avantageusement des fibres, préférentiellement des fibres de verre et/ou des fibres de carbone, la proportion massique de renforts dans la composition étant de préférence inférieure ou égale à 70 %, avantageusement de 15 à 65 %, et plus préférentiellement de 20 à 60 %.

30 Selon un mode de réalisation, les nanocharges carbonées sont utilisées sous forme d'une poudre de nanocharges carbonées ; ou les nanocharges carbonées sont utilisées sous une forme incorporée dans un mélange-maître du deuxième polyamide.

35 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition telle que décrite ci-dessus, comprenant la fourniture d'un mélange-maître comprenant le deuxième polyamide et les nanocharges carbonées, puis le mélange à l'état fondu, et de préférence le compoundage, dudit mélange-maître avec le premier polyamide et le cas échéant avec les renforts.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape préliminaire de fabrication du mélange-maître par mélange à l'état fondu, et

de préférence par compoundage, du deuxième polyamide avec les nanocharges carbonées.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend le mélange à l'état fondu, et de préférence le compoundage, du premier polyamide avec le 5 deuxième copolyamide, et avec les nanocharges carbonées et le cas échéant les renforts, simultanément.

Selon un mode de réalisation, la composition est collectée sous forme de granules.

L'invention concerne également l'utilisation de la composition décrite 10 ci-dessus, pour constituer une structure monocouche ou au moins une couche d'une structure multicouche.

Selon un mode de réalisation, la structure est sous forme de fibres, de film, de tube, de corps creux ou d'une pièce injectée.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un objet, 15 comprenant une étape de moulage par injection de la composition décrite ci-dessus.

L'invention concerne également un objet fabriqué à partir de la composition décrite ci-dessus, de préférence par moulage par injection.

Selon un mode de réalisation, l'objet est une pièce mécanique pour le 20 transport et notamment pour automobile, autocar, camion, train, navire ou aéronef, un article destiné au bâtiment, un article domestique, un article électrique, un article électronique, un article médical ou un article de sport et notamment de ski.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état 25 de la technique. Elle fournit plus particulièrement une composition à base de polyamide MXD.10 ou de copolyamide comportant des motifs MXD.10, qui présente une cinétique de cristallisation accélérée par rapport à l'état de la technique, et notamment par rapport au document WO 2011/010039, tout en conservant les propriétés mécaniques et de stabilité dimensionnelle du 30 matériau cristallisé.

L'invention offre également une accélération de la cinétique de cristallisation par rapport à l'utilisation d'agents nucléants classiques tels que le talc.

L'accélération de la cinétique de cristallisation permet de diminuer les 35 temps de cycle en injection et d'augmenter la productivité.

Cela est accompli grâce à l'utilisation de nanocharges carbonées en tant qu'agent nucléant, en complément d'un deuxième polyamide semi-cristallin présentant une température de fusion proche de celle du premier

polyamide – ledit deuxième polyamide jouant également le rôle d'agent nucléant, conjointement avec les nanocharges carbonées.

La composition selon l'invention permet d'obtenir un matériau ou objet doté d'excellentes propriétés mécaniques, avec notamment un module de traction de l'ordre de 3 GPa, cette composition présentant par ailleurs simultanément :

- une température de transformation de l'ordre de la température de transformation du polyamide MXD.10, c'est-à-dire avantageusement comprise entre 210°C et 260°C (et donc inférieure à celle des PPA et du MXD.6, et compatible avec l'introduction de renforts et/ou additifs qui se dégradent aux températures de transformation des PPA ou du MXD.6) ;
- une température de moule, notamment pour une mise en forme par un procédé de moulage par injection, qui est compatible avec l'utilisation d'eau comme fluide caloporteur, et donc typiquement inférieure à 100°C et, de préférence inférieure à 90°C.

La présence conjointe du deuxième polyamide et des nanocharges carbonées permet un contrôle efficace de la cristallisation de la composition à base de polyamide MXD.10.

20

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** est un graphique illustrant des mesures de calorimétrie différentielle à balayage concernant deux compositions selon l'invention (B, C) et une composition de référence (A) – voir l'exemple ci-dessous. En abscisse figure la température en °C et en ordonnée figure le flux de chaleur en mW/mg.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

Polyamides

Le premier polyamide de la composition selon l'invention est soit un homopolyamide, de formule MXD.10, soit un copolyamide, répondant à la formule générique MXD.10/Z, c'est-à-dire un copolyamide comportant des motifs MXD.10 et d'autres motifs Z (étant entendu que le copolyamide peut comporter un seul autre motif (répétitif) Z, ou dans certains cas deux ou plus de deux autres motifs Z différents).

Le motif Z (ou chaque motif Z) peut notamment être un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame ou un motif correspondant à la condensation d'une diamine en Ca et d'un diacide en Cb, a représentant le nombre de carbones de la diamine et b représentant le 5 nombre de carbones du diacide.

L'homopolyamide résulte de la polycondensation de méta-xylylène diamine (également appelée MXD ou 1,3-xylylène diamine) ou d'un mélange de MXD et de para-xylylène diamine (également appelée PXD ou 1,4-xylylène diamine), la MXD étant majoritaire dans le mélange, avec l'acide 10 sébacique, qui est un diacide linéaire aliphatique en C10.

Le copolyamide résulte de la polycondensation :

- de MXD ou d'un mélange de MXD et de PXD, la MXD étant majoritaire dans le mélange,
- d'acide sébacique, qui est un diacide linéaire aliphatique en C10, et
- d'au moins un alpha-oméga aminoacide carboxylique, lactame ou diamine en Ca et diacide en Cb.

La proportion molaire de motifs Z dans le copolyamide MXD.10/Z peut être par exemple de 0,1 à 10 % et avantageusement de 0,5 à 5 %.

20 Lorsque le motif Z représente les restes de la condensation d'un alpha-oméga aminoacide carboxylique, ce dernier peut par exemple être choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque (Z=9), l'acide 10-aminodécanoïque (Z=10), l'acide 12-aminododécanoïque (Z=12) et l'acide 11-aminoundécanoïque (Z=11) ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.

25 Lorsque le motif Z représente les restes de la condensation d'un lactame, il peut notamment être choisi parmi le caprolactame (Z=6) et le lauryllactame (Z=12).

