

(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
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016684 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08K 5/5313, C08G 69/26, C08K
5/00, 5/3492, C08G 69/02, 69/08, 69/14

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002497

(22) Date de dépôt international : 8 août 2003 (08.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 10273 13 août 2002 (13.08.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via
1°Maggio, 80, Via 1°Maggio, 80, I-20020 CERIANO
LAGHETTO (MI) (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
MITCHELL, James [GB/FR]; 39 rue Arthur Rim-
baud, 39 rue Arthur Rimbaud, F-69900 St Priest (FR).
GALLI, Daniele [IT/IT]; Via Rutschi, nr 8, Via Rutschi,
nr 8, I-22066 MARIANO COMENSE (CO) (IT).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-
trielle, 85 rue des Frères Perret, Centre de Recherches de
Lyon, Direction de la Propriété Industrielle (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: FIRE-RESISTANT POLYAMIDE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION POLYAMIDE IGNIFUGEE

(57) Abstract: The invention relates to a fire-resistant composition containing at least one star polyamide and a flame retardancy system comprising a phosphinate and a melamine reaction product. The inventive composition can be used to produce elements having a low flame-spread rating upon combustion as well as satisfactory mechanical properties. Said composition is particularly suitable for producing moulded elements that are used in the field of electrical and electronic connector technology.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition ignifugée comprenant au moins un polyamide étoile et un système d'ignifugation comprenant un phosphinate et un produit de réaction de la mélamine. Une telle composition permet d'obtenir des articles présentant une faible propagation des flammes lorsqu'ils entrent en combustion ainsi que des propriétés mécaniques satisfaisantes. Cette composition est notamment utile pour la réalisation d'articles moulés employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique.



WO 2004/016684 A1

COMPOSITION DE POLYAMIDE IGNIFUGEE

5 La présente invention concerne une composition ignifugée comprenant au moins un polyamide étoile et un système d'ignifugation comprenant un phosphinate et un produit de réaction de la mélamine. Une telle composition permet d'obtenir des articles présentant une faible propagation des flammes lorsqu'ils entrent en combustion ainsi que des propriétés mécaniques satisfaisantes. Cette composition est notamment utile pour la
10 réalisation d'articles moulés employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique.

Les compositions à base de résine polyamide sont utilisées pour la réalisation d'articles par différents procédés de mise en forme. Ces articles sont utilisés dans de nombreux
15 domaines techniques.

Parmi ceux-ci, la réalisation de pièces de systèmes électriques ou électroniques est une application importante requérant des propriétés particulières. Ainsi, ces pièces doivent présenter des propriétés mécaniques élevées mais également des propriétés de résistance chimique, d'isolation électrique, ainsi qu'une bonne ignifugation lorsque ces pièces
20 rentrent en combustion.

L'ignifugation des compositions à base de résine polyamide linéaires a été étudiée depuis très longtemps. Ainsi, les ignifugeants principaux utilisés sont le phosphore rouge, les composés halogénés tels que les polybromodiphényles, les polybromodiphénoxydes, les polystyrènes bromés, des composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines
25 telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine et plus récemment les phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine, les acides organo-phosphoreux et leurs sels, en particulier en association avec des polymères thermoplastiques, tels que des polyamides linéaires (DE-A-2 252 258, DE-A-2 447 727 et US 6,255,371).

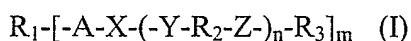
30 On recherche de manière constante des agents ignifugeants ayant des propriétés d'ignifugation de plus en plus élevée. Par ailleurs, les ignifugeants, utilisées généralement dans des quantités importantes conduisent à des problèmes de mise en forme des pièces. De plus, certains ignifugeants contenant des halogènes ou du phosphore rouge peuvent

générer des gaz ou vapeurs toxiques lors de la combustion de la composition polyamide. En outre, les ignifugeants sont connus pour être instables à des températures élevées. Ainsi, une partie des ignifugeants se dégrade lors du procédé de fabrication du polyamide, diminuant ainsi leur efficacité ignifugeante.

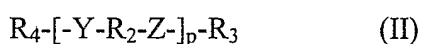
- 5 Il existe ainsi un besoin de compositions à base de polyamide pour la réalisation d'articles ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes et une bonne ignifugation, tout en évitant les inconvénients mentionnés précédemment.

