

(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  
27 novembre 2014 (27.11.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/188327 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C09K 5/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2014/061539

(22) Date de dépôt international :  
19 mai 2014 (19.05.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
13 54549 21 mai 2013 (21.05.2013) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment Le Ponant D, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : SKRZYPSKI, Jonathan; 4 impasse de l'Ormée, F-89250 Gurgy (FR). PONCELET, Olivier; 5 rue de Narvik, F-38000 Grenoble (FR). SCHUBERT, Chloé; Les Rives A10, F-73320 Tignes (FR).

(74) Mandataire : LE COUPANEC, Pascale; Nony, 3, rue de Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : THERMALLY CONDUCTING CAPSULES COMPRISING A PHASE CHANGE MATERIAL

(54) Titre : CAPSULES CONDUCTRICES THERMIQUEMENT COMPRENANT UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE

(57) Abstract : The invention relates to a thermally conducting capsule which has a core-shell structure and in which the core, which is surrounded by a tight single-layer or multilayer shell, is loaded with at least one phase change material (PCM). The invention is characterized in that the capsule also contains particles made of an additional conducting material at least in the shell, said particles made of the additional conducting material having a thermal conductivity greater than 100 W/m.K. The invention further relates to the use of said capsule in a heat-conducting material, in particular a thermal fluid, in order to modulate the heat capacity thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne une capsule à structure cœur-coquille, conductrice thermiquement et dont le cœur, entouré d'une coquille étanche et mono- ou multi-couche(s), est chargé en au moins un matériau à changement de phase (MCP), caractérisée en ce que ladite capsule contient en outre au moins au niveau de sa coquille, des particules d'au moins un matériau conducteur annexe, les dites particules dudit matériau conducteur annexe étant dotées d'une conductivité thermique supérieure à 100 W/m.K. L'invention concerne également la mise en œuvre de ladite capsule dans un matériau caloporteur, notamment un fluide thermique, pour en moduler la capacité thermique.



WO 2014/188327 A1

**Capsules conductrices thermiquement comprenant un matériau  
à changement de phase**

La présente invention vise à proposer à titre principal des capsules conductrices thermiquement comprenant un matériau à changement de phase (MCP). De telles capsules sont notamment utiles pour augmenter la conductivité thermique et la capacité thermique de matériaux caloporteurs ou encore de fluides thermiques et plus particulièrement, des huiles polyaromatiques utilisées dans le solaire thermique à concentration.

Par « matériau à changement de phase » au sens de l'invention on entend un matériau capable d'absorber ou de libérer une grande quantité d'énergie sous forme de chaleur latente lors d'une transition de phase liquide-solide, sur une gamme de température étroite.

Les MCP peuvent être de nature organique aussi bien qu'inorganique. En ce qui concerne les MCP organiques il s'agit principalement de paraffines ou de sucres. Quant aux MCP inorganiques, ce sont généralement des sels, des métaux ou des alliages.

D'une manière générale, les MCP sont employés dans des applications où il est souhaité mettre à profit leur propriété de stockage d'énergie due à leur chaleur latente de fusion. Des MCP à bas point de fusion peuvent notamment être utilisés pour améliorer l'isolation thermique des bâtiments alors que des MCP à haut point de fusion trouvent une application dans le domaine du solaire thermique à haute température.

Pour ce qui est du domaine du solaire thermique à haute température, il y est généralement fait usage à titre de fluide thermique, d'huiles aromatiques ou encore polyaromatiques. Toutefois, la température maximale d'utilisation de ces huiles est de l'ordre de 350°C. En effet, au-delà de cette température, une huile polyaromatique est généralement dégradée et il est alors nécessaire de la renouveler. Or, ce type d'huile est coûteux. Un moyen connu pour s'affranchir de cette dégradation est d'en améliorer les propriétés conductrices en y ajoutant précisément un MCP.

Dans le domaine plus spécifique du solaire thermique à haute température, les MCP les plus considérés sont les sels organiques et les métaux ainsi que les alliages. Ces derniers peuvent notamment se présenter sous la forme de silos de stockage par exemple de sels fondus qui permettent de maintenir en fonctionnement les centrales pendant la nuit et les jours de faibles luminosités.

Toutefois, lorsque l'on introduit des particules de MCP en tant que telles, c'est-à-dire sous une forme directement dispersée dans un matériau caloporteur dont on cherche à moduler la capacité thermique, un phénomène d'agglomération de ces particules peut survenir au cours des différents cycles. Ce phénomène d'agglomération se pose tout particulièrement dans une huile aromatique qui est un fluide apolaire et donc non propice à la stabilisation d'une dispersion de particules *via* des interactions électrostatiques. Pour des raisons évidentes, ce phénomène est préjudiciable dans la mesure où il provoque une perte d'une partie de la chaleur stockée.

Pour pallier ce défaut, des microcapsules contenant les MCP et dont la coquille possède une résistance améliorée, notamment à la température ont déjà été développées. A titre représentatif de ces microparticules, peuvent notamment être cités les systèmes mélamine-formaldéhyde aptes à manifester une stabilité prolongée dans le temps et à des températures élevées [1, 2, 3].

Malheureusement cette alternative n'est pas totalement satisfaisante. Il est notamment constaté une perte d'une partie de l'énergie stockée par le MCP au niveau de la coquille formant la capsule.

En conséquence, il demeure un besoin de développer des capsules à faible coût de fabrication, dont la coquille manifeste une bonne conductivité thermique pour assurer le transfert du flux thermique à cœur, tout en conservant l'étanchéité. En effet, dans l'hypothèse où le MCP encapsulé posséderait un pouvoir oxydant au regard d'un matériau caloporteur comme par exemple une huile, il est impératif de prévenir toute fuite potentielle de ce MCP.

Il demeure aussi un besoin de disposer de capsules dont la coquille est dotée d'une résistance suffisante aux contraintes mécaniques dues à la dilatation thermique du MCP et qui par ailleurs ne constitue qu'une proportion en poids relativement faible par rapport au poids de la capsule.

Enfin, dans le cas particulier du solaire thermique à concentration qui utilise principalement des huiles polyaromatiques à titre de fluides conducteurs thermiques, il serait particulièrement avantageux que la capsule soit compatible avec l'encapsulation d'un MCP présentant simultanément une forte chaleur latente de fusion, une conductivité thermique supérieure ou égale à celle de l'huile et une densité la plus proche possible de l'huile afin de garantir une stabilité au mélange huile-capsules.

La présente invention vise précisément à répondre à ces besoins.