30 Lorsque le motif Z représente les restes de la condensation d'une diamine en Ca et d'un diacide en Cb, la diamine en Ca peut être une diamine aliphatique, linéaire ou ramifiée, une diamine cycloaliphatique ou encore une diamine aromatique. Le diacide en Cb peut être un diacide carboxylique aliphatique, linéaire ou ramifié, un diacide cycloaliphatique ou encore un diacide aromatique.

35 Il est précisé que a représente le nombre de carbones de la diamine en Ca et b représente le nombre de carbones du diacide carboxylique en Cb. a et b valent de préférence chacun de 6 à 36.

La composition selon l'invention peut comprendre un seul premier polyamide, ou éventuellement plusieurs premiers polyamides tels que définis ci-dessus.

Le deuxième polyamide est un polyamide distinct du premier polyamide.

Il présente une température de fusion Tf_2 supérieure ou égale à $Tf_1-40^\circ\text{C}$ (et de préférence inférieure à $Tf_1+60^\circ\text{C}$), Tf_1 étant la température de fusion du premier polyamide.

La température de fusion est déterminée selon la norme ISO 11357-3.

Le deuxième polyamide est un polyamide semi-cristallin, par opposition à un polyamide amorphe, dépourvu de température de fusion.

Selon des versions avantageuses de l'invention, la température de fusion Tf_2 est telle que $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^\circ\text{C}$; et de préférence telle que $Tf_1-30^\circ\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^\circ\text{C}$.

Dans une version avantageuse de l'invention, ce deuxième polyamide est choisi parmi le PA 11 (polyundécanamide), le PA 12 (polylauroamide), le PA 10.10 (polydécaméthylène sébaçamide), le PA 10.12 (polydécaméthylène dodécanamide), le PA 6 (polycaprolactame), le PA 6.10 (polyhexaméthylène sébaçamide), le PA 6.12 (polyhexaméthylène dodécanediamide), le PA 6.14 (polyhexaméthylène tétradécanediamide) et le PA 10.14 (polydécaméthylène tétradécanamide). Le PA 11, le PA 12, le PA 10.10 et le PA 10.12 sont préférés, car ils présentent une température de fusion relativement faible (inférieure à $Tf_1+20^\circ\text{C}$), ce qui conduit à une cristallisation améliorée. Le PA 11 est particulièrement préféré.

Il également possible d'envisager l'utilisation de deux, ou plus, deuxièmes polyamides tels que définis ci-dessus.

La composition selon l'invention comprend ledit deuxième polyamide dans une proportion pondérale de 0,1 à 20 %, et avantageusement de 1 à 10 %, par rapport au poids total du premier polyamide et du deuxième polyamide.

Le premier polyamide et/ou le deuxième polyamide peuvent être, en tout ou partie, bioressourcés, c'est-à-dire comporter du carbone organique issu de la biomasse et déterminé selon la norme ASTM D6866. Dans une telle hypothèse, on peut considérer que la composition selon l'invention est elle-même partiellement bioressourcée, ce qui présente un avantage par rapport aux compositions à base de polyamide(s) issues de matières premières fossiles comme les PPA et les polyamides à base de MXD.6.

En particulier, l'acide sébacique du motif MXD.10 et/ou le motif Z peuvent être bioressourcés. De même, le deuxième polyamide peut être bioressourcé, comme dans le cas particulier où le deuxième polyamide est le PA11, polyamide provenant de l'huile de ricin.

5

Nanocharges carbonées

Des nanocharges carbonées sont utilisées, selon l'invention, en tant qu'agent nucléant pour la cristallisation de la composition de polyamide.

Par « *nanocharges carbonées* » on entend des charges majoritairement composées de carbone et présentant au moins une dimension (dimension minimale) inférieure ou égale à 100 nm, de préférence inférieure ou égale à 50 nm, et de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 20 nm.

De préférence, la dimension minimale des nanocharges carbonées est supérieure ou égale à 0,4 nm, de préférence supérieure ou égale à 1 nm.

Les nanocharges carbonées peuvent notamment être des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone, du noir de carbone, du graphène, ou des mélanges de ceux-ci. De préférence, il s'agit de nanocharges anisotropes, et donc en particulier de nanotubes de carbone, de nanofibres de carbone, de graphène, ou de mélanges de ceux-ci. De manière particulièrement préférée il s'agit de nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont des structures tubulaires creuses comportant un plan graphitique disposé autour d'un axe longitudinal ou plusieurs plans graphitiques (ou feuillets) disposés de façon concentrique autour d'un axe longitudinal.

Les nanotubes de carbone peuvent être du type à paroi unique, à double paroi ou à parois multiples. Les nanotubes à double paroi peuvent notamment être préparés comme décrit par Flahaut et al dans *Chem. Com.* (2003), p.1442. Les nanotubes à parois multiples peuvent être préparés comme décrit dans le document WO 03/02456.

Les nanotubes de carbone ont généralement un diamètre moyen (perpendiculaire à l'axe longitudinal, la valeur moyenne étant une moyenne linéique le long de l'axe longitudinal et statistique sur un ensemble de nanotubes) allant de 0,4 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm et, mieux, de 2 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 µm. Le rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Ces valeurs s'entendent des nanotubes de carbone avant introduction dans une matrice polymère. En effet, lors de

l'incorporation dans la matrice polymère, les nanotubes ont tendance à être brisés, et donc à présenter une longueur réduite dans la composition finale (par exemple un rapport longueur/diamètre de 5 à 10).

La surface spécifique vaut par exemple de 100 à 300 m²/g, 5 avantageusement de 200 à 300 m²/g, et leur densité apparente peut notamment valoir de 0,05 à 0,5 g/cm³ et plus préférentiellement de 0,1 à 0,2 g/cm³. Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets (ou parois) et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets. Ces nanotubes peuvent être traités ou non.

10 Les dimensions et notamment le diamètre moyen des nanotubes de carbone peuvent être déterminées par microscopie électronique à transmission.

15 Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment commercialisé par Arkema sous la dénomination commerciale Graphistrength® C100.

Ces nanotubes de carbone peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés et/ou fonctionnalisés, avant leur mise en œuvre dans le cadre de l'invention.

20 Le broyage des nanotubes de carbone peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en œuvre dans des appareils tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre système de broyage susceptible de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit pratiquée selon une technique de 25 broyage par jet de gaz et en particulier dans un broyeur à jet d'air.

La purification des nanotubes de carbone bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, comme par exemple le fer, provenant de leur procédé de préparation. Le 30 rapport pondéral des nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment valoir de 1:2 à 1:3. L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes de carbone purifiés. Les 35 nanotubes de carbone peuvent en variante être purifiés par traitement thermique à haute température, typiquement supérieur à 1000°C.