La présente invention concerne une composition comprenant au moins :

- 10 a) une matrice polyamide à base de polyamide étoile comprenant au moins des chaînes macromoléculaires de formule (I) :



et éventuellement des chaînes macromoléculaires de formule (II) :



15

dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

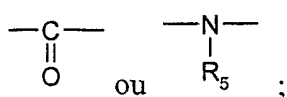
- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant
20 comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 10 atomes de carbone ;

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, préférentiellement de 2 à 6 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- 25 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 12 atomes de carbone ;

- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène, un radical -OH, et/ou un radical hydrocarboné comprenant au moins un groupement :



- 30 - R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant notamment de 1 à 6 atomes de carbone ;

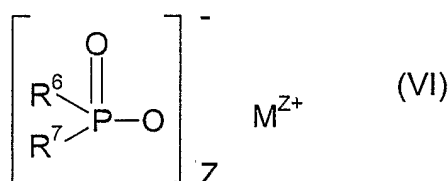
-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses),
préférentiellement entre 3 et 4 ;

-n représente un nombre entier compris entre 50 et 200 (bornes incluses),
préférentiellement entre 100 et 200, particulièrement entre 150 et 200 ; et

5 -p représente un nombre entier compris entre 50 et 200 (bornes incluses),
préférentiellement entre 100 et 200, particulièrement entre 150 et 200 ; et

b) un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (VI) :



10 dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou
branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, préférentiellement de 1 à 3 atomes de
carbones, et/ou un radical aryle ;

- M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc, préférentiellement
15 un ion magnésium et/ou aluminium ;

- Z représente 2 ou 3, préférentiellement 3 ; et

- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la
mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé
de la mélamine.

20 Le polyamide étoile selon l'invention est notamment décrit dans le brevet US6160080,
cité ici à titre de référence.

La demanderesse a découvert de manière tout à fait surprenante que les polyamides étoiles
et le système d'ignifugation particulier selon l'invention agissent en synergie dans la
composition permettant d'obtenir des articles présentant une faible propagation des
25 flammes, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique par rapport
aux compositions de l'art antérieur comprenant des polyamides linéaires.

Préférentiellement, la composition selon l'invention comprend de 30 à 99 % en poids de
polyamide étoile, préférentiellement de 30 à 77 %, par rapport au poids total de la
composition.

Le radical R_1 peut être un radical choisi parmi le groupe cycloaliphatique, arylaliphatique, et aliphatique linéaire. Préférentiellement, dans ce cas là, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) est compris entre 0,10 et 1. Le radical R_1 peut être un radical aromatique. Préférentiellement, dans ce cas là, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,9. R_1 peut représenter un radical choisi parmi le radical cyclohexanontétrayle, le radical 1,1,1-triyle propane, le radical

1,2,3-triyle propane et le radical : $\text{>N-CH}_2\text{-H}_2\text{C-N<}$.

Comme autres radicaux R_1 convenables pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyle ou cyclohexadinonyle, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Généralement, les radicaux R_2 sont des restes d'acides aminés ou de lactames. R_2 peut être un radical pentaméthylénique. Dans ce mode de réalisation le polyamide a une structure type polycaproamide ou PA 6. D'autres radicaux R_2 peuvent être utilisés tels que les radicaux undécaméthylénique qui conduisent à un polyamide à structure type PA 12. Il est également possible d'obtenir des polyamides présentant des radicaux R_2 comprenant 8 ou 10 atomes de carbone correspondant respectivement à des polyamides de structure type PA9 et PA11.

Le radical A, de préférence, est un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

Comme mentionné précédemment, R_3 et R_4 peuvent représenter un atome d'hydrogène et/ou un radical -OH . Il est entendu que R_3 peut représenter un radical -OH , lorsque Z

représente un radical $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$; et R_4 peut représenter un radical -OH , lorsque Y

représente un radical $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$. De même, R_3 peut représenter un atome d'hydrogène,

lorsque Z représente un radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$; et R₄ peut représenter un atome d'hydrogène,

lorsque Y représente un radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$.

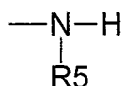
R₃ et R₄ peuvent également représenter un radical hydrocarboné, ayant préférentiellement de 1 à 10 atomes de carbone, comprenant au moins un groupement :



De manière préférentielle, R₃ et R₄ représentent un radical hydrocarboné comprenant au moins un groupement :



ou



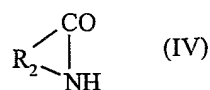
- 10 Ainsi, les chaînes polymériques de formule (I) définissent un polyamide étoile comprenant des branches polyamides de type PA 6 dans un des modes de réalisation préférés de l'invention, et un noyau central constitué par un noyau cycloaliphatique.

Ces chaînes polymériques de formule (I) sont, dans un des modes préférés de l'invention, en mélange avec des chaînes polyamides linéaires de formule (II). La longueur ou le poids
15 moléculaire des chaînes linéaires de formule (II) ou des branches du polyamide étoile peut être élevé. Ainsi, le polymère linéaire comme la chaîne de chaque branche du polymère étoile présente un $\overline{Mn}$ avantageusement supérieur à 5 000.