Ainsi, selon un de ses aspects, la présente invention a pour objet une capsule à structure cœur-coquille, conductrice thermiquement et dont le cœur, entouré d'une coquille étanche et mono- ou multi-couche(s), est chargé en au moins un matériau à changement de phase (MCP), caractérisée en ce que ladite capsule contient en outre au moins au niveau de sa coquille, des particules d'au moins un matériau conducteur annexe, lesdites particules dudit matériau conducteur annexe étant dotées d'une conductivité thermique supérieure à 100 W/m/K.

Les inventeurs ont ainsi constaté que l'incorporation d'un matériau conducteur au niveau de la coquille délimitant la cavité contenant le MCP permet contre toute attente d'améliorer le transfert de chaleur entre le MCP et le milieu contenant les capsules, et ce, sans altérer la résistance de la coquille aux contraintes mécaniques dues à la dilatation thermique du MCP. Ces deux aspects sont respectivement illustrés dans les exemples 5 et 7 ci-après.

Manifestement, les particules du matériau conducteur annexe sont aptes à établir des ponts thermiques entre ledit MCP et le milieu dédié à contenir ladite capsule.

Selon un mode réalisation particulier de l'invention, ladite capsule possède une coquille bi-couche. Plus particulièrement, dans ce mode de réalisation de capsule à coquille bi-couche, la couche au contact du cœur de ladite capsule comprend au moins de la silice et la couche externe de ladite capsule comprend au moins un polymère thermodurcissable.

La présente invention vise également un procédé de préparation d'une telle capsule à coquille bi-couche et comprenant au moins les étapes consistant à :

- (i) mettre en contact au moins une solution de MCP avec au moins un précurseur de silice, notamment un alcoxysilane, de préférence choisi parmi le 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES), le triméthoxyphénylsilane (TMPS), l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et leurs mélanges, et un milieu aqueux,
- (ii) exposer le mélange obtenu à l'étape (i) à des conditions propices à la polymérisation du précurseur de silice pour encapsuler ledit MCP,

(iii) mettre en contact la capsule obtenue à l'étape (ii) avec au moins un précurseur de polymère thermodurcissable en présence de particules d'au moins un matériau conducteur annexe, et

(iv) exposer le mélange obtenu à l'étape (iii) à des conditions propices à la polymérisation du ou des précurseur(s) de polymère thermodurcissable.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a pour objet l'utilisation de capsules selon l'invention dans un matériau caloporteur pour en moduler la capacité thermique.

La présente invention vise également un fluide thermique comprenant des capsules selon l'invention.

L'invention a également pour objet une particule inorganique conductrice thermiquement, encapsulant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

La présente invention vise également l'utilisation de telles particules pour la fabrication d'une capsule selon l'invention.

Selon encore un autre de ses aspects la présente invention a pour objet une particule, à base d'au moins un matériau organique ou inorganique et contenant au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, en particulier de 150 à 270°C et de chaleur latente de fusion supérieure à 100 J/g.

La présente invention vise également l'utilisation de telles particules pour la fabrication d'une capsule selon l'invention.

Elle a également pour objet l'utilisation de telles particules dans un matériau caloporteur pour en moduler la capacité thermique.

### **Capsule**

Au sens de l'invention, le terme capsule entend définir une architecture cœur-coquille. La coquille mono- ou multi-couche formée d'au moins un matériau organique ou inorganique isole de l'extérieur le ou les MCP contenu(s) dans le cœur.

Selon un des aspects de la présente invention ladite capsule contient en outre au moins au niveau de sa coquille, des particules d'au moins un matériau conducteur annexe qui avantageusement s'avèrent aptes à former des ponts thermiques entre ledit MCP et le milieu dédié à contenir ladite capsule.

Pour des raisons de clarté, on appellera capsule dans le texte qui suit une entité à architecture cœur-coquille contenant un MCP en son cœur et comportant au niveau de sa coquille lesdites particules d'un matériau conducteur annexe. Les entités ne présentant pas l'ensemble de ces caractéristiques seront désignées sous le nom de particules.

5 Une capsule selon l'invention peut être aussi bien à l'échelle micrométrique que nanométrique et de préférence est à l'échelle nanométrique. En particulier, elle peut présenter une taille allant de 30 nm à 1  $\mu$ m et de préférence de 50 à 300 nm.

Comme précisé ci-dessus, les capsules selon l'invention possèdent une résistance suffisante aux contraintes mécaniques dues à la dilatation thermique du MCP au cours des cycles de chauffage/refroidissement.

10 Avantageusement, elles sont en outre résistantes à une température supérieure à 300°C, de préférence supérieure à 315°C et inférieure à 350°C.

La résistance peut notamment être évaluée à l'aide de plusieurs cycles fusion-cristallisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) comme détaillé dans les exemples.

#### a) Cœur

Comme précisé précédemment, une capsule selon l'invention comprend en son cœur au moins un matériau à changement de phase dit encore MCP.

20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le MCP présente une température de fusion allant de 120 à 300°C, en particulier de 150 à 270°C.

Avantageusement, un MCP convenant à l'invention peut présenter une chaleur latente de fusion au moins égale à 100 J/g, de préférence allant de 100 à 200 J/g, en particulier allant de 130 à 170 J/g.

25 De même, un MCP selon l'invention est avantageusement doté d'une conductivité thermique allant de 0,2 à 80 W/m/K, de préférence de 0,4 à 20 W/m/K, en particulier de 0,6 à 10 W/m/K.

Généralement, le choix du MCP est également ajusté au regard de la nature du matériau caloporteur considéré.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ce MCP est de nature organique, de préférence, ce MCP est un composé aromatique.

En effet, comme mentionné ci-dessus, un MCP convenable s'avère posséder simultanément une forte chaleur latente de fusion, une conductivité thermique supérieure ou égale à celle de l'huile et une densité proche de celle d'une huile aromatique.

5 A titre illustratif des MCP aromatiques convenant à l'invention, peuvent notamment être cités les dianhydride pyromellitique, dianhydride tétracarboxylique naphthalène, dianhydride tétracarboxylique pérylène, anthracène et leurs mélanges, et en particulier l'anthracène.

L'anthracène convient parfaitement à la présente invention puisqu'il possède un point de fusion de 220°C et une chaleur latente de fusion de 160 J/g.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ladite capsule comprend une teneur allant de 10 à 85 %, de préférence de 50 à 80 %, en particulier de 70 à 80 % en poids de MCP par rapport au poids total de ladite capsule.

Avantageusement, le MCP présent au cœur d'une capsule selon l'invention n'est pas organisé lui-même sous la forme de capsules de taille moindre, éventuellement  
15 agglomérées entre elles par exemple à l'aide d'un liant. Lorsqu'il est à l'état solide, il se présente de préférence sous la forme de particules de MCP, dénuées d'une architecture cœur-coquille.