L'oxydation des nanotubes de carbone est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium

renfermant de 0,5 à 15 % en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10 % en poids de NaOCl, par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes de carbone à l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement réalisée à une température inférieure à 60°C et de préférence à température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation peut avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone peut être réalisée par greffage de motifs réactifs tels que des monomères vinyliques à leur surface. Le matériau constitutif des nanotubes de carbone est utilisé comme initiateur de polymérisation radicalaire après avoir été soumis à un traitement thermique à plus de 900°C, en milieu anhydre et dépourvu d'oxygène, qui est destiné à éliminer les groupes oxygénés de sa surface. Il est ainsi possible de polymériser du méthacrylate de méthyle ou du méthacrylate d'hydroxyéthyle à la surface de nanotubes de carbone en vue de faciliter notamment leur dispersion dans les polyamides.

On utilise de préférence dans la présente invention des nanotubes de carbone bruts éventuellement broyés, c'est-à-dire des nanotubes de carbone qui ne sont ni oxydés ni purifiés ni fonctionnalisés et n'ont subi aucun autre traitement chimique et/ou thermique.

Le terme « *graphène* » est utilisé pour désigner un feuillet de graphite plan, isolé et individualisé, mais aussi, par extension, un assemblage comprenant entre un et quelques dizaines de feuillets et présentant une structure plane ou plus ou moins ondulée. Cette définition englobe ainsi les FLG (*Few Layer Graphene* ou graphène faiblement empilé), les NGP (*Nanosized Graphene Plates* ou plaques de graphène de dimension nanométrique), les CNS (*Carbon NanoSheets* ou nano-feuilles de graphène), les GNR (*Graphene NanoRibbons* ou nano-rubans de graphène).

On préfère par ailleurs que le graphène utilisé selon l'invention ne soit pas soumis à une étape supplémentaire d'oxydation chimique ou de fonctionnalisation.

Comme indiqué précédemment, le graphène utilisé selon l'invention est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD. Il se présente, de façon caractéristique, sous forme de particules d'une épaisseur de moins de 50 nm, de préférence de moins de 15 nm et, plus préférentiellement, de moins de 5 nm, et de dimensions latérales inférieures au micron, de préférence de 10 nm à moins de 1000 nm, préférentiellement de 50 à

600 nm, et plus préférentiellement de 100 à 400 nm. Chacune de ces particules renferme en général de 1 à 50 feuillets, de préférence de 1 à 20 feuillets, plus préférentiellement de 1 à 10 feuillets, voire de 1 à 5 feuillets, qui sont susceptibles d'être désolidarisés les uns des autres sous la forme de feuillets indépendants, par exemple lors d'un traitement par ultrasons.

Le procédé de fabrication du graphène par CVD comprend en général la décomposition d'une source gazeuse de carbone, en particulier un hydrocarbure, tel que de l'éthylène, du méthane ou de l'acétylène, sous flux de gaz inerte tel que de l'argon ou de l'azote, le taux de dilution de l'hydrocarbure dans le gaz inerte étant par exemple d'environ 1:5. Cette décomposition est effectuée à une température de 900 à 1000°C, de préférence de 960 à 1000°C, généralement à pression atmosphérique, sur un catalyseur sous forme de poudre. Le catalyseur peut notamment être un catalyseur métallique supporté ou non sur un substrat inerte. Il peut s'agir par exemple de cobalt éventuellement mélangé à du fer et supporté sur de la magnésie, dans un rapport molaire du cobalt à la magnésie généralement inférieur à 10 %. Le catalyseur est habituellement préparé par imprégnation du support à l'aide de solutions alcooliques ou glycoliques de sels de cobalt et éventuellement de fer, suivie d'une évaporation du solvant et d'une étape de calcination.

Un autre procédé de CVD pour l'obtention de graphène selon cette invention comprend les étapes suivantes :

- a) l'introduction dans un réacteur de synthèse, et éventuellement la mise en lit fluidisé dans ledit réacteur, d'un catalyseur actif pour la synthèse de graphène, comprenant un oxyde mixte de formule AFe_2O_4 où A est au moins un élément métallique à valence mixte présentant au moins deux valences dont l'une est égale à +2, en particulier choisi parmi le cobalt, le cuivre ou le nickel, le catalyseur étant de structure spinelle,
- b) le chauffage dudit catalyseur dans le réacteur, à une température comprise entre 500 et 1500°C, de préférence entre 500 et 800°C, voire entre 610 et 800°C,
- c) la mise en contact d'une source gazeuse de carbone, avec le catalyseur de l'étape b), éventuellement en lit fluidisé, et sa décomposition catalytique à une température de 500 à 800°C, de préférence de 610 à 800°C, la source gazeuse étant choisie parmi les alcools en C₁-C₁₂ et les hydrocarbures en C₁-C₁₂, tels que les alcanes ou les alcènes, de préférence l'éthylène, qui peut être

mélangé à un flux d'un agent réducteur comme l'hydrogène et éventuellement à un gaz inerte,

d) la récupération du graphène produit en c) en sortie du réacteur.

Les nanofibres de carbone sont des objets de forme filamentaire. A la 5 différence des nanotubes de carbone, il ne s'agit pas d'objets creux. A titre d'exemple, les nanofibres de carbone peuvent avoir une structure dite « herringbone » (empilement de couches de graphène orientées symétriquement de part et d'autre de l'axe longitudinal) ; ou une structure en plaquettes ou lamellaire (feuilles de graphène empilés perpendiculairement 10 à l'axe) ; ou une structure conique, encore dite « stacked cup » (feuillet continu de graphène enroulé sur lui-même) ; ou une structure dite en bambou (fibre présentant des variations périodiques de diamètre, formée de compartiments séparés par un feuillet graphitique) ; ou une structure en ruban (feuilles de graphène orientés parallèlement à l'axe longitudinal sans 15 être enroulés) ; ou une structure tubulaire (similaire à la structure des nanotubes de carbone multi-parois).

Les nanofibres de carbone peuvent avoir un diamètre moyen (perpendiculaire à l'axe longitudinal, la valeur moyenne étant une moyenne linéique le long de l'axe longitudinal et statistique sur un ensemble de 20 nanofibres) allant de 0,4 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm et, mieux, de 2 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 µm. Le rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Ces valeurs s'entendent des nanofibres de 25 carbone avant introduction dans une matrice polymère. En effet, lors de l'incorporation dans la matrice polymère, les nanofibres ont tendance à être brisées, et donc à présenter une longueur réduite dans la composition finale (par exemple un rapport longueur/diamètre de 5 à 10).