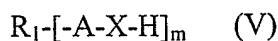
Préférentiellement, le polyamide étoile selon l'invention est obtenu au moins à partir des monomères de formule :



et/ou un lactame de formule :

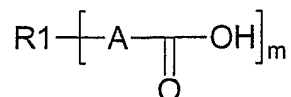


en présence d'un composé polyfonctionnel de formule (V) :

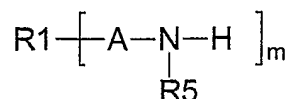


dans lesquelles A, X, R₁, R₂, R₅ et m sont ceux définis précédemment, éventuellement en présence d'un composé initiateur de polycondensation.

La fonction réactive du composé polyfonctionnel de formule (V) représentée par le symbole X-H est une fonction capable de former une fonction amide, c'est à dire par
 5 exemple une fonction acide ou amine. Les composé des formules (V) préférés sont les suivants :



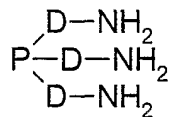
ou



L'initiateur de polycondensation peut être de l'eau, un acide minéral ou carboxylique et/ou
 10 une amine primaire. Ce composé est ajouté avantageusement pour obtenir une concentration pondérale comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au mélange total.

A titre d'exemple, le composé polyfonctionnel de formule (V) peut être choisi dans le groupe comprenant le composé 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl) cyclohexanone, le composé
 15 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les triamines commercialisées sous le nom JEFFAMINES T[®], et obtenues par réaction de l'oxyde de propylène sur le triméthylol propane ou le glycérol et amination des extrémités hydroxydes.

Ces triamines sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T[®] par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- 20 - P représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane, et
 - D représente un radical polyoxyéthylénique.

On peut utiliser 0,1 à 2 % en moles de composé polyfonctionnel de formule (V), préférentiellement 0,3 à 1 % en moles, par rapport au nombre de moles total du polyamide obtenu.

La polycondensation peut être réalisée selon les conditions opératoires classiques de polycondensation des aminoacides ou lactames de formule (III) ou (IV), quand celle-ci est réalisée en absence du composé multifonctionnel de formule (V).

Ainsi, le procédé de polycondensation peut comprendre brièvement :

- 5 - un chauffage sous agitation et sous pression du mélange des monomères : composés de formule (III) et/ou (IV) et du composé de formule (V) avec l'initiateur (généralement de l'eau),
- un maintien du mélange à cette température pendant une durée déterminée, puis décompression et maintien sous un courant de gaz inerte (par exemple de l'azote) pendant
- 10 une durée déterminée à une température supérieure au point de fusion du mélange pour ainsi continuer la polycondensation par élimination de l'eau formée.

Selon le procédé de l'invention, la durée du maintien sous gaz inerte, ou en d'autres termes de finissage de la polycondensation permet de déterminer et contrôler la concentration en chaînes polymériques de formule (I) dans le mélange polyamide. Ainsi, plus le temps de

15 maintien sera long plus la concentration en chaînes polymériques de formule (I) sera élevée.

Il est également évident que la concentration en chaînes polymériques de formule (I) ou polyamide étoile est fonction de la quantité de composé multifonctionnel de formule (V) ajoutée dans le mélange.

- 20 Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'ajouter au mélange de polycondensation d'autres monomères comprenant des fonctions susceptibles de former des fonctions amides pour ainsi obtenir des copolyamides ou polyamides modifiés. Des monomères diacides ou diamines pourront être ajoutés à une concentration pondérale inférieure à 20 % par rapport au mélange total.

- 25 En sortie de polycondensation, le polymère est refroidi avantageusement par de l'eau, et extrudé sous forme de jonc. Ces joncs sont coupés pour produire des granulés.

Pour éliminer les monomères non polycondensés, notamment dans le cas où un des monomères est du caprolactame, les granulés peuvent être lavés à l'eau puis séchés sous vide.

- 30 D'autres polymères tels que des polyamides, comme par exemple des polyamides linéaires peuvent être ajoutés à la matrice à base de polyamide. Tous les types polyamides peuvent être utilisés pour la réalisation de l'invention, par exemple les polyamides du type de ceux qui sont obtenus par polycondensation d'une diamine avec un diacide carboxylique, tel que

le polyamide 66, ou les polyamides du type de ceux qui sont obtenus par polycondensation des aminoacides ou lactames, tel que le polyamide 6. On préfère tout particulièrement le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12, les copolyamides 6/6.6, et 6/6.36, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides ou copolyamides.