Ce MCP est préservé de tout contact avec l'extérieur *via* une coquille étanche et mono- ou multi-couche(s).

20

#### b) Coquille

Avantageusement, la coquille d'une capsule selon l'invention présente une épaisseur inférieure ou égale à 50 nm, de préférence inférieure ou égale à 10 nm, en particulier ladite coquille présente une épaisseur allant de 5 à 10 nm.

25 Cette coquille est formée d'une couche unique ou non, et comprend avantageusement au moins un matériau organique, en particulier un polymère thermodurcissable.

Ce polymère thermodurcissable peut notamment être choisi parmi une polyoléfine, notamment le polypropylène, un polyamide, une polyurée, une urée-formaldéhyde, de la mélanine-urée-formaldéhyde, un aminoplaste, un phénoplaste et leurs  
30 mélanges, et est en particulier un copolymère de mélanine-urée-formaldéhyde.

Selon un mode de réalisation particulier, la coquille comprend au moins un matériau inorganique, de préférence de la silice.

Selon une première variante de l'invention, la capsule possède une coquille mono-couche.

5 Des exemples de capsules convenables selon cette variante peuvent posséder une coquille comprenant de la silice ou un polymère thermodurcissable, en particulier un copolymère de mélanine-urée-formaldéhyde.

Selon une autre variante, la capsule possède une coquille bi-couche.

10 Selon cette variante, la couche au contact du cœur de ladite capsule peut avantageusement comprendre au moins de la silice et la couche externe de ladite capsule peut comprendre au moins un polymère thermodurcissable.

Comme précisé précédemment une capsule selon l'invention comprend au moins au niveau de sa coquille, des particules d'au moins un matériau conducteur annexe.

15 Au sens de l'invention, le terme « annexe » de l'expression « matériau conducteur annexe » entend souligner le fait que ce matériau est distinct du ou des matériaux constitutifs de la coquille de la capsule notamment définis ci-dessus.

Ces particules dudit matériau conducteur annexe sont avantageusement dotées d'une conductivité thermique supérieure à 100 W/m/K.

20 La conductivité thermique peut notamment être mesurée comme indiqué dans l'article Duclaux *et al.*, Physical Review B, 46(6), 1992, 3362-3367.

Selon un mode de réalisation particulier, la conductivité thermique dudit matériau conducteur annexe est au moins 10 fois, de préférence 100 fois, en particulier 1000 fois supérieure à la conductivité thermique dudit MCP.

25 Lesdites particules de matériau conducteur annexe peuvent être dotées d'une conductivité thermique allant de 100 à 300 W/m/K, de préférence de 150 à 250 W/m/K, en particulier de 175 à 225 W/m/K.

30 Les inventeurs ont ainsi constaté que l'incorporation d'un matériau conducteur peut être, contre toute attente, réalisée au niveau de la coquille des capsules considérées selon l'invention et que la présence des particules d'un tel matériau permet d'améliorer significativement la conductivité thermique entre le MCP contenu dans le cœur de la capsule et le fluide thermique véhiculant cette capsule. Les particules du matériau

conducteur, dispersées au sein de la coquille, figurent des ponts thermiques entre le MCP et le fluide thermique.

Par « ponts thermiques » au sens de l'invention on entend que les particules dudit matériau conducteur annexe sont suffisamment proches les unes des autres, voire en contact pour pouvoir faciliter les transferts de chaleur entre le MCP et le milieu dédié à contenir ladite capsule. Autrement dit, lesdites particules dudit matériau conducteur annexe, de par leur proximité, voire leur contact créent des ponts thermiques qui permettent d'augmenter la conductivité thermique du milieu dédié à contenir ladite capsule.

A cet effet, au moins une partie des particules du matériau conducteur annexe présentes dans la coquille peuvent être à proximité, voire en contact avec le MCP.

De la même façon, au moins une partie des particules du matériau conducteur annexe présentes dans la coquille peuvent être à proximité, voire en contact avec la face externe de ladite capsule.

Enfin, au moins une partie des particules du matériau conducteur annexe peuvent être à proximité, voire en contact d'autres particules de ce matériau conducteur.

Il est à noter que ces ponts thermiques au sens de l'invention n'altèrent pas l'étanchéité de la dite capsule.

Les particules de matériau(x) conducteur(s) selon l'invention peuvent par exemple présenter une taille allant de 0,05  $\mu\text{m}$  à 0,8  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,10  $\mu\text{m}$  à 0,5  $\mu\text{m}$ , en particulier de 0,15  $\mu\text{m}$  à 0,3  $\mu\text{m}$ .

Elles peuvent être de formes variées, sphériques, allongées ou planaires. Toutefois, elles se présentent avantageusement au moins en partie sous la forme de feuillets.

Ce matériau conducteur annexe peut notamment être choisi parmi le graphène, le graphite, le nitrure de bore, notamment le nitrure de bore hexagonal, et leurs mélanges.

De préférence, ledit matériau conducteur annexe est constitué de particules de nitrure de bore.

De manière avantageuse, il est figuré par au moins des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

Une capsule selon l'invention, peut comprendre desdites particules de matériau conducteur annexe dans un rapport massique particules de matériau conducteur

annexe / coquille mono-couche ou bi-couche allant de de 0,5 à 10 %, de préférence, de 0,5 à 5 %, en particulier de l'ordre de 1 %.

Selon une variante de réalisation, une capsule selon l'invention, possède un cœur chargé en au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, de préférence de 150 à 270°C, et contient en outre au moins au niveau de sa coquille, des nanofeuillets de nitrure de bore hexagonal.

Plus particulièrement, une capsule selon l'invention peut posséder un cœur chargé en au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, de préférence de 150 à 270°C, qui est notamment de l'anthracène, une coquille mono-couche comprenant au moins de la silice, et contenir en outre au moins au niveau de sa coquille, des nanofeuillets de nitrure de bore hexagonal.

De même, une capsule selon l'invention peut avantageusement posséder un cœur chargé en au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, de préférence de 150 à 270°C, notamment de l'anthracène, une coquille mono-couche comprenant au moins un polymère thermodurcissable, en particulier un copolymère de mélanine-urée-formaldéhyde, et contenir en outre au moins au niveau de sa coquille, des nanofeuillets de nitrure de bore hexagonal.