Les dimensions et notamment le diamètre moyen des nanofibres de carbone peuvent être déterminées par microscopie électronique à balayage.

Le noir de carbone qui est utilisable dans le cadre de l'invention se présente sous forme de poudre constituée de particules de diamètre moyen inférieur ou égal à 100 nm, par exemple de 10 nm à 100 nm. Le diamètre moyen peut être déterminé par observation statistique en microscopie électronique à transmission.

La teneur massique en nanocharges carbonées dans la composition (par rapport au poids total de la composition) peut être : de 0,1 à 0,2 % ; ou de 0,2 à 0,3 %, ou de 0,3 à 0,4 % ; ou de 0,4 à 0,5 % ; ou de 0,5 à 0,6 % ; ou de 0,6 à 0,7 % ; ou de 0,7 à 0,8 % ; ou de 0,8 à 0,9 % ; ou de 0,9 à 1,0 % ;

ou de 1,0 à 1,1 % ; ou de 1,1 à 1,2 % ; ou de 1,2 à 1,3 %, ou de 1,3 à 1,4 % ; ou de 1,4 à 1,5 % ; ou de 1,5 à 1,6 % ; ou de 1,6 à 1,7 % ; ou de 1,7 à 1,8 % ; ou de 1,8 à 1,9 % ; ou de 1,9 à 2,0 % ; ou de 2,0 à 2,1 % ; ou de 2,1 à 2,2 % ; ou de 2,2 à 2,3 %, ou de 2,3 à 2,4 % ; ou de 2,4 à 2,5 % ; ou de 2,5 à 2,6 % ; ou de 2,6 à 2,7 % ; ou de 2,7 à 2,8 % ; ou de 2,8 à 2,9 % ; ou de 2,9 à 3,0 % ; ou de 3,0 à 3,1 % ; ou de 3,1 à 3,2 % ; ou de 3,2 à 3,3 %, ou de 3,3 à 3,4 % ; ou de 3,4 à 3,5 % ; ou de 3,5 à 3,6 % ; ou de 3,6 à 3,7 % ; ou de 3,7 à 3,8 % ; ou de 3,8 à 3,9 % ; ou de 3,9 à 4,0 % ; ou de 4,0 à 4,1 % ; ou de 4,1 à 4,2 % ; ou de 4,2 à 4,3 %, ou de 4,3 à 4,4 % ; ou de 4,4 à 4,5 % ; 10 ou de 4,5 à 4,6 % ; ou de 4,6 à 4,7 % ; ou de 4,7 à 4,8 % ; ou de 4,8 à 4,9 % ; ou de 4,9 à 5,0 %.

Autres additifs

15 Selon une version avantageuse de l'invention, la composition peut en outre comprendre des renforts.

L'addition de renforts dans la composition de l'invention permet d'améliorer certaines des propriétés mécaniques, notamment le module de traction du matériau obtenu à partir de cette composition. On adapte la nature et la quantité de renforts à la valeur du module de traction recherchée, 20 qui peut ainsi atteindre des valeurs très nettement supérieures à 3 GPa, par exemple de l'ordre de 20 GPa dans le cas des fibres de verre.

Par renforts, on entend les billes, les fibres courtes ou longues, les fibres continues tissées ou non, un mat tissé ou non tissé ou encore des broyats, des farines, permettant l'augmentation du module de traction 25 lorsqu'ils sont combinés à des matrices polymères.

Les renforts peuvent être choisis par exemple parmi les billes de verre, des fibres qui peuvent être des fibres de verre, de carbone, des fibres polymériques, des fibres naturelles (par exemple végétales ou animales) et leurs mélanges.

30 Les fibres de carbone peuvent notamment avoir un diamètre de 5 à 15 µm.

Avantageusement, les renforts pourront être bioressourcés, c'est-à-dire comprendre du carbone organique issu de la biomasse et déterminé selon la norme ASTM D6866.

35 Les renforts bioressourcés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention sont les suivants :

- les fibres végétales qui comprennent les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes

- extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ramie...), les fibres dures extraites de feuilles (sisal, abaca...), de troncs (chanvre de Manille, bois en général), d'enveloppes de fruits (noix de coco...),
- les fibres animales qui proviennent des poils, telle que la toison animale, et des sécrétions telle que la soie,
 - les fibres de carbone issues de matières premières bioressourcées,
 - les fibres polymériques issues de matières premières bioressourcées,
 - les broyats d'écorces ou de pépins (noisettes, noix...), de carapaces animales (crabes...), de graines (riz...).

La température de transformation de la composition selon l'invention permet un large choix de renforts, par exemple de certaines fibres végétales, ce qui présente un réel intérêt économique et technique, notamment car le matériau ou objet obtenu à partir d'une composition comprenant de telles fibres végétales présente l'avantage d'être plus léger que celui obtenu à partir d'une composition comprenant certains autres renforts, du fait de la densité moindre de ces fibres végétales comparées à celle de ces autres renforts.

Dans une variante particulière de l'invention, les renforts sont avantageusement des fibres, préférentiellement des fibres de verre et/ou des fibres de carbone.

De manière préférée, la proportion pondérale des dits renforts est de 0 à 70 %, avantageusement de 15 à 65 %, et préférentiellement de 20 à 60 %, par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs agents ignifugeants tels que, par exemple, $Mg(OH)_2$, des pyrophosphates de mélamine, des cyanurates de mélamine, des polyphosphates d'ammonium, des sels métalliques de l'acide phosphinique ou de l'acide diphosphinique, ou encore des polymères contenant au moins un sel métallique de l'acide phosphinique ou de l'acide diphosphinique.

Le sel peut par exemple être choisi parmi le méthyléthylphosphinate d'aluminium et le diéthylphosphinate d'aluminium. Des mélanges contenant de tels sels métalliques sont commercialisés par la société Clariant sous les dénominations commerciales Exolit OP1311, OP1312, OP1230 et OP1314.

La température de transformation de la composition selon l'invention permet un large choix d'agents ignifugeants, ce qui présente un réel intérêt économique et technique.

De préférence, la proportion pondérale d'agent ignifugeant vaut de 0 à 35 %, avantageusement de 10 à 30%, et préférentiellement de 15 à 25%, par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

La composition peut également comprendre un ou plusieurs autres 5 additifs couramment utilisé dans les compositions à base de polyamides (outre les éventuels renforts et agents ignifugeants décrits ci-dessus).