- 5 Comme le polyamide étoile conforme à l'invention présente un indice de fluidité à l'état fondu plus élevé que les polyamides linéaires connus, pour des masses moléculaires et des propriétés mécaniques similaires, la composition chargée peut être injectée plus facilement dans un moule, c'est-à-dire à des cadences plus élevées. Elle permet également d'obtenir un remplissage plus homogène et complet des moules, notamment quand ceux-ci ont une
- 10 forme complexe.

Le système d'ignifugation selon la présente invention comporte les composés F1 et F2. Un tel système d'ignifugation est notamment décrit dans le brevet US 6255371. La composition peut comprendre de 1 à 70 % en poids du système d'ignifugation selon l'invention, préférentiellement de 5 à 40 %, encore plus préférentiellement de 10 à 30 %,

15 particulièrement de 15 à 30 %, par rapport au poids total de la composition. Préférentiellement, le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement compris entre 1 : 1 et 4 : 1, préférentiellement aux environs de 3 : 2.

R₆ et R₇ du composé F1 de formule (VI) peuvent être identiques ou différents et représenter un méthyle, éthyle, n-propyl, isopropyl, n-butyl, ter-butyl, n-pentyl et/ou aryle

20 tel qu'un phényle par exemple. M est préférentiellement un ion aluminium. L'acide phosphinique du composé F1 peut être choisi par exemple parmi le groupe constitué par l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique et l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, ou leur mélange. Différents acides phosphoniques peuvent être utilisés en combinaison.

- 25 Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes usuelles bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple celle décrite dans le brevet EP 0699708. Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être utilisés sous différentes formes dépendantes de la nature du polymère et des propriétés désirées. Par exemple, pour obtenir une bonne dispersion dans le polymère, un sel d'acide
- 30 phosphinique peut être sous forme de fines particules.

Le composé F2 est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine. Différents composés F2 peuvent être utilisés en combinaison. Les produits condensés de la

mélamine sont par exemple la mélam, la mélem et la mélom. On peut également utiliser des composés encore plus condensés. Préférentiellement, le composé F2 peut être choisi par exemple parmi le groupe constitué par les produits de réaction suivants : polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, ou leur mélange. Il est particulièrement préférable d'utiliser un polyphosphate de mélamine

5 ayant des chaînes d'une longueur supérieure à 2, et en particulier supérieure à 10.

Ces composés sont notamment décrits dans le brevet WO 9839306. Les composés F2 peuvent être également obtenus par des procédés autres que ceux basés sur la réaction directe avec un acide phosphorique. Par exemple, le polyphosphate de mélamine peut être

10 préparé par réaction de la mélamine avec de l'acide polyphosphorique (voir WO 9845364), mais également par condensation du phosphate de mélamine et du pyrophosphate de mélamine (voir WO 9808898).

D'une manière tout à fait préférentielle, le système d'ignifugation de la présente invention comprend un composé F1 de formule (VI) dans lequel $R_6=R_7$ =éthyle, M=aluminium et

15 Z=3 ; et un composé F2 : polyphosphate de mélamine. Le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement de 3 :2.

La composition selon l'invention peut également comprendre des charges de renfort bien connues de l'homme du métier et choisies par exemple dans le groupe comprenant des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres minérales, des fibres céramiques, des

20 fibres organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide et des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' α -ZrP ; ou leurs mélanges. Les fibres de verre sont particulièrement préférées selon l'invention. Les fibres de verre préférentiellement utilisées sont des fibres de verre pour polyamide, ayant, par exemple,

25 un diamètre moyen compris entre 5 et 20 μ m, préférentiellement entre 10 et 14 μ m, telles que par exemple les fibres de verre CS123D-10C (Owens Corning Fibreglass), CS1103 (Owens Corning Fibreglass) et CS983 (Vetrotex) et CS99B (Vetrotex).

Les charges de renfort peuvent représenter de 0 à 80 %, préférentiellement de 5 à 55 %, encore plus préférentiellement de 10 à 40 % en poids par rapport au poids total de la

30 composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs habituellement utilisés par un homme du métier dans les compositions à base de polyamide utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre

d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les agents de moulage tels que le calcium stéarate, les stabilisants U.V., les antioxydants, les lubrifiants, les réducteurs d'abrasion, les pigments, colorants, plastifiants, les promoteurs de marquage au laser ou des agents modifiant la résilience. A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par
5 exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les phosphites organiques et les amines aromatiques. Les stabilisants U.V. sont généralement des benzotriazoles, des benzophénones ou des HALS en association avec des antioxydants.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs agents
10 ignifugeants ou agents synergiques au système d'ignifugation tels que par exemple ceux choisis parmi le groupe suivant : les composés inorganiques et/ou des produits minéraux choisis parmi : les zéolites, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le
15 borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine, les phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine et la melem, les acides organo-phosphoreux et leurs sels. Ces agents sont notamment mentionnés dans les brevets
20 US 6344158, US6255371 et US6365071.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition ignifugée selon l'invention dans lequel on mélange, par exemple à l'extrusion en voie fondue, au moins un polyamide étoile et un système d'ignifugation tels que décrit précédemment.