Une capsule selon l'invention peut également avantageusement posséder un cœur chargé en au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, de préférence de 150 à 270°C, notamment de l'anthracène, et une coquille bi-couche dont la couche au contact du cœur de la capsule comprend au moins de la silice et la couche externe de ladite capsule comprend au moins de la mélanine-urée-formaldéhyde, avec ladite capsule contenant en outre au moins au niveau de sa couche externe, des nanofeuillets de nitrure de bore hexagonal.

25

#### **Procédé de préparation d'une capsule selon l'invention**

Comme précisé précédemment une capsule selon l'invention peut posséder une coquille mono-couche ou bi-couche.

Une capsule à coquille mono-couche conforme à l'invention, peut être obtenue par toute technique de microémulsion conventionnelle.

A titre illustratif des techniques de microémulsion susceptibles d'être considérées selon l'invention, on peut notamment citer celles décrites dans [7, 8, 9].

Une capsule à coquille bi-couche selon l'invention, peut pour sa part être obtenue selon le protocole détaillé ci-dessous.

Comme précisé précédemment ce procédé comprend au moins les étapes consistant à :

- 5 (i) mettre en contact au moins une solution de MCP avec au moins un précurseur de silice, notamment un alcoxyasilane, de préférence choisi parmi le 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES), le triméthoxyphénylsilane (TMPS), l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et leurs mélanges, et un milieu aqueux,
- 10 (ii) exposer le mélange obtenu à l'étape (i) à des conditions propices à la polymérisation du précurseur de silice pour encapsuler ledit MCP,
- (iii) mettre en contact la capsule obtenue à l'étape (ii) avec au moins un précurseur de polymère thermodurcissable en présence de particules d'au moins un matériau conducteur annexe, et
- 15 (iv) exposer le mélange obtenu à l'étape (iii) à des conditions propices à la polymérisation du ou des précurseur(s) de polymère thermodurcissable.

Les alcoxyasilanes pouvant être avantageusement utilisés à titre de précurseurs de silice sont l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et leurs mélanges.

20 A titre d'exemple de précurseur de polymère thermodurcissable on peut par exemple citer l'urée, la mélamine et le formaldéhyde qui après polymérisation forment un copolymère de mélamine-urée-formaldéhyde.

L'ajustement des conditions propices à la polymérisation du précurseur de silice de l'étape (ii), de même que celles de la polymérisation de précurseur(s) d'un polymère thermodurcissable relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

Ainsi, lorsque ledit précurseur de la silice est un alcoxyde de silice, l'étape (ii) peut par exemple être effectuée en milieu basique, en particulier en ajoutant de l'ammoniaque afin de catalyser la réaction de polymérisation.

Selon un mode de réalisation particulier, le mélange MCP-précurseur de silice 30 de l'étape (i), comprend également des particules d'un matériau conducteur.

Avantageusement, les capsules correspondantes peuvent être obtenues par une technique de microémulsion.

Dans ce cas, la solution de MCP de l'étape (i) est une solution organique, dans laquelle le solvant est par exemple du dichlorométhane, du styrène, du toluène ou leurs mélanges.

Les particules dudit matériau conducteur de l'étape (iii) et le cas échéant de l'étape (i) sont avantageusement des particules de nitrure de bore, en particulier des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

Selon une variante de réalisation avantageuse, ces particules de matériau(x) conducteur(s) sont mises en œuvre en étape (iii) et le cas échéant en étape (i) conjointement avec au moins un polymère possédant une température critique inférieure de solubilité allant de 30 à 100°C, de préférence de 65 à 90°C, en particulier de l'ordre de 80°C. Avantageusement, il s'agit d'un polymère hydrosoluble ayant température critique inférieure de solubilité inférieure à 80°C.

A titre représentatif et non limitatif de ces polymères à température critique de solubilité peuvent notamment être cités des copolymères de polyNipam-acrylates, de polyNipam, du polyvinylmethylether, des polyoxazolines ou de l'hydroxypropylcellulose.

Il s'agit avantageusement de polyvinylmethylether (jeffamine).

Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape annexe de chauffage simultanée ou postérieure à l'étape (iv) à une température supérieure à la température critique inférieure de solubilité dudit polymère.

En effet, les inventeurs ont contre toute attente constaté que le chauffage du milieu réactionnel considéré en (iii) à une température supérieure à la température critique inférieure de solubilité dudit polymère permet, de manière surprenante, d'optimiser le confinement du MCP au cœur de la capsule formée simultanément.

### **Applications**

Comme précisé ci-dessus, les capsules selon l'invention peuvent être utilisées dans tout matériau caloporteur pour en moduler, et généralement en augmenter la capacité thermique.

D'autre part, les capsules selon l'invention peuvent être utilisées dans un matériau caloporteur pour en moduler, et en particulier augmenter la conductivité thermique.

Selon un mode de réalisation particulier, ce matériau caloporteur est un fluide thermique à l'image par exemple d'une huile polyaromatique ou d'un sel fondu.

Le fluide thermique peut notamment être une huile aromatique, en particulier une huile aromatique dédiée au solaire thermique à concentration.

5 A titre d'exemple d'huile convenable pour le transfert de chaleur dans le solaire thermique à concentration on peut citer l'huile polyaromatique commercialisée sous le nom de Therminol 66 par Solutia Inc.

L'homme du métier est à même de déterminer le ou les MCP convenable(s) à mettre à cœur des capsules selon l'invention au regard de l'application considérée.

10 Ainsi, dans le cas d'un matériau caloporteur de type huile aromatique, particulièrement dédié au solaire thermique à concentration, les capsules contenant un MCP aromatique s'avèrent particulièrement avantageux.

Les MCP de type aromatique notamment comme par exemple le dianhydride pyromellitique, le dianhydride tétracarboxylique naphtalène, le dianhydride 15 tétracarboxylique pérylène, l'anthracène ou leurs mélanges, et en particulier l'anthracène, sont alors tout particulièrement appropriés.

La quantité de capsules conformes à l'invention à utiliser dépend du matériau caloporteur considéré et de son utilisation.

Avantageusement, les capsules selon l'invention peuvent être présentes dans 20 un fluide thermique, en particulier une huile aromatique dédiée au solaire thermique à concentration dans une fraction volumique allant de 0,5 à 10 %, en particulier allant de 1 à 8 %, de préférence de 2 à 5 %.

La présente invention concerne également un fluide thermique comprenant des capsules selon l'invention.

25 Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise également une particule inorganique conductrice thermiquement, encapsulant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

De telles particules peuvent avantageusement présenter une conductivité thermique supérieure à 0,1 W/m/K, de préférence, supérieure à 0,4 W/m/K, en particulier 30 supérieure à 1 W/m/K.

Avantageusement, une telle particule est formée à partir de silice.

Selon une variante de réalisation lesdits nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal sont dispersés dans ledit matériau inorganique formant ladite particule.