Le choix de tels additifs est plus large que pour les compositions à base de PPA ou de MXD.6 du fait de l'abaissement de la température de transformation de la composition selon l'invention.

10 Avantageusement, les additifs peuvent être bioressourcés, c'est-à-dire comprendre du carbone organique issu de la biomasse et déterminé selon la norme ASTM D6866.

15 La quantité et la nature des additifs qui peuvent être introduits dans les compositions de l'invention sont adaptées en fonction des effets recherchés.

20 A titre non limitatif, on peut citer au moins un additif choisi parmi les charges, les colorants, les stabilisants, notamment les stabilisants UV, les plastifiants, les modifiants chocs, les agents tensioactifs, les pigments, les azurants, les anti-oxydants, les lubrifiants, les cires naturelles et leurs mélanges.

Parmi les charges, on peut citer la silice, le kaolin, la magnésie, les scories et/ou l'oxyde de titane.

Il également envisageable d'inclure des charges conductrices dans la composition, telles que le graphite par exemple. De telles charges permettent 25 de conférer des propriétés conductrices électriques à la composition de l'invention et donc, aux matériaux qui sont obtenus à partir de ladite composition.

Toutefois, dans une version préférée de l'invention, la composition est 30 essentiellement dépourvue de charges conductrices électriques, ou totalement dépourvue de charges conductrices électriques. En particulier, les nanocharges carbonées présentes dans la composition en tant qu'agent nucléant ne sont pas présentes dans une quantité telle qu'elles puissent assurer une fonction de charges conductrices électriques. Ainsi, la composition selon l'invention est de préférence isolante. Autrement dit, après 35 mise en forme de la composition, la résistivité surfacique mesurée est supérieure ou égale à 10^{10} Ω/sq , de préférence supérieure ou égale à 10^{12} Ω/sq . Elle est par ailleurs de préférence inférieure ou égale à 10^{18} Ω/sq , déterminée selon le standard ASTM D257.

Une composition avantageuse au sens de l'invention peut comporter les proportions pondérales suivantes des différents composés suivants :

- de 10 à 99,9 % du premier polyamide et du deuxième polyamide (de préférence du PA 11), la proportion pondérale du deuxième polyamide représentant de 0,1 à 20 % de la combinaison du premier polyamide et du deuxième polyamide,
- 5 – de 0,1 à 5 % de nanocharges carbonées,
- de 0 à 70 % de fibres de verre et/ou de carbone,
- de 0 à 35 % d'un agent ignifugeant,
- 10 – de 0 à 20 %, et de préférence de 0 à 10 % d'autres additifs, pour atteindre un total de 100 %.

Préparation de la composition selon l'invention

15 Selon l'invention, la composition peut être préparée par toute méthode qui permet d'obtenir un mélange homogène des polymères, des nanocharges carbonées et des éventuels renforts et autres additifs.

Parmi ces méthodes, on peut notamment citer l'extrusion à l'état fondu, le compactage ou encore le malaxage dans un malaxeur à rouleau.

20 Plus particulièrement, la composition selon l'invention est préparée par mélange à l'état fondu des polymères, avec les nanocharges carbonées et éventuels additifs (dont fibres de renfort) par compoundage sur un outil connu de l'homme de l'art comme une extrudeuse bi-vis, un co-malaxeur ou un mélangeur. On obtient alors des granulés. De préférence les granulés sont de dimension millimétrique. Ils peuvent par exemple avoir une longueur (dimension maximale) de 2 à 3 mm environ et un diamètre (perpendiculairement à la longueur) d'environ 2 mm.

Selon un premier mode de réalisation, on procède au mélange simultané de l'ensemble des composés, de préférence par compoundage.

30 Selon un deuxième mode de réalisation, au procède d'abord au mélange du deuxième polyamide avec les nanocharges carbonées, pour préparer un mélange-maître. Puis dans un second temps on procède au mélange de ce mélange-maître avec le premier polyamide, et les éventuels additifs (dont fibres de renfort). Chacune des deux étapes est de préférence effectuée par compoundage.

35 Dans une variante de ce deuxième mode de réalisation, on fournit un mélange-maître déjà préparé comprenant le deuxième polyamide et des nanocharges carbonées (par exemple tel que commercialisé par Arkema, notamment sous la référence Graphistrength® C M3-20, PA11 masterbatch).

Il a été constaté, de manière surprenante, que l'utilisation d'un tel mélange-maître permet d'obtenir de bons résultats en termes d'accélération de la cinétique de cristallisation de la composition ce qui, sans vouloir être lié par une théorie, suggère que les nanocharges carbonées se distribuent correctement dans le premier polyamide lors de l'étape de mélange du mélange-maître avec celui-ci.

La composition selon l'invention, obtenue par le procédé de préparation décrit ci-dessus, peut être transformée pour une utilisation ou une transformation ultérieure connue par l'homme de l'art, notamment à 10 l'aide d'outils tels qu'une presse à injecter ou une extrudeuse.

La composition selon l'invention peut également être introduite dans une extrudeuse bi-vis alimentant, en l'absence d'étape de granulation intermédiaire, une presse à injecter ou une extrudeuse selon un dispositif de mise en œuvre connu par l'homme de l'art.

15

Utilisation de la composition selon l'invention

La composition selon l'invention peut être utilisée pour constituer une structure.

Cette structure peut être monocouche lorsqu'elle n'est formée que de 20 la composition selon l'invention.

Cette structure peut également être une structure multicouche, lorsqu'elle comprend au moins deux couches et que l'une au moins des différentes couches formant la structure est formée de la composition selon l'invention.

25 La structure, qu'elle soit monocouche ou multicouche, peut notamment se présenter sous la forme de fibres, d'un film, d'un tube, d'un corps creux ou d'une pièce injectée. L'invention se prête particulièrement bien à la réalisation d'une pièce ou d'un objet obtenu par un procédé de moulage par injection.

30 Il est possible de fabriquer un objet à partir d'au moins une composition telle que définie ci-dessus, notamment par injection, par extrusion, par co- extrusion ou par multi-injection.

Le procédé de fabrication comprend de préférence une étape de moulage par injection.