25 Le mélange peut être effectué à l'état fondu par exemple dans une extrudeuse mono ou baxis, ou par mélange sans passer à l'état fondu, par exemple dans un mélangeur mécanique. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. Tous les moyens connus de l'homme du métier concernant l'introduction des différents composés d'une composition thermoplastique peuvent être utilisés. On utilise
30 généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier. La composition selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un

dispositif d'extrusion peut être conditionnée sous forme de granulés ou utilisée directement pour la mise en forme d'un article.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un article par mise en forme d'une composition selon l'invention par un procédé choisi dans le groupe
5 comprenant un procédé d'extrusion, tel que l'extrusion de feuilles et de films, de moulage, tel que le moulage par compression, d'injection, tel que le moulage par injection, et de filage.

La présente invention convient particulièrement pour la fabrication d'articles utilisés dans le domaine de l'automobile, de la connectique électrique ou électronique tels que des
10 éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs ou analogues.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés utilisés sont les suivants :

- PA 6 : PA 6 ayant un indice de viscosité de 140 ml/g (ISO 307, acide formique), et
15 un Mn de 17600 g/mol (par GPC) ;
- PA 66 : PA 66 ayant un indice de viscosité de 140 ml/g (ISO 307, acide formique), et un Mn de 17600 g/mol (par GPC) ;
- PA Branché : PA 6 étoile obtenu par copolymérisation de caprolactame de formule (IV) avec 0,5 % en moles de 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl) cyclohexanone (composé
20 polyfonctionnel de formule (V)) par rapport au nombre total de moles du polyamide. Le polyamide possède un indice de fluidité en fondue (MFI) de 40 g/10minutes (selon la norme ASTM D1238, à une température de 275°C sous une charge de 325g), et un Mn de 18000 g/mol (par GPC) ;
- SI : le système d'ignifugation comprend un composé F1 de formule (VI) dans lequel
25 $R_6=R_7$ =éthyle, M=aluminium et Z=3 ; et un composé F2 : polyphosphate de mélamine. Le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement de 3 :2.
- Fibres de verre CS123D-10C (Owens Corning Fibreglass, Belgique) ;
- Melem : Delamin® 450 (Delacal, Angleterre) ;
- Borate de zinc: Firebrake® ZB (US Borax, USA) ;
- 30 - Stéarate de calcium.

Exemple 1 :

Les compositions sont préparées par mélange des composants dans des proportions indiquées dans les exemples, sur une extrudeuse double-vis Werner & Pfleiderer ZSK 30, ayant une vitesse de vis de 250 rpm et une sortie de 15 Kg/h. Des températures d'environ
 5 240°C sont utilisées pour le PA6. Des températures d'environ 270°C sont utilisées pour le PA66.

Les fibres de verre et les composés minéraux sont ajoutés au mélange à la gorge de l'extrudeuse.

Les granules sont séchés et moulés sur une machine de moulage par injection Arburg 320
 10 M500-210 à une température de 240°C (PA6 et PA branchés) ou de 270°C (PA66) et ensuite moulés à 80°C.

Les propriétés sont déterminées sur des éprouvettes, selon les méthodes suivantes :

La résistance à la flamme est mesurée selon le test UL-94 ("Underwriters Laboratories"). Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur de 1,6 mm et 0,8 mm, après
 15 conditionnement de 48 heures à 50 % RH (humidité relative) et 168 heures à 70°C. Le résultat est codifié comme suit :

- N.C.: non classé (ignifugation faible)
- V-2 : le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; goutte de polyamide
 20 enflammant le coton
- V-1 : temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton par la goutte
- V-0 : temps moyen de combustion est inférieur à 5 secondes, le temps de combustion
 25 maximum est inférieur à 10 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton

	V0	V1	V2
Temps de combustion max (s)	10	30	30
Temps de combustion moyen (s)	5	25	25
Inflammation du coton par goutte	non	non	oui

Les temps de combustion du composé lors du test UL-94 sont mesurés en secondes.

La résistance au fil incandescent (GWT) est mesurée selon la norme IEC 695-2-1 sur des éprouvettes d'épaisseur de 1,5 mm et 1,0 mm. Les résultats à différentes températures sont classifiés comme suit :

PI	Pas d'inflammation ou pas d'inflammation soutenue.
passé	Inflammation durant l'application du fil incandescent mais auto extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent. Pas de goutte enflammée.
échec	Inflammation durant l'application du fil incandescent et pas d'auto extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent, ou formation de gouttes enflammées.

5 Les propriétés mécaniques sont déterminées selon les méthodes suivantes :

- Résistance aux chocs CHARPY selon les normes ISO 179\1eA et ISO 179\1eU.
- La Fluidité en fondue (MFI) mesurée à 275°C selon la norme ISO 1133, avec une charge de 2,16 kg. Le (MFI) du PA Branché est obtenu à 235°C.
- L'indice de résistance au cheminement (PTI) selon la norme IEC112.

10 - La perte de poids des compositions obtenue est mesurée par une analyse thermogravimétrique. La stabilité thermique est comparée en mesurant la perte de poids par le procédé TGA isotherme à 300°C (température : 50°C à 300°C, avec 100°C/minute), effectué avec le TGA Perkin Elmer GA 7.

Les propriétés des compositions réalisées précédemment sont rassemblées dans le tableau

15 1.

Tableau 1

		Essai 1	Essai Comparatif 2	Essai Comparatif 3
Polyamide	%	PA Branché 54,75	PA 6 54,75	PA 66 54,75
SI	%	15	15	15
Stéarate de calcium	%	0,25	0,25	0,25
Fibres de verre CS 123D-10C	%	30	30	30
Charpy ISO (entaillé)	kJ/m ²	9,4	8,9	8,3
Charpy ISO (non-entaillé)	kJ/m ²	71	67	69
MFI	g/10min.	15,6	10,4	6,9
PTI 500V		passe	passe	échec
UL94 1,6mm		V0	V0	V0
Tps Combustion (Maximum / Moyen)	s	5/3,3	6/3,2	5/2,8
UL94 0,8mm		V0	V1	V0
Tps Combustion (Maximum / Moyen)	s	6/2,4	14/6,8	5/3,3
GWT 1,0 mm 960°C		passe	passe	échec
GWT 1,5 mm 960°C		passe	passe	passe
Perte de poids TGA isotherme, 300°C/N ₂				
5 minutes	%	0,10	0,45	0,85
10 minutes	%	0,40	1,00	1,55
15 minutes	%	1,05	1,55	1,90
Consistance de la couleur durant le moulage		bon	bon	mauvais

En comparaison avec la composition de l'essai 1 selon l'invention, celle de l'essai comparatif 2 présente de mauvais résultats sur le test UL94 (0.8mm), et celle de l'essai comparatif 3 présente de mauvais résultats sur le test GWT (1.0mm). La composition de l'essai 1 avec le PA Branché est le plus stable avec la plus faible perte de poids. La composition de l'essai comparatif 3 avec le PA66 est la moins stable avec la plus forte perte de poids. La composition de l'essai comparatif 3 présente également des rayures noires durant le moulage de spécimens minces.

10

Exemple 2 :

Le tableau 2 ci-dessous présente des essais dans lequel le SI a été testé en présence d'autres additifs synergiques (composés inorganiques : borate de zinc ; composés azoté : melem) ainsi que 30 % en poids de fibre de verre dans des compositions à base de PA Branchés.

15

Tableau 2

		Essai 1	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
Polyamide Branché	%	54,75	57,75	52,75	52,75	52,75
SI	%	15	12	12	12	10
Melem	%				5	5
Borate de zinc	%			5		2
Stéarate de calcium	%	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Fibres de verre	%	30	30	30	30	30
Charpy ISO (entaillé)	kJ/m ²	9,3	9,8	7,6	8,3	8,0
Charpy ISO (non-entaillé)	kJ/m ²	72	77	57	68	59
MFI	g/10'	13,2	15,3	14,8	12,8	13,2
PTI 500V		passé	passé	passé	passé	passé
UL94 1,6mm		V0	V0	V1	V0	V1
Tps de combustion Max./Moyen	s	5/3,3	15/7,3	13/6,6	10/4,2	8/5,3
UL94 0,8mm		V0	NC*	NC*	V1	V2
Ts de combustion Max./Moyen	s	6/2,4	-	-	13/5,4	12/6,8
GWT 1,0 mm	960°C	passé	échec	échec	échec	passé
GWT 1,5 mm	960°C	passé	échec	échec	passé	passé
GWT 1,0 mm	750°C	PI	passé	PI	échec	PI
GWT 1,5mm	750°C	PI	passé	PI	PI	PI

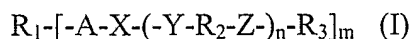
Note: NC* - échantillon brûlés après conditionnement 48h/50%RH.