Selon un autre variante, ladite particule présente une architecture cœur-coquille, dans laquelle lesdits nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal sont  
5 présents au moins en périphérie de ladite particule.

De telles particules peuvent par exemple être obtenues par microémulsion, une technique micellaire inverse ou encore, une technique sol-gel.

Ces particules inorganiques peuvent notamment être utilisées pour la fabrication d'une capsule conforme à l'invention.

10 Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise une particule, à base d'au moins un matériau organique ou inorganique encapsulant au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, en particulier de 150 à 270°C et de chaleur latente de fusion supérieure à 100 J/g.

15 Selon une première variante de réalisation, une telle particule peut être formée à partir d'au moins un matériau inorganique, en particulier de la silice.

Selon une autre variante de réalisation, une telle particule peut être formée à partir d'au moins un matériau organique, en particulier d'au moins un polymère thermodurcissable choisi parmi le polypropylène, une polyoléfine, un polyamide, une polyurée, une urée-formaldéhyde, de la mélanine-urée-formaldéhyde, un aminoplaste, un  
20 phénoplaste et leurs mélanges, de préférence de la mélanine-urée-formaldéhyde.

Avantageusement, le MCP est choisi parmi les dianhydride pyromellitique, dianhydride tétracarboxylique naphthalène, dianhydride tétracarboxylique pérylène, anthracène et leurs mélanges, et est en particulier de l'anthracène.

25 Une telle particule peut par exemple être constituée de silice et véhiculer de l'anthracène ou être constituée de mélanine-urée-formaldéhyde et véhiculer de l'anthracène.

De façon avantageuse, ce type de particule conforme à l'invention présente une architecture cœur-coquille, dans laquelle le MCP est concentré dans le cœur.

30 Par exemple, elle peut être constituée d'une coquille à base de silice enrobant un cœur comprenant de l'anthracène ou encore d'une coquille à base de mélanine-urée-formaldéhyde et enrobant un cœur comprenant de l'anthracène.

Ce type de particule peut être obtenu par une technique de microémulsion.

Les particules encapsulant au moins un MCP selon l'invention peuvent notamment être utilisées pour la fabrication d'une capsule conforme à l'invention.

Elles peuvent également être mises en œuvre dans un matériau caloporteur pour en moduler et généralement en augmenter la capacité thermique.

5 Sauf mention contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

Sauf mention contraire, l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme bornes incluses.

10 Sauf mention contraire, l'expression « allant de ... à ... » doit s'entendre comme bornes incluses.

Les exemples et figures qui suivent sont présentés à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

15 **Figure 1 :** Visualisation d'une nanoparticule de silice incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal obtenue par une technique micellaire inverse par microscopie électronique à balayage (MEB).

20 **Figure 2 :** Visualisation de nanoparticules de silice incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal obtenues par une technique sol-gel par microscopie électronique à balayage (MEB).

25 **Figure 3 :** Visualisation d'une nanoparticule de silice incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal obtenue par une technique de microémulsion par microscopie électronique en transmission (TEM).

**Figure 4 :** Analyse dispersive en énergie (EDX) du spectre de rayonnement X de nanoparticules de silice incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal obtenues par une technique de microémulsion.

30

**Figure 5 :** Visualisation d'une nanoparticule à coquille de mélamine-urée-formaldéhyde encapsulant de l'antracène par microscopie électronique à balayage (MEB).

**Figure 6 :** Visualisation d'une capsule à structure cœur-coquille, à coquille de silice incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal et contenant de l'antracène à cœur par microscopie électronique en transmission (TEM).

**Figure 7 :** Analyse dispersive en énergie (EDX) du spectre de rayonnement X de capsules à structure cœur-coquille, à coquille de mélamine-urée-formaldéhyde incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal et contenant de l'antracène à cœur.

**Figure 8 :** Visualisation d'une capsule à structure cœur-coquille, à coquille de mélamine-urée-formaldéhyde incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal et contenant de l'antracène à cœur par microscopie électronique en transmission (TEM).

#### Matériel et méthodes

Dans les exemples qui suivent :

- Le matériau conducteur annexe considéré est figuré par des nanofeuillets de nitrure de bore exfoliés commercialisés par Momentive.
- La taille des particules ou des capsules est mesurée par microscopie électronique en transmission (TEM) ou par microscopie électronique à balayage (MEB). Le TEM est un FEI Technai OSIRIS (SDD Technology with Silicon drift detector) et le MEB est un LEO 1550 VP Field Emission SEM équipé d'une sonde Oxford EDS.
- La nature des atomes constitutifs des particules ou capsules est caractérisée par une analyse dispersive en énergie (EDX) du spectre de rayonnement X
- La présence d'antracène dans les particules et capsules réalisées selon l'invention est caractérisée :
  - o par spectrométrie de photoluminescence en émission et en excitation à l'aide de l'appareil suivant : Fluorolog 3 de Horiba Jobin Yvon.

Pour ces analyses, des pastilles des différents échantillons ont été réalisées.

- par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un appareil Labsys<sup>TM</sup> Evo de Setaram (le thermogramme de l'anthracène se caractérise par un pic exothermique de cristallisation vers 200°C et un pic endothermique de fusion vers 220°C).
- La résistance des particules à haute température est évaluée par DSC. Pour ce faire, 5 cycles ont été réalisés selon le même mode opératoire que celui explicité ci-dessous pour mesurer les chaleurs latentes de fusion et de cristallisation, la température maximum étant toutefois de 350°C pour chaque cycle.
- Les chaleurs latentes de fusion et de cristallisation ont été mesurées par DSC selon le protocole suivant :
  - chauffage de 30°C à 150°C (10°C/min) sous flux d'azote (30 mL/min) pour désorber les molécules présentes en surface de l'échantillon
  - refroidissement à 30°C (10°C/min)
  - attente de 5 min à 30°C
  - ensuite 5 cycles chauffage jusqu'à 280°C, palier de 10 min à cette température et refroidissement jusqu'à 30°C (rampes de 10°C/min dans chaque cas).

Exemple 1 : Préparation de nanoparticules de silice incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal

25

*a) Par une technique micellaire inverse*

Les nanoparticules ont été préparées en utilisant la méthode de microémulsion inverse [4].