35 Les propriétés mécaniques (notamment module de traction) du matériau ou objet obtenu à partir de la composition selon l'invention sont très peu dépendantes de la température du moule choisie, notamment lors d'une étape de mise en forme par injection-moulage, grâce à une bonne

5 cristallisation améliorée de la composition. La composition selon l'invention offre donc l'avantage de pouvoir être mise en forme au moyen de tout type de moule, qu'il soit réglé par de l'eau ou par de l'huile comme fluide caloporteur. En particulier, on peut envisager une étape de mise en forme par injection-moulage à une température de moule inférieure à 100°C et avantageusement inférieure à 90°C.

10 Des températures de moule allant même jusqu'à 35°C sont envisageables. Inversement, on peut recourir à des températures de moule supérieures à 100°C, comme celles couramment utilisées avec les PPA ou le MXD.6.

15 Comparée aux compositions à base de PPA ou de MXD.6, la composition selon l'invention est moins consommatrice en énergie, la température de transformation et la température des moules étant avantageusement plus faibles.

20 15 Les objets préparés à partir de la composition selon l'invention peuvent être utilisés dans les domaines du transport (notamment pièces mécaniques pour automobiles, camions, trains, autocars, nautisme, aéronautique...), du bâtiment, du secteur domestique, de l'électricité, de l'électronique, du médical ou encore du sport (notamment du ski).

25 20 La composition selon l'invention présentant une densité plus faible que les compositions à base de PPA ou de MXD.6, un objet obtenu à partir d'une telle composition est donc plus léger pour un même volume.

30 25 La composition selon l'invention peut avantageusement être utilisée pour la réalisation de tout ou partie d'éléments de biens d'équipements électriques et électroniques, tels que solénoïdes encapsulés, pompes, téléphones, ordinateurs, imprimantes, télécopieurs, modems, moniteurs, télécommandes, caméras, disjoncteurs, gaines de câbles électriques, fibres optiques, interrupteurs, systèmes multimédias. Ces éléments de biens d'équipements électriques et électroniques couvrent non seulement les parties structurelles de tels biens (boîtiers, coques...) mais également leurs éventuels accessoires associés (écouteurs, éléments de connectique, câbles...).

35 30 Elle peut aussi être utilisée pour la réalisation de tout ou partie d'équipements automobiles tels que connecteurs de tubes, pompes, pièces injectées sous capot moteur, pièces injectées type pare-chocs, planches de bord, habillages de portières.

Elle peut également être utilisée pour la réalisation de tout ou partie de matériels médical ou chirurgical, d'emballages ou encore d'articles de sport

ou de loisirs, tels que des équipements de vélo (selles, pédales...), ou pour constituer des éléments rigides de chaussures, par exemple.

Elle peut encore être utilisée pour la réalisation de tout ou partie d'éléments d'équipements domestiques (climatiseur...) ou électroménagers 5 (cafetière, four, lave-linge, lave-vaisselle...).

EXEMPLE

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

On prépare des compositions à base de polyamide, à partir des 10 composés suivants :

- Homopolyamide PA MXD.10 : polymère comportant 57% de carbone bioressourcé et présentant une température de fusion de 193°C, fournisseur Arkema.
- Polyamide PA 11 : polymère comportant 100% de carbone bioressourcé et présentant une température de fusion de 185°C, 15 fournisseur Arkema.
- Talc : Stéamic OOS DG, fournisseur Luzenac.
- Fibres de verre : renfort commercialisé sous la référence CT FT 692, fournisseur Asahi.
- Antioxydant : référence Irganox 1010, fournisseur Ciba.
- Stéarate de Calcium : lubrifiant, fournisseur BASF.
- Nanotubes de carbone (NTC) : référence Graphistrength® C100 20 ou C M3-20, fournisseur Arkema.

Les formulations des compositions (en proportions massiques) et les 25 procédés de préparation sont les suivants :

	Composition A (comparatif)	Composition B (invention)	Composition C (invention)
PA MXD.10	44 %	44 %	44 %
PA 11	4,3 %	4,3 %	4,3 %
Fibres de verre	50 %	50 %	50 %
Talc	1 %	-	-
NTC	-	1 %	1 %
Antioxydant + stéarate	0,7 %	0,7 %	0,7 %
Procédé de fabrication	une étape	deux étapes	une étape

Le procédé de fabrication en une étape repose sur le compoundage de l'ensemble des composés dans une extrudeuse Leitstriz à 260°C.

Le procédé de fabrication en deux étapes repose sur le compoundage du PA MXD.10, des fibres de verre, de l'antioxydant, du stéarate, et d'un 5 mélange-maître, dans une extrudeuse bi-vis Werner 40 à 260°C. Le mélange maître comprend le PA 11 et les nanotubes de carbone. Le mélange maître disponible auprès d'Arkema sous la référence Graphistrength® C M3-20 est réalisé par mélangeage du PA11 et des nanotubes de carbone Graphistrength® C100 sur un co-malaxeur BUSS.

10 La cinétique de cristallisation de chacune des compositions A, B, C est suivie, en anisotherme, par calorimétrie différentielle à balayage, lors du refroidissement suivant l'extrusion. Les courbes obtenues sont représentées en **Figure 1**. Il est à noter que dans ces conditions un homopolyamide MXD.10 ne cristalliserait pas.

15 Les températures de pic de cristallisation et de début de cristallisation sont résumées ci-dessous :

	Température de pic de cristallisation	Température de début de cristallisation
Composition A	145°C	153°C
Composition B	165°C	177°C
Composition C	150°C	177°C

20 On constate donc que la présence des nanotubes de carbone accélère la cinétique de cristallisation (la cristallisation intervenant à plus haute température lors du refroidissement de la composition).

On procède à la fabrication d'objets par moulage par injection à partir des compositions A, B et C, avec une température de moule de 115°C. Deux types d'objets ont été fabriqués : des objets de 2 mm d'épaisseur (norme ISO 25 527 1BA) et des objets de 1 mm d'épaisseur (plaqué de 100 mm ×100 mm). On constate que les compositions B et C permettent de diminuer le temps de cycle de 20 % par rapport à la composition A de référence.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant un premier polyamide, un deuxième polyamide, distinct du premier polyamide, et de 0,1 à 5 % en masse de nanocharges carbonées, dans laquelle :
 - le premier polyamide comporte un motif issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique, ledit premier polyamide présentant une température de fusion Tf_1 ;
 - le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 supérieure ou égale à $Tf_1-40^\circ\text{C}$.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les nanocharges carbonées sont choisies parmi les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le noir de carbone, le graphène et les mélanges de ceux-ci ; et dans laquelle, de préférence, les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone.
- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, comprenant de 0,2 à 2 % en masse de nanocharges carbonées, de préférence de 0,5 à 1,5 % en masse de nanocharges carbonées.
- 25 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 telle que $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^\circ\text{C}$, de préférence $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^\circ\text{C}$, de manière plus particulièrement préférée $Tf_1-30^\circ\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^\circ\text{C}$; ou dans laquelle le deuxième polyamide est du polyundécanamide.
- 30 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le deuxième polyamide est présent dans une proportion de 0,1 à 20 % en masse, de préférence de 1 à 10 % en masse, par rapport à la somme du premier polyamide et du deuxième polyamide.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le premier polyamide est un homopolyamide ou un copolyamide, la proportion molaire de motifs issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique dans ledit copolyamide étant de préférence supérieure ou égale à 90 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 95 %.
- 10 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en outre des renforts, avantageusement des fibres, préférentiellement des fibres de verre et/ou des fibres de carbone, la proportion massique de renforts dans la composition étant de préférence inférieure ou égale à 70 %, avantageusement de 15 à 65 %, et plus préférentiellement de 15 20 à 60 %.
- 20 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, présentant une résistivité surfacique supérieure ou égale à $10^{10} \Omega/\text{sq}$, de préférence supérieure ou égale à $10^{12} \Omega/\text{sq}$, déterminée selon le standard ASTM D257.
- 25 9. Utilisation de nanocharges carbonées en tant qu'agent nucléant pour la cristallisation d'une composition comprenant un premier polyamide et un deuxième polyamide, distinct du premier polyamide, dans laquelle :
 - 30 – le premier polyamide comporte un motif issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique, ledit premier polyamide présentant une température de fusion T_f_1 ;
 - 35 – le deuxième polyamide présente une température de fusion T_f_2 supérieure ou égale à $T_f_1-40^\circ\text{C}$.
10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle les nanocharges carbonées sont choisies parmi les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le noir de carbone, le graphène et les mélanges de ceux-ci ; et dans laquelle, de

préférence, les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone.

11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle les nanocharges carbonées sont utilisées dans une teneur de 0,2 à 5 2 % en masse, de préférence de 0,5 à 1,5 % en masse, par rapport à la composition totale.
12. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 11, dans laquelle 10 le deuxième polyamide présente une température de fusion Tf_2 telle que $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^\circ\text{C}$, de préférence $Tf_1-40^\circ\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^\circ\text{C}$, de manière plus particulièrement préférée $Tf_1-30^\circ\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^\circ\text{C}$; ou dans laquelle le deuxième polyamide est du polyundécanamide. 15
13. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 12, dans laquelle 20 le deuxième polyamide est présent dans une proportion de 0,1 à 20 % en masse, de préférence de 1 à 10 %, en masse, par rapport à la somme du premier polyamide et du deuxième polyamide.
14. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 13, dans laquelle 25 le premier polyamide est un homopolyamide ou un copolyamide, la proportion molaire de motifs issu de la condensation de la méta-xylylène diamine ou d'un mélange de méta-xylylène diamine et de para-xylylène diamine avec l'acide sébacique dans ledit copolyamide étant de préférence supérieure ou égale à 90 %, plus préférentiellement supérieure ou égale à 95 %. 30
15. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 14, dans laquelle 35 la composition comprend en outre des renforts, avantageusement des fibres, préférentiellement des fibres de verre et/ou des fibres de carbone, la proportion massique de renforts dans la composition étant de préférence inférieure ou égale à 70 %, avantageusement de 15 à 65 %, et plus préférentiellement de 20 à 60 %.

16. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 15, dans laquelle les nanocharges carbonées sont utilisées sous forme d'une poudre de nanocharges carbonées ; ou dans laquelle les nanocharges carbonées sont utilisées sous une forme incorporée dans un mélange-maître du deuxième polyamide.
5
17. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant la fourniture d'un mélange-maître comprenant le deuxième polyamide et les nanocharges carbonées, puis le mélange à l'état fondu, et de préférence le compoundage, dudit mélange-maître avec le premier polyamide et le cas échéant avec les renforts.
10
18. Procédé selon la revendication 17, comprenant une étape préliminaire de fabrication du mélange-maître par mélange à l'état fondu, et de préférence par compoundage, du deuxième polyamide avec les nanocharges carbonées.
15
19. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant le mélange à l'état fondu, et de préférence le compoundage, du premier polyamide avec le deuxième copolyamide, et avec les nanocharges carbonées et le cas échéant les renforts, simultanément.
20
20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, comprenant le refroidissement et la cristallisation de la composition, la composition étant de préférence collectée sous forme de granules.
25
21. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, pour constituer une structure monocouche ou au moins une couche d'une structure multicouche.
30
22. Utilisation selon la revendication 21, dans laquelle la structure est sous forme de fibres, de film, de tube, de corps creux ou d'une pièce injectée.
35

23. Procédé de fabrication d'un objet, comprenant une étape de moulage par injection de la composition selon l'une des revendications 1 à 8.
- 5 24. Objet fabriqué à partir d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, de préférence par moulage par injection.
- 10 25. Objet selon la revendication 24, qui est une pièce mécanique pour le transport et notamment pour automobile, autocar, camion, train, navire ou aéronef, un article destiné au bâtiment, un article domestique, un article électrique, un article électronique, un article médical ou un article de sport et notamment de ski.