- 5 Ainsi les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des articles ayant un comportement mécanique très satisfaisant ainsi qu'une faible inflammation et une bonne ignifugation, par rapport aux articles obtenus à partir de compositions de l'art antérieur comprenant des polyamides linéaires.

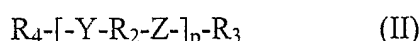
REVENDICATIONS

1. Composition ignifugée comprenant au moins :

- a) une matrice polyamide à base de polyamide étoile comprenant au moins des chaînes
5 macromoléculaires de formule (I) :



et éventuellement des chaînes macromoléculaires de formule (II) :



10 dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

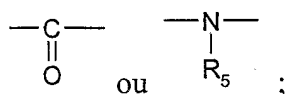
- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ;

15 - R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone,

20 - R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène, un radical -OH, et/ou un radical hydrocarboné comprenant au moins un groupement :



- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

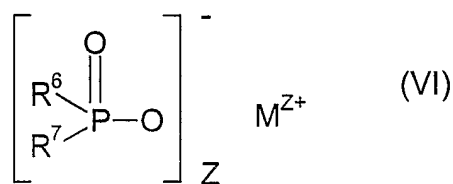
-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 ;

25 -n représente un nombre entier compris entre 50 et 200 ; et

-p représente un nombre entier compris entre 50 et 200 ; et

b) un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (VI)



dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones et/ou un radical aryle;
 - 5 - M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ;
 - Z représente 2 ou 3 ; et
 - un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine.
- 10
2. Composition selon la revendication 1, comprenant de 30 à 99 % en poids de polyamide étoile par rapport au poids total de la composition.
3. Composition selon la revendication 1 à 2, comprenant de 1 à 70 % en poids du système
- 15 d'ignifugation, par rapport au poids total de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le radical R₁ est un radical choisi parmi le groupe cycloaliphatique, arylaliphatique, et aliphatique linéaire, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de
- 20 formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) étant compris entre 0,10 et 1.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le radical R₁ est un radical aromatique, le rapport massique entre le poids de chaînes
- 25 polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) étant inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,9.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que R₂ est un radical pentaméthylénique.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que R_1 représente un radical choisi parmi le radical cyclohexanontétrayle, le radical 1,1,1-triyle

propane, le radical 1,2,3-triyle propane et le radical : $\text{>N-CH}_2\text{-H}_2\text{C-N<}$.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que A représente un radical choisi parmi le radical méthylène, polyméthylénique et polyoxyalkylénique.

10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'acide phosphinique du composé F1 peut être choisi parmi le groupe constitué par l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique et l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, ou leur mélange.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé F2 peut être choisi parmi le groupe constitué par le polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, ou leur mélange.

20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 80 % en poids de charges de renfort par rapport au poids total de la composition.

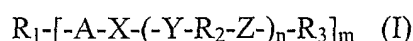
25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite composition comprend des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant : des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres minérales, des fibres céramiques, des fibres organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide et des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' α -Zr phosphate, ou leurs mélanges.

30

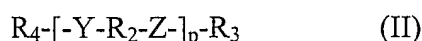
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite composition comprend des agents ignifugeants ou des agents synergiques au système d'ignifugation choisis parmi le groupe comprenant les composés inorganiques

et/ou des produits minéraux choisis parmi : les zéolites, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine et des phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine, les acides organo-phosphoreux et leurs sels.

14. Procédé de fabrication d'une composition ignifugée dans lequel on mélange au moins :
a) une matrice polyamide à base de polyamide étoile comprenant au moins des chaînes macromoléculaires de formule (I) :



et éventuellement des chaînes macromoléculaires de formule (II) :



dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

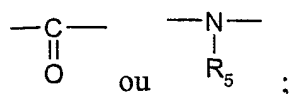
- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ;

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone,

- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène, un radical -OH, et/ou un radical hydrocarboné comprenant au moins un groupement :

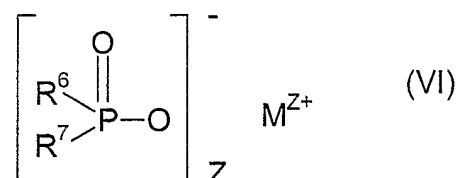


- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 ;

- n représente un nombre entier compris entre 50 et 200 ;
- p représente un nombre entier compris entre 50 et 200 ; et
- b) un système d'ignifugation comprenant au moins :
 - un composé (F1) de formule (VI)

5



dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones et/ou un radical aryle;
- M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ;
- Z représente 2 ou 3 ; et
- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine.

15

15. Procédé de fabrication d'un article par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, par un procédé choisi dans le groupe comprenant un procédé d'extrusion, de moulage, d'injection, et de filage.