Dans un ballon de 100 mL, les produits chimiques suivants ont été ajoutés dans l'ordre : le tensioactif triton X100 (4,2 mL), le co-tensioactif n-hexanol (4,1 mL), le solvant organique cyclohexane (19 mL). La solution est alors agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Les nanofeuillets de nitrure de bore exfolié dans de l'eau

distillée (300  $\mu$ L, solution à 0,01 % massique de nitrure de bore) ainsi que de l'ammoniaque à 28 % (125  $\mu$ L) sont ensuite additionnés à la solution. L'émulsion formée est agitée pendant 15 minutes. Les alcoxydes de silicium 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES) (1,5  $\mu$ L) et tétraéthoxysilane (TEOS) (123,75  $\mu$ L) sont ajoutés simultanément ou  
5 non dans cette émulsion. La réaction est alors agitée pendant 24 heures à température ambiante. Enfin, l'émulsion est déstabilisée par l'ajout d'éthanol (45 mL). Les nanoparticules sont rincées trois fois à l'éthanol et une fois à l'eau. Chaque lavage est suivi d'une centrifugation à 8 000 rpm pendant 10 min pour sédimenter les nanoparticules. Les nanoparticules de silice obtenues, et dispersées dans l'eau (5 mL) par vortex, sont  
10 dialysées dans de l'eau distillée pendant trois jours.

La figure 1 rend compte de la taille des particules obtenues qui est autour de 300 nm.

*b) Par une technique sol-gel*

15 Les nanoparticules ont été synthétisées par voie sol-gel selon le principe de Stöber [5]. Cette méthode est basée sur l'hydrolyse suivie par la condensation du TEOS. Ces réactions ont lieu en solution aqueuse d'ammoniaque à 28 % et d'alcool (éthanol) où l'ammoniaque sert de catalyseur pour les deux réactions du TEOS (hydrolyse et condensation).

20 Une solution de nanofeuillets de nitrure de bore exfolié dans de l'eau distillée (5,40 mL de solution à 0,01 % massique de nitrure de bore,) est introduite dans un ballon (régulé en température à 25°C), suivie d'une solution d'ammoniaque (34  $\mu$ L). Après 10 minutes d'agitation, 50 mL d'éthanol est introduit. Après stabilisation du mélange réactionnel (10 min), 5,02 mL de la solution de TEOS est introduit. La solution obtenue  
25 est alors agitée pendant 3 heures à 25°C. Les nanoparticules sont rincées trois fois à l'éthanol et une fois à l'eau. Chaque lavage est suivi d'une centrifugation à 8 000 rpm pendant 10 minutes pour sédimenter les nanoparticules. Les nanoparticules de silice obtenues, et dispersées dans l'eau (5 mL) par vortex, sont dialysées dans de l'eau distillée pendant trois jours.

30 La figure 2 rend compte de la taille des particules obtenues qui est autour de 200 nm.

*c) Par une technique de microémulsion*

La méthode de microémulsion (huile dans eau) a été utilisée pour la synthèse de particules cœur-coquille dont le cœur est le nitrure de bore exfolié dans du O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) propylène glycol (Jeffamine 600) et dont la coquille  
5 de silice est produite par hydrolyse et condensation du précurseur de silice triméthoxyphénylsilane (TMPS).

Le mode opératoire est le suivant : 2,5 mL de solution de dodécyle sulfate de sodium (SDS) dans de l'eau distillée (0,5 % massique), et 2,5 mL de solution d'alcool polyvinylique (PVA) dans de l'eau distillée (6,3 % massique) sont ajoutés dans le bécher  
10 de réaction à 37,5 mL d'eau distillée sous agitation. Après stabilisation du mélange, la solution de nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore/Jeffamine 600 (3,75 mL à 0,03 % de massique de nitrure de bore) est ensuite additionnée. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, l'alcoxyde de silice TMPS (547 µL), et la solution d'ammoniaque à 28 % (115 µL) sont ajoutés au mélange. Après 3 heures de réaction, les particules sont  
15 récupérées et lavées à l'éthanol, à l'aide de centrifugations successives à 8 000 rpm pendant 10 minutes. Elles sont ensuite dialysées pendant 3 jours dans de l'eau distillée.

La figure 3 rend compte de la taille des particules obtenues qui est autour de 250 nm.

Les particules obtenues selon ce protocole ont été caractérisées par analyse  
20 dispersive en énergie (EDX) du spectre de rayonnement X qui est illustrée en figure 4. Au regard de cette figure, il apparaît clairement que les nanoparticules obtenues comprennent du silicium, de l'oxygène, de l'azote, du carbone et du bore.

A l'issue de chaque mode a), b) ou c), la résistance à la chaleur de ces  
25 particules a été vérifiée par DSC selon le protocole décrit dans le paragraphe portant sur les méthodes. Pour chacun des modes, les particules obtenues dans cet exemple résistent à une température de 345-350°C pendant de nombreux cycles.

Exemple 2 : Préparation de nanoparticules inorganiques encapsulant un matériau à changement de phase (MCP)

30 L'encapsulation de l'anthracène est réalisée en utilisant les conditions suivantes par une technique de microémulsion : dans le bécher de réaction contenant 75 mL d'eau distillée sont ajoutés 15 mL de solution de SDS (0,5 % massique), et 15 mL

de solution de PVA (6,3 % massique) sous agitation. Dans un même temps, l'anthracène est dissout dans 15 mL de dichlorométhane. Cette dernière solution est ensuite déversée dans le bécher de réaction. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, l'alcoxyde de silice TMPS, puis la solution d'ammoniaque à 28 % (230 µL) sont ajoutés  
5 au mélange. Après 3 heures de réaction, les particules sont récupérées et lavées à l'éthanol (à l'aide de centrifugations successives de 10 minutes à 8 000 rpm). Elles sont ensuite dialysées pendant 3 jours dans de l'eau distillée.

Les particules obtenues ont été mesurées selon le protocole décrit dans le paragraphe portant sur les méthodes, et mesurent environ 200 nm.

10 La présence d'anthracène a été mise en évidence dans les particules obtenues par comparaison des spectres de photoluminescence en émission et en excitation de l'anthracène avec ceux desdites particules obtenues selon le protocole mentionné ci-dessus.

15 Exemple 3 : Préparation de nanoparticules à coquille organique encapsulant un matériau à changement de phase (MCP)

Ces nanoparticules ont été obtenues par une technique de microémulsion. De l'urée (0,3 g) est dissoute dans 15 mL d'eau distillée à température ambiante sous agitation, avec un moteur (100 rpm), pendant 5 minutes. Dans un même temps, de l'anthracène  
20 (410 mg) est dissout dans du dichlorométhane (15 mL). Ensuite, une solution de mélamineformaldéhyde (35 mL d'eau distillée, 1,905 g de mélamine et 1,296 g de formaldéhyde), 15 mL de solution de SDS à 0,5 % massique dans de l'eau distillée, et 15 mL solution de PVA à 6,3 % massique dans de l'eau distillée sont ajoutés dans le bécher réactionnel, sous agitation à 300 rpm. Avant d'y ajouter lentement les 15 mL de  
25 solution d'anthracène, la vitesse d'agitation est augmentée à 500 rpm. Cette étape d'agitation dure 10 minutes, à température ambiante, pour produire une émulsion stable, puis la solution est chauffée jusqu'à 86°C. La réaction est maintenue pendant 180 minutes sous agitation continue avec un ajout de 10 mL d'eau distillée toutes les 60 minutes pour remplacer la quantité de l'eau évaporée. Après 3 heures de réaction, les particules sont  
30 récupérées et lavées à l'éthanol (à l'aide de centrifugations successives de 10 min à 8 000 rpm). Elles sont ensuite dialysées pendant 3 jours dans de l'eau distillée.

La figure 5 rend compte de la taille des particules obtenues qui est autour de 600 nm.

La présence d'anthracène a été mise en évidence dans les particules obtenues par comparaison des spectres de photoluminescence en émission et en excitation de l'anthracène avec ceux desdites particules obtenues selon le protocole mentionné ci-dessus.

Elle a été confirmée par comparaison des thermogrammes obtenus par analyse DSC de l'anthracène avec ceux desdites particules obtenues selon le protocole mentionné ci-dessus.

10

Exemple 4 : Préparation de capsules à structure cœur-coquille, à coquille inorganique incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal et contenant un MCP à cœur

Les capsules sont obtenues en utilisant les conditions suivantes par une technique de microémulsion : 2,5 mL de solution de SDS (0,5 % massique), et 2,5 mL solution de PVA (6,3 % massique) sont ajoutés dans le bécher de réaction à 37,5 mL d'eau distillée sous agitation. En parallèle, la solution de nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore/Jeffamine (3,75 mL à 0,03 % massique de nitrure de bore) est mélangée à 3,75 mL de dichlorométhane et 410 mg d'anthracène. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, l'alcoxyde de silice TMPS (547 µL) et 115 µL d'une solution d'ammoniaque sont ajoutés au mélange. Après 3 heures de réaction, les particules sont récupérées et lavées à l'éthanol (à l'aide de centrifugations successives (8 000 rpm) d'une durée de 10 minutes). Elles sont ensuite dialysées pendant 3 jours dans de l'eau distillée.

La figure 6 rend compte de la taille des particules obtenues qui est autour de 150 nm. Cette figure permet aussi de rendre compte de la structure cœur-coquille de la capsule.

Les particules obtenues présentent un rapport molaire cœur/coquille de 0,39/1.

30

Exemple 5 : Préparation de capsules à structure cœur-coquille, à coquille organique incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal et contenant un MCP à cœur

Les capsules sont obtenues en utilisant les conditions suivantes par une technique de microémulsion : de l'urée (0,3 g) est dissoute dans 15 mL d'eau distillée à température ambiante sous agitation, avec un moteur (100 rpm), pendant 5 minutes. Dans un même temps, l'antracène (410 mg) est dissout dans du dichlorométhane (15 mL) et est mélangé à une solution de nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore/Jeffamine (5 mL à 0,03 % massique de nitrure de bore). Ensuite, la solution de mélamine-formaldéhyde (35 mL d'eau distillée), 1,905 g de mélamine et 1,296 g de formaldéhyde), 15 mL de solution de SDS à 0,5 % massique, et 15 mL solution de PVA à 6,3 % massique sont ajoutés dans le bécher de réaction, sous agitation à 300 rpm. Avant d'y ajouter lentement la solution d'antracène, la vitesse d'agitation est augmentée à 500 rpm. Cette étape d'agitation dure 10 minutes à température ambiante pour produire l'émulsion stable, avant que la température soit montée jusqu'à 86°C. La réaction est maintenue pendant 180 minutes sous agitation continue avec un ajout de 10 mL d'eau distillée toutes les 60 minutes pour remplacer la quantité de l'eau évaporée. Les nanoparticules sont rincées trois fois à l'éthanol et une fois à l'eau. Chaque lavage est suivi d'une centrifugation à 8 000 rpm pendant 10 minutes pour sédimenter les nanoparticules. Les nanoparticules obtenues sont dialysées pendant trois jours dans l'eau distillée.

Les capsules obtenues présentent donc une coquille de mélanine-urée-formaldéhyde avec un ratio molaire 3/1/8,5. Elles présentent un rapport massique cœur/coquille de 0,1/1.

Les capsules obtenues selon ce protocole ont été caractérisées par analyse dispersive en énergie (EDX) du spectre de rayonnement X qui est illustrée en figure 7. Au regard de cette figure, il apparaît clairement que les capsules obtenues comprennent du silicium, de l'oxygène, de l'azote et du carbone, la caractérisation de l'azote témoignant de celle du bore.

La figure 8 rend compte de la taille des particules obtenues qui est environ entre 100 de 250 nm.

La résistance à la chaleur de ces capsules a été testée en leur faisant subir 5 cycles de DSC suivant le protocole décrit dans le paragraphe portant sur les méthodes.

Les thermogrammes obtenus sont identiques au cours des 5 cycles, ce qui montre une bonne stabilité des capsules obtenues vis-à-vis de la chaleur.

5            Exemple 6 : Préparation de capsules à structure cœur-coquille, à coquille bicouche incorporant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal et contenant un MCP à cœur

L'encapsulation du matériau à changement de phase organique, l'anthracène, est réalisée en utilisant les conditions suivantes par une technique de microémulsion:  
10    15 mL de solution de SDS (0,5 % massique), et 15 mL solution de PVA (6,3 % massique) sont ajoutés dans le bécher de réaction à 75 mL d'eau distillée, sous agitation. Dans un même temps, l'anthracène est dissout dans 15 mL de dichlorométhane et est mélangé à une solution de nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore/Jeffamine (3,75 mL à 0,03 % de massique de nitrure de bore). Cette dernière solution est ensuite déversée dans le bécher de  
15    réaction. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, 1,15 g d'alcoxyde de silice TMPS, puis la solution d'ammoniaque à 28 % (230 µL) sont ajoutés au mélange.

Pendant ce temps, de l'urée (0,3 g) est dissoute dans 15 mL d'eau distillée à température ambiante sous agitation, avec un moteur (100 rpm), pendant 5 minutes.