1 / 1

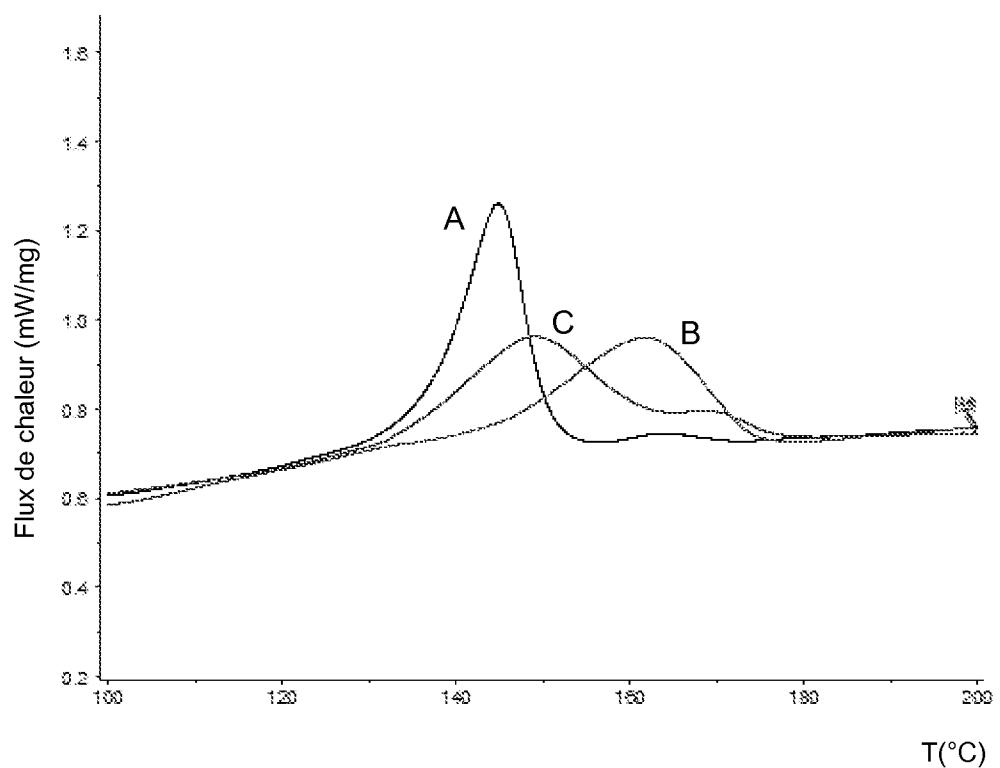


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/051293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L77/06 C08J3/22
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)
C08L C08J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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	US 2013/072613 A1 (MILTNER HANS EDOUARD [BE] ET AL) 21 March 2013 (2013-03-21)	1-25
Y	page 11, paragraphs 162-173, 177-178 page 12, paragraph 181 page 12; example 13; table 2 -----	1-25
Y	US 2012/183711 A1 (BRULE BENOIT [FR] ET AL) 19 July 2012 (2012-07-19) cited in the application example 1.4; table 1 -----	1-25
Y	US 4 822 846 A (NOMURA ISAO [JP] ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) cited in the application example 1 ----- -/-	1-25

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 5 September 2014	Date of mailing of the international search report 17/09/2014
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 Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/051293

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>BIAO WANG ET AL: "Crystallization and morphology of polyamide 1010/single-walled carbon nanotube nanocomposites under elevated pressure", POLYMER INTERNATIONAL, vol. 61, no. 9, 30 September 2012 (2012-09-30), pages 1462-1469, XP055078395, ISSN: 0959-8103, DOI: 10.1002/pi.4236 page 1464; figure 1(b); table 1</p> <p>-----</p>	1-25
Y	<p>ROBERT SOCHER ET AL: "Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black", COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY, ELSEVIER, UK, vol. 71, no. 8, 12 March 2011 (2011-03-12), pages 1053-1059, XP028212295, ISSN: 0266-3538, DOI: 10.1016/J.COMPSCITECH.2011.03.004 [retrieved on 2011-03-17]</p> <p>page 1058; table 1</p> <p>-----</p>	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/051293

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2013072613	A1	21-03-2013	EP	2550332 A2		30-01-2013
			US	2013072613 A1		21-03-2013
			WO	2011117325 A2		29-09-2011
<hr/>						
US 2012183711	A1	19-07-2012	CA	2768535 A1		27-01-2011
			CN	102471574 A		23-05-2012
			EP	2456822 A1		30-05-2012
			FR	2948377 A1		28-01-2011
			JP	5431586 B2		05-03-2014
			JP	2012532240 A		13-12-2012
			KR	20120034742 A		12-04-2012
			TW	201116584 A		16-05-2011
			US	2012183711 A1		19-07-2012
			WO	2011010039 A1		27-01-2011
<hr/>						
US 4822846	A	18-04-1989	CA	1288885 C		10-09-1991
			DE	3771047 D1		01-08-1991
			EP	0272503 A1		29-06-1988
			US	4822846 A		18-04-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051293

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08L77/06 C08J3/22
 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)
 C08L C08J

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si 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	US 2013/072613 A1 (MILTNER HANS EDOUARD [BE] ET AL) 21 mars 2013 (2013-03-21) page 11, alinéas 162-173, 177-178 page 12, alinéa 181 page 12; exemple 13; tableau 2 -----	1-25
Y	US 2012/183711 A1 (BRULE BENOIT [FR] ET AL) 19 juillet 2012 (2012-07-19) cité dans la demande exemple 1.4; tableau 1 -----	1-25
Y	US 4 822 846 A (NOMURA ISAO [JP] ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) cité dans la demande exemple 1 ----- -/-	1-25

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

5 septembre 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/09/2014

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

Barrère, Matthieu

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BIAO WANG ET AL: "Crystallization and morphology of polyamide 1010/single-walled carbon nanotube nanocomposites under elevated pressure", POLYMER INTERNATIONAL, vol. 61, no. 9, 30 septembre 2012 (2012-09-30), pages 1462-1469, XP055078395, ISSN: 0959-8103, DOI: 10.1002/pi.4236 page 1464; figure 1(b); tableau 1 -----	1-25
Y	ROBERT SOCHER ET AL: "Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black", COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY, ELSEVIER, UK, vol. 71, no. 8, 12 mars 2011 (2011-03-12), pages 1053-1059, XP028212295, ISSN: 0266-3538, DOI: 10.1016/J.COMPSCITECH.2011.03.004 [extrait le 2011-03-17] page 1058; tableau 1 -----	1-25
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051293

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 2013072613	A1 21-03-2013	EP 2550332	A2		30-01-2013
		US 2013072613	A1		21-03-2013
		WO 2011117325	A2		29-09-2011
<hr/>					
US 2012183711	A1 19-07-2012	CA 2768535	A1		27-01-2011
		CN 102471574	A		23-05-2012
		EP 2456822	A1		30-05-2012
		FR 2948377	A1		28-01-2011
		JP 5431586	B2		05-03-2014
		JP 2012532240	A		13-12-2012
		KR 20120034742	A		12-04-2012
		TW 201116584	A		16-05-2011
		US 2012183711	A1		19-07-2012
		WO 2011010039	A1		27-01-2011
<hr/>					
US 4822846	A 18-04-1989	CA 1288885	C		10-09-1991
		DE 3771047	D1		01-08-1991
		EP 0272503	A1		29-06-1988
		US 4822846	A		18-04-1989
<hr/>					