- 20 16. Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

InternationaApplication No

PCT/FR 03/02497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/5313 C08G69/26 C08K5/00 C08K5/3492 C08G69/02
C08G69/08 C08G69/14

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)

IPC 7 C08K C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 28953 A (TUMMERS DANIEL JOSEPH MARIA ;DSM NV (NL); STEENBAKKERS MENTING HEN) 11 April 2002 (2002-04-11) the whole document ----	
A	US 6 255 371 B1 (NASS BERND ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) cited in the application column 1, line 42 -column 3, line 12 ----	
A	WO 97 24388 A (NYLTECH ITALIA ;SNIARICERCHE (IT); CUCINELLA ANTONINO (IT); SILVES) 10 July 1997 (1997-07-10) the whole document	
A	& US 6 160 080 A (CUCINELLA) 12 December 2000 (2000-12-12) cited in the application -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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

9 January 2004

Date of mailing of the international search report

15/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No

PCT/FR 03/02497

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0228953	A	11-04-2002	NL 1016340 C2	08-04-2002
			AU 1108802 A	15-04-2002
			CA 2424757 A1	11-04-2002
			EP 1322702 A1	02-07-2003
			WO 0228953 A1	11-04-2002
US 6255371	B1	03-07-2001	DE 19933901 A1	01-02-2001
			EP 1070754 A2	24-01-2001
			JP 2001072978 A	21-03-2001
WO 9724388	A	10-07-1997	FR 2743077 A1	04-07-1997
			IT MI952779 A1	30-06-1997
			AT 221551 T	15-08-2002
			AU 1379297 A	28-07-1997
			BR 9612358 A	13-07-1999
			CA 2239105 A1	10-07-1997
			CN 1206426 A , B	27-01-1999
			DE 69622749 D1	05-09-2002
			DE 69622749 T2	27-02-2003
			DK 869987 T3	11-11-2002
			EA 621 B1	29-12-1999
			WO 9724388 A1	10-07-1997
			EP 1223185 A2	17-07-2002
			EP 0869987 A1	14-10-1998
			ES 2177823 T3	16-12-2002
			JP 3449483 B2	22-09-2003
			JP 2001525857 T	11-12-2001
			PL 327578 A1	21-12-1998
			PT 869987 T	29-11-2002
			US 6160080 A	12-12-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No

PCT/FR 03/02497

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08K5/5313 C08G69/26 C08K5/00 C08K5/3492 C08G69/02 C08G69/08 C08G69/14		
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) CIB 7 C08K C08G		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 02 28953 A (TUMMERS DANIEL JOSEPH MARIA ;DSM NV (NL); STEENBAKKERS MENTING HEN) 11 avril 2002 (2002-04-11) le document en entier ---	
A	US 6 255 371 B1 (NASS BERND ET AL) 3 juillet 2001 (2001-07-03) cité dans la demande colonne 1, ligne 42 -colonne 3, ligne 12 ---	
A	WO 97 24388 A (NYLTECH ITALIA ;SNIARICERCH (IT); CUCINELLA ANTONINO (IT); SILVES) 10 juillet 1997 (1997-07-10) le document en entier	
A	& US 6 160 080 A (CUCINELLA) 12 décembre 2000 (2000-12-12) cité dans la demande -----	
☐ 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 9 janvier 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/01/2004
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Leroy, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02497

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0228953	A	11-04-2002	NL 1016340 C2	08-04-2002
			AU 1108802 A	15-04-2002
			CA 2424757 A1	11-04-2002
			EP 1322702 A1	02-07-2003
			WO 0228953 A1	11-04-2002
US 6255371	B1	03-07-2001	DE 19933901 A1	01-02-2001
			EP 1070754 A2	24-01-2001
			JP 2001072978 A	21-03-2001
WO 9724388	A	10-07-1997	FR 2743077 A1	04-07-1997
			IT MI952779 A1	30-06-1997
			AT 221551 T	15-08-2002
			AU 1379297 A	28-07-1997
			BR 9612358 A	13-07-1999
			CA 2239105 A1	10-07-1997
			CN 1206426 A ,B	27-01-1999
			DE 69622749 D1	05-09-2002
			DE 69622749 T2	27-02-2003
			DK 869987 T3	11-11-2002
			EA 621 B1	29-12-1999
			WO 9724388 A1	10-07-1997
			EP 1223185 A2	17-07-2002
			EP 0869987 A1	14-10-1998
			ES 2177823 T3	16-12-2002
			JP 3449483 B2	22-09-2003
			JP 2001525857 T	11-12-2001
			PL 327578 A1	21-12-1998
			PT 869987 T	29-11-2002
			US 6160080 A	12-12-2000