Après 3 heures de réaction, la solution d'urée, une solution de mélamine-formaldéhyde (35 mL d'eau distillée, 1,905 g de mélamine et 1,296 g de formaldéhyde),  
20    ainsi que 5 mL d'une solution de nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore/jeffamine à 0,03 % massique de nitrure de bore, sont ajoutées dans le bécher réactionnel, sous agitation à 500 rpm. Cette étape d'agitation dure 10 minutes, à température ambiante, puis la solution est chauffée jusqu'à 86°C. La réaction est maintenue pendant 180 minutes sous  
25    agitation continue avec un ajout de 10 mL d'eau distillée toutes les 60 minutes pour remplacer la quantité de l'eau évaporée.

Après ces 3 heures de réaction, les particules sont récupérées et lavées à l'éthanol (à l'aide de centrifugations successives de 10 min à 8 000 rpm). Elles sont ensuite dialysées pendant 3 jours dans de l'eau distillée.

Exemple 7 : Comparaison des chaleurs latentes de fusion et de cristallisation entre les particules obtenues à l'exemple 3 et les capsules obtenues à l'exemple 5

Les capsules obtenues à l'exemple 5 diffèrent des particules obtenues à l'exemple 3 uniquement de par le fait qu'elles comprennent des nanofeuillets de nitrure de bore exfoliés.

Les chaleurs latentes de fusion et de cristallisation ont été mesurées par DSC selon le protocole décrit dans le paragraphe portant sur les méthodes.

Les mesures ont été prises au bout d'un et de deux cycles.

Exemple concerné	Exemple 3	Exemple 5
Chaleur de fusion 1 <sup>er</sup> cycle ( $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ )	29	52
Chaleur de cristallisation 1 <sup>er</sup> cycle ( $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ )	-19	-50
Chaleur de cristallisation 2 <sup>ème</sup> cycle ( $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ )	-18	-51

10

Ce tableau met en exergue le fait que la présence de nitrure de bore dans les particules augmente très nettement les chaleurs latentes (de 80 à 180 %), que ce soit celle de fusion ou celle de cristallisation. D'après ces résultats il apparaît très clairement que le nitrure de bore forme des ponts thermiques entre le MCP et le milieu dédié à contenir les particules.

15

20

25

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Influence of temperature on the deformation behaviors of melamine-formaldehyde microcapsules containing phase change material Jun-Feng Su, Xin-Yu Wang, Hua Dong, *Materials Letters*, 84 (2012), 158-161.
- [2] Production of Melamine-Formaldehyde PCM Microcapsules with Ammonia Scavenger used for Residual Formaldehyde Reduction, Boštjan Šumiga, Emil Knez, Margareta Vrtačnik, Vesna Ferik Savec, Marica Starešinič and Bojana Boh, *Acta Chim. Slov.*, 2011, 58, 14-25.
- [3] Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications, C.Y. Zhao, G.H. Zhang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011), 3813-3832.
- [4] *J. Langmuir*, 2004, 20, 8336-8342.
- [5] *J. of Colloid and Interface Science*, 1968, 26, 62-69.

## REVENDICATIONS

1. Capsule à structure cœur-coquille, conductrice thermiquement et dont le cœur, entouré d'une coquille étanche et mono- ou multi-couche(s), est chargé en au moins un matériau à changement de phase (MCP), caractérisée en ce que ladite capsule contient  
5 en outre au moins au niveau de sa coquille, des particules d'au moins un matériau conducteur annexe, lesdites particules dudit matériau conducteur annexe étant dotées d'une conductivité thermique supérieure à 100 W/m/K, ledit matériau conducteur annexe comprenant au moins des particules de nitrure de bore.

2. Capsule selon la revendication 1, caractérisée en ce que la conductivité  
10 thermique dudit matériau conducteur annexe est au moins 10 fois, de préférence 100 fois, en particulier 1 000 fois supérieure à la conductivité thermique dudit MCP.

3. Capsule selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que tout ou partie desdites particules de matériau conducteur annexe sont sous la forme de feuillets.

4. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisée en ce que ledit matériau conducteur annexe est constitué de particules de nitrure de bore.

5. Capsule selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre à titre de matériau conducteur annexe, un matériau choisi parmi le graphène, le graphite et leurs mélanges.

20 6. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdites particules de nitrure de bore sont des particules de nitrure de bore hexagonal, en particulier, des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

25 7. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le MCP présente une température de fusion allant de 120 à 300°C, en particulier de 150 à 270°C.

8. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de MCP au moins un composé aromatique.

30 9. Capsule selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit composé aromatique est choisi parmi du dianhydride pyromellitique, du dianhydride tétracarboxylique naphthalène, du dianhydride tétracarboxylique pérylène, de l'anthracène et leurs mélanges, et est en particulier de l'anthracène.

10. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une teneur allant de 10 à 85 %, de préférence de 50 à 80 %, en particulier de 70 à 80 % en poids de MCP par rapport au poids total de ladite capsule.

5 11. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la coquille est formée d'une couche unique ou non, comprenant au moins un matériau organique, en particulier un polymère thermodurcissable.

12. Capsule selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit polymère thermodurcissable est choisi parmi le polypropylène, une polyoléfine, un polyamide, une polyurée, une urée-formaldéhyde, de la mélanine-urée-formaldéhyde, un aminoplaste, un phénoplaste et leurs mélanges, et est en particulier de la mélanine-urée-formaldéhyde.

13. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la coquille est mono-couche.

15 14. Capsule selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la coquille est bi-couche, la couche au contact du cœur de ladite capsule comprenant au moins de la silice et la couche externe de ladite capsule comprenant au moins un polymère thermodurcissable.

20 15. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant lesdites particules de matériau conducteur annexe dans un rapport massique particules de matériau conducteur annexe / coquille mono-couche ou bi-couche allant de de 0,5 à 10 %, de préférence, de 0,5 à 5 %, en particulier de l'ordre de 1 %.

25 16. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite coquille présente une épaisseur inférieure ou égale à 50 nm, de préférence inférieure ou égale à 10 nm, en particulier ladite coquille présente une épaisseur allant de 5 à 10 nm.

17. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une taille allant de 30 nm à 1  $\mu$ m et de préférence de 50 à 300 nm.

30 18. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont le cœur est chargé en au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, de préférence de 150 à 270°C, caractérisée en ce que ladite capsule contient en outre au moins au niveau de sa coquille, des nanofeuillets de nitrure de bore hexagonal.

19. Procédé de préparation d'une capsule à coquille bi-couche selon la revendication 14 comprenant au moins les étapes consistant à :

- (i) mettre en contact au moins une solution de MCP avec au moins un précurseur de silice, notamment un alcoxysilane, de préférence choisi parmi le 3-aminopropyl-triéthoxysilane, le triméthoxyphénylsilane, l'orthosