

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 avril 2023 (20.04.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/062324 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2022/051930

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2110895 14 octobre 2021 (14.10.2021) FR

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

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

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

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION ADHÉSIVE THERMOFUSIBLE

(57) Abstract: The invention relates to a hot-melt adhesive composition comprising: (i) at least one specific semi-crystalline aliphatic copolyamide; (ii) at least one filler, the carbon atom content of which is between 60 and 100% relative to the number of atoms constituting the filler, the carbonaceous filler having a median particle size D90 ranging from 1 to 400 micrometers; (iii) at least one electrically insulative filler selected from the metal oxides and nitrides, the sum of the contents of the carbonaceous filler and the electrically insulative filler is between 30 and 75% by weight relative to the total weight of the composition, said fillers having a median particle size D90 ranging from 1 to 400 micrometers. The invention also relates to the method for preparing same and to the use thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition adhésive thermofusible comprenant : i) au moins un copolyamide semi-cristallin aliphatique spécifique, ii) au moins une charge, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 60 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge, la charge carbonée présentant une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres, iii) au moins une charge électriquement isolante choisie parmi les oxydes de métaux et les nitrures, la somme des teneurs en charge carbonée et en charge électriquement isolante est comprise entre 30 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition, lesdites charges présentant une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres. L'invention porte également sur son procédé de préparation et sur son utilisation.

WO 2023/062324 A1

Description

Composition Adhésive thermofusible

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

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

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

Sur le plan de la mise en œuvre, l'encapsulation des pièces nécessite d'être réalisée à basse pression, afin de ne pas endommager la pièce à mouler. L'encapsulation est un procédé délicat. La matière permettant d'encapsuler la pièce est fondue. Elle est ensuite déposée délicatement à chaud sur l'élément à encapsuler. La pression en sortie de buse de la matière fondu est qualifiée de basse pression. Le terme de « mouillage » est utilisé pour définir cette encapsulation. En effet, si la pression en sortie de buse est trop élevée, la force appliquée à la matière fondue peut endommager la pièce à encapsuler.

Plusieurs procédés d'injection basse pression sont connus pour encapsuler des pièces. Le procédé appelé « epoxy potting » présente le désavantage d'être relativement long, conduisant à une faible productivité en raison du temps de réaction relativement lent. Le procédé par déposition de vapeur chimique est lui

utilisé dans le domaine de l'encapsulation. Toutefois, ce procédé est connu pour être dangereux.

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

Il existe donc un réel besoin de fournir des polymères combinant l'ensemble des propriétés pré-citées, à savoir la conductivité thermique, la faible viscosité, les bonnes propriétés mécaniques et de bonnes propriétés d'adhésion.

Les compositions selon l'invention sont non réactives et donc permettent une grande productivité combinée à une conductivité thermique améliorée, des propriétés d'adhésion et de faible viscosité permettant l'encapsulation à basse pression d'objets fragiles. Enfin, le côté esthétique de la pièce, de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'un point de fusion inférieur à 220 °C sont également importants.

Résumé de l'invention

L'invention porte sur une composition adhésive thermofusible comprenant :

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



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

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

ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés, la diamine en Cd pouvant être une polyéther amine,

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

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

le copolyamide constituant la matrice de la composition,

ii) au moins une charge carbonée, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 60 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge,

iii) au moins une charge électriquement isolante choisie parmi les oxydes de métaux et les nitrures,

la somme des teneurs en charge carbonée et en charge électriquement isolante est comprise entre 30 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition, et

lesdites charges présentant une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres.

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

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

Description détaillée

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

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

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

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

Le copolyamide

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

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

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

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



dans laquelle

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

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

ramifiés, cycloaliphatiques, saturés ou insaturés, la diamine en Cd pouvant être une polyéther amine,

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

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

le copolyamide constituant la matrice de la composition.

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

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

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

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

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

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

Lorsque la diamine en Ca est aliphatique et linéaire, de formule H₂N-(CH₂)_a-NH₂, elle est préférentiellement choisie parmi l'éthylènediamine (a=2), la butanediamine (a=4), la pentanediamine (a=5), l'hexanediamine (a=6),

l'heptanediamine ($a=7$), l'octanediamine ($a=8$), la nonanediamine ($a=9$), la décanediamine ($a=10$), l'undécanediamine ($a=11$), la dodécanediamine ($a=12$), la tridécanediamine ($a=13$), la tétradécanediamine ($a=14$), l'hexadécanediamine ($a=16$), l'octadécanediamine ($a=18$), l'octadécanediamine ($a=18$).

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

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

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

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

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

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

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

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

particulièrement, le motif X est choisi parmi le caprolactame, le lauryllactame, amino-11-undécanoïque, le PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, le PA59, le PA510, le PA 69 le PA610, le PA 512 et le PA612.

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

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

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

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

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

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

cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Aminés" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

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

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

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

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

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

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

Le diacide en Ce peut provenir d'acides gras polymérisés. Ces acides gras polymérisés désignent les composés produits à partir de réactions de couplage d'acides gras insaturés, qui conduisent à des mélanges de produits portant deux

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[Form 1]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

comportant de la pipérazine en tant que diamine en Cd et un diacide comportant plus de 6 atomes de carbone en tant que diacide en Ce.

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

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

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

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

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

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

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

Limiteur de chaînes

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

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

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

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

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

dicyclohexylamine; les monoamines aromatiques, telles que l'aniline, la toluidine, la diphenylamine et la naphthylamine; et leurs mélanges.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La teneur en eau du copolyamide après exposition à 23 °C et 50 % d'humidité relative (mesure réalisée à l'équilibre) est de préférence comprise entre 0,1 et 1,2 % en poids, avantageusement de 0,15 à 0,7% en poids par rapport au poids totale du copolyamide.

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

La charge carbonée

La composition selon l'invention comprend au moins une charge, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 60 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge. De préférence, la charge comporte de 80 à 100% d'atomes de carbone, plus particulièrement de 94 à 99,99% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La microscopie électronique à balayage permet une observation et une appréciation visuelle de la morphologie des composés. La morphométrie, basée sur l'acquisition vidéo et sur l'analyse d'images, permet d'accéder à des paramètres

quantifiables caractéristiques de la morphologie des particules. Il existe différents dispositifs commerciaux : à titre d'exemples, on peut citer les appareils Morphologi G2 de Malvern, Camsizer de Retsch, Alpaga 500 Nano de Occhio, décrits sur les pages internet www.malvern.com, www.retsch-technology.com, ou encore www.occhio.be.

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

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

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

De préférence, lorsque la charge carbonée est du graphite expansé, alors il est présent dans la composition selon l'invention en une teneur comprise entre 5 et 17% en poids par rapport au poids total de la composition. Lorsque la charge carbonée n'est pas du graphite expansé, alors elle est présente dans la composition selon l'invention en une teneur comprise entre 5 et 35% en poids par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, lorsque la charge carbonée n'est pas du graphite expansé, alors elle est présente dans la composition de l'invention en une teneur comprise entre 10% et 29,90% en poids, et encore plus préférentiellement entre 10% et 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

La charge électriquement isolante

La composition selon l'invention comprend au moins une charge électriquement isolante choisie parmi les oxydes de métaux et les nitrures.

De préférence, la charge électriquement isolante est choisie parmi les nitrures de bore, les nitrures d'aluminium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'aluminosilicate, l'oxyde de zirconium ou des mélanges de ceux-ci. De manière préférée, la charge électriquement isolante est choisie parmi les oxydes

de métaux, et plus particulièrement parmi l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zinc, l'aluminosilicate.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend de 17 à 60% en poids, très avantageusement de 25% à 55% en poids, très avantageusement de 25 à 50%, encore plus avantageusement de 30 à 50% en poids de charge électriquement isolante par rapport au poids de la composition selon l'invention. Encore plus avantageusement, la composition selon l'invention comprend de 40% à 50 % en poids de charge électriquement isolante par rapport au poids de la composition selon l'invention.

Dans la composition selon l'invention, la somme des teneurs en charge carbonée et en charge électriquement isolante est comprise entre 30 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 40 et 65 %.

Lesdites charges présentent une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres.

Dans un mode de réalisation, la surface spécifique BET de la charge électriquement isolante mesurée selon ISO 9277:2010 est compris entre 0.1 et 80 m²/g, avantageusement entre 0.5 et 50 m²/g, très avantageusement entre 0.6 et 30 m²/g.

Il est souhaitable d'utiliser des charges ayant des tailles de particules moyennes médianes D50 d'environ 0.5 à environ 200 micromètres. Dans cette gamme, les charges électriquement isolantes ayant des D50 compris de 1 à 100 µm, préférablement de 1.5 à 50 µm peuvent être avantageusement utilisées.

Il est également souhaitable d'utiliser des charges comportant peu de très grosses particules. Il est donc souhaitable que le D90 de la charge soit compris de 1 à 100 µm, avantageusement de 2 à 70 µm.

Dans un mode de réalisation préféré, les charges sont enrobées d'un enzyimage permettant d'améliorer la compatibilité avec le polyamide. Cet enzyimage est avantageusement réactif avec le polyamide de l'invention. L'enzyimage peut par exemple être choisi parmi les aminosilanes, les epoxysilanes ou les polyuréthanes.

Les additifs

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

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

Avantageusement, la composition ci-dessus définie comprend de plus des additifs choisis parmi les antioxydants, les stabilisants UV, les stabilisants thermiques, les plastifiants, les agents nucléants, les agents collants, les modifiants chocs, les agents ignifugeants, les agents antistatiques, les agents de renfort, les lubrifiants, les charges organiques et inorganiques, les azurants optiques, les agents démoulants, les pigments, les colorants, les catalyseurs et leurs mélanges.

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition est constituée du copolyamide tel que défini ci-dessus en tant que matrice, d'au moins une charge carbonée, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 60 et 100%, et d'au moins une charge électriquement isolante choisie parmi les oxydes de métaux et les nitrures, la somme des teneurs en charge carbonée et en charge électriquement isolante est comprise entre 30 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition et lesdites charges présentent une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres.

De préférence, la composition présente un point de fusion inférieur à 220 °C, avantageusement inférieur à 200 °C, très avantageusement inférieur à 180 °C. Ce faible point de fusion est préférable pour ne pas endommager les pièces à surmouler.

La composition présente avantageusement un allongement à la rupture (lors de tests de traction ISO 527 à 23 °C) supérieur à 10 %, avantageusement supérieure à 30 %. Son module de traction à 23°C mesuré sur éprouvette 1A (ISO 527) est de préférence compris entre 100 et 5000 MPa, avantageusement entre 200 et 4000 MPa, très avantageusement entre 200 et 800 MPa.

De manière préférée, la composition présente une constante diélectrique (Dk) mesurée à 1 GHz comprise entre 2 et 6, avantageusement de 2.5 à 4 et le facteur de dissipation ($\tan \delta$) est compris entre 0.001 et 0.1, avantageusement entre 0.005 et 0.05. La constante diélectrique et le facteur de dissipation sont mesurés selon la norme ASTM D150 sur une plaque 100*100*2 mm à une fréquence de 1 GHz. Cette

faible constante diélectrique permet d'éviter toute interférence avec les appareils électroniques ou électriques encapsulés.

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

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

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

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

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

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

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

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

Utilisation

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

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

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

Exemples

1. Préparation de compositions et mesures

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

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

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

- Température du fourreau : 120°C.
- Température de la buse : 150°C.
- Température du moule : 15°C.
- Temps de cycle : 60 secondes.

Tableau 1

	1	2	3	4
% massique	Inv	Comp	Inv	Comp

Polyamide A ¹	50	50	50	-
Polyamide B ²	-	-	-	50
Graphite 1 ³	-	15	-	-
Graphite 2 ⁴	15	-	15	15
Oxyde de zinc ⁵	-	-	35	35
Alumino silicate ⁶	35	35	-	-
λ (W/m.K)	1.101	1.17	1.169	1.11
Aspect de surface	lisse	granuleux	lisse	lisse
Viscosité et température de fusion adaptée au surmoulage à basse pression	oui	oui	oui	non
Allongement à la rupture (%)	51	13	56	ND

Dans le tableau 1 ci-dessus :

¹ Polyamide A désigne un polyamide adhésif thermofusible composé de 31 mol% de diacide en C10, 19 % de pripol 1013, 25 mol% de pipérazine, 6.6 mol% de Jeffamine® D 2000 et 18.4 mol% d'éthylène diamine. La Polyamide A présente un point de fusion inférieur à 180°C et une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) de 22 Pa.s à 200 °C.

La Tg du polyamide est de -22°C mesurée en DSC.

La formule du polyamide A est 210/pip10/pip36/POP36, pip étant la pipérazine, POP étant la Jeffamine® D2000. La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2)

² Polyamide B désigne un PA 6 ayant un point de fusion de 220 °C et une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) de 325 Pa.s à 280 °C.

³ Graphite 1 désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® KS 15-600SP vendu par Imerys. Ce grade se caractérise par un D90 supérieure à 500 µm d'après la TDS.

⁴ Graphite 2 désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® M100 vendu par Imeris. Ce grade se caractérise un D90 inférieure à 400 µm.

⁵ Oxyde de zinc désigne le produit de dénomination commerciale Silatherm® 1438-800 AST vendu par Quarzwerk GmbH

⁶ Aluminosilicate désigne le produit de dénomination commerciale Silatherm® 1466-100 AST vendu par Quarzwerk GmbH

⁵ Graphite expansé désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® C Therm HD max vendu par Imerys

Tableau 2

	5	6	7	8
% massique	Inv	Inv	Inv	Inv

polyamide A	50	62	52	57
Graphite 2	25	-	-	-
Graphite expansé	-	8	8	8
Oxyde de zinc	-	30	40	15
Alumino silicate	25	-	-	20
λ (W/m.K)	1.466	0.936	1.335	1.018
Aspect de surface	lisse	lisse	lisse	lisse
Viscosité et température de fusion adaptée au surmoulage à base pression	oui	oui	oui	oui
Allongement à la rupture (%)	37	93	60	64

Dans le tableau 2 ci-dessus :

¹ Polyamide A désigne un polyamide adhésif thermofusible composé de 31 mol% de diacide en C10, 19 % de pripol 1013, 25 mol% de pipérazine, 6.6 mol% de Jeffamine® D 2000 et 18.4 mol% d'éthylène diamine. La Polyamide A présente un point de fusion inférieur à 180°C et une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) de 22 Pa.s à 200 °C.

La Tg du polyamide est de -22°C mesurée en DSC.

La formule du polyamide A est 210/pip10/pip36/POP36, pip étant la pipérazine, POP étant la Jeffamine® D2000. La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2).

² Graphite 2 désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® M100 vendu par Imeris. Ce grade se caractérise un D90 inférieure à 400 µm.

³ Graphite expansé désigne le graphite de dénomination commerciale Timrex® C Therm HD max vendu par Imerys

⁴ Oxyde de zinc désigne le produit de dénomination commerciale Silatherm® 1438-800 AST vendu par Quarzwerk GmbH

⁵ Aluminosilicate désigne le produit de dénomination commerciale Silatherm® 1466-100 AST vendu par Quarzwerk GmbH.

Dans ces exemples, différentes propriétés physico-chimiques ont été testées. La conductivité thermique et l'allongement à la rupture ont été mesurées sur les plaques et sur les éprouvettes (haltères) fabriquées selon les méthodes suivantes.

Conductivité thermique

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

Allongement à la rupture :

Les tests de traction ont été réalisés sur des haltères 1 BA (Annexe A de la norme ISO 527-2 :2012) en suivant la norme ISO 527-2 :2012 à 23°C.

L'aspect de surface des plaques a également été évalué.

Aspect de surface :

L'aspect de surface est évalué au toucher et visuellement. La caractéristique : lisse est donnée à un échantillon, dont la surface est lisse et douce au toucher et plane visuellement. La caractéristique : granuleux est donnée à un échantillon, dont la surface est granuleuse et rêche au toucher et bosselée visuellement.

La capacité de la composition à être mise en œuvre à basse pression a également été évaluée. Afin d'être mises en œuvre à basse pression sans endommager les pièces à injecter, les compositions doivent combiner une température de fusion inférieure à 220 °C et une viscosité à l'état fondu mesurée selon la norme ASTM D3236-88 (2009) comprise entre 0,5 et 300 Pa.s à 200°C.

2. Conclusion

Les compositions 1, 3 et 5 à 8 présentent toutes les propriétés attendues, contrairement à la composition 2, qui est mauvaise en termes d'allongement à la rupture et à la composition 4, qui ne peut pas être utilisée dans un procédé de surmoulage en raison de sa viscosité et de son point de fusion trop important.

Revendications

1. Composition adhésive thermofusible comprenant :

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



dans laquelle

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

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

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

le copolyamide constituant la matrice de la composition,

- ii) au moins une charge, dont la teneur en atomes de carbone est comprise entre 60 et 100% par rapport au nombre d'atomes constituant la charge,
- iii) au moins une charge électriquement isolante choisie parmi les oxydes de métaux et les nitrures,

la somme des teneurs en charge carbonée et en charge électriquement isolante est comprise entre 30 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition,

lesdites charges présentent une taille de particule moyenne médiane D90 allant de 1 à 400 micromètres.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge carbonée présente une taille de particule moyenne médiane D50 allant de 0.5 à 500 micromètres.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge carbonée présente une surface spécifique BET mesurée selon ISO 9277:2010 comprise entre 1 et 300 m²/g, très avantageusement entre 1.5 et 200 m²/g.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge électriquement isolante présente une surface spécifique BET mesurée selon ISO 9277:2010 comprise entre 0.1 et 80 m²/g, très avantageusement entre 0.5 et 50 m²/g.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité à l'état fondu comprise entre 0.5 et 400 Pa.s avantageusement entre 2 et 200 Pa.s, très avantageusement entre 3 et 100 Pa.s.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une résistivité surfacique mesurée selon la norme IEC 62631-3-2 (2015) supérieure à 10¹⁰Ω.m.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un point de fusion inférieur à 220 °C, avantageusement inférieur à 200 °C, très avantageusement inférieur à 180 °C.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide comporte au moins un des motifs choisis parmi PA 26, le PA 29, le PA 210, le PA 212, le PA 214, le PA 218, PA 56, PA 59, PA 510, PA 512, PA66, PA 69, PA 610, PA 612, PA6, PA11, PA 12, PA1010, PA 1012, PA 1212, PA pip10, PA pip36, PA pip44, PA POP40036, PA POP40044, PA POP40010, PA POP4006, PA POP200036, PA POP200044, PA POP200010, PA POP20006, PA3636, PA3644, PA 4436, PA 4444 et leur mélange.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide comporte un polyétheramine en

tant que diamine en Cd ou bien un dimère acide en tant que diacide en Ce.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolyamide est un terpolyamide ou un tétrapolyamide.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des additifs choisis parmi les antioxydants, les stabilisants UV, les stabilisants thermiques, les plastifiants, les agents nucléants, les agents collants, les modifiants chocs, les agents ignifugeants, les agents antistatiques, les agents de renfort, les lubrifiants, les charges organiques et inorganiques, les azurants optiques, les agents démoulants, les pigments, les colorants, les catalyseurs et leurs mélanges.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en qu'elle est apte à être injectée à une pression inférieure à 100 bars, de préférence inférieure à 50 bars.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que :
 - lorsque la charge carbonée est du graphite expansé, alors il est présent dans la composition en une teneur comprise entre 5 et 17% en poids par rapport au poids total de la composition ;
 - lorsque la charge carbonée n'est pas du graphite expansé, alors elle est présente dans la composition en une teneur comprise entre 5 et 35% en poids, de préférence entre 10% et 29,90% en poids, et encore plus préférentiellement entre 10% et 25% par rapport au poids total de la composition.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge électriquement isolante est choisie parmi les oxydes de métaux, et plus particulièrement parmi l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zinc, l'aluminosilicate.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 17 à 60% en poids, de préférence de 25% à 55% en poids, plus préférentiellement de 25 à 50%, encore plus

avantageusement de 30% à 50% en poids de charge électriquement isolante par rapport au poids de la composition.

16. Utilisation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes pour l'encapsulation de dispositifs électroniques, de préférence situés sous le capot moteur d'un véhicule ou dans des appareils médicaux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/051930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J 177/06 (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K; C08G; C09J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 8552101 B2 (L ABEE ROY [NL]; MERCX FRANS [NL] ET AL.) 08 October 2013 (2013-10-08) claims column 2, line 1 - line 16 examples column 20, line 65 - column 21, line 34	1-16
Y	CN 107880264 B (SOUTH CHINA INST COLLABORATIVE INNOVATION) 01 December 2020 (2020-12-01) examples paragraph [0003] paragraph [0023] & Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2018, No. 34, AN 2018-294739, Retrieved from: DATABASE WPI [online] abstract & CN 107880264 A (SOUTH CHINA SYNERGY INNOVATION RES INST) 06 April 2018 (2018-04-06)	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 January 2023		Date of mailing of the international search report 07 February 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Mader, Margarita Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/051930

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008064950 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KOPANNIA SIEGFRIED [DE] ET AL.) 05 June 2008 (2008-06-05) examples claims page 11, paragraph 1	1-16
Y	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2015, No. 29, AN 2015-23667G, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002806963 & CN 104356998 A (SUZHOU LEILITE NEW MATERIAL TECHNOLOGY) 18 February 2015 (2015-02-18) abstract	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/051930

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	8552101	B2	08 October 2013	CN	103391965	A	13 November 2013
				EP	2678383	A1	01 January 2014
				KR	20140009408	A	22 January 2014
				US	2012228542	A1	13 September 2012
				WO	2012114309	A1	30 August 2012
CN	107880264	B	01 December 2020	NONE			
WO	2008064950	A1	05 June 2008	CA	2671011	A1	05 June 2008
				EP	2094802	A1	02 September 2009
				JP	2010511082	A	08 April 2010
				US	2009291288	A1	26 November 2009
				WO	2008064950	A1	05 June 2008
CN	104356998	A	18 February 2015	NONE			

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09J177/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08G C09J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 8 552 101 B2 (L ABEE ROY [NL]; MERCX FRANS [NL] ET AL.) 8 octobre 2013 (2013-10-08) revendications colonne 2, ligne 1 - ligne 16 exemples colonne 20, ligne 65 - colonne 21, ligne 34 -----	1-16
Y	CN 107 880 264 B (SOUTH CHINA INST COLLABORATIVE INNOVATION) 1 décembre 2020 (2020-12-01) exemples alinéa [0003] alinéa [0023] --/--	1-16
☒ 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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 janvier 2023		07/02/2023
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mader, Margarita

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
	& DATABASE WPI Week 201834 Thomson Scientific, London, GB; AN 2018-294739 & CN 107 880 264 A (SOUTH CHINA SYNERGY INNOVATION RES INST) 6 avril 2018 (2018-04-06) abrégé -----	
Y	WO 2008/064950 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KOPANNIA SIEGFRIED [DE] ET AL.) 5 juin 2008 (2008-06-05) exemples revendications page 11, alinéa 1 -----	1-16
Y	DATABASE WPI Week 201529 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-23667G XP002806963, & CN 104 356 998 A (SUZHOU LEILITE NEW MATERIAL TECHNOLOGY) 18 février 2015 (2015-02-18) abrégé -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051930

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 8552101	B2	08-10-2013	CN 103391965 A	13-11-2013
			EP 2678383 A1	01-01-2014
			KR 20140009408 A	22-01-2014
			US 2012228542 A1	13-09-2012
			WO 2012114309 A1	30-08-2012

CN 107880264	B	01-12-2020	AUCUN	

WO 2008064950	A1	05-06-2008	CA 2671011 A1	05-06-2008
			EP 2094802 A1	02-09-2009
			JP 2010511082 A	08-04-2010
			US 2009291288 A1	26-11-2009
			WO 2008064950 A1	05-06-2008

CN 104356998	A	18-02-2015	AUCUN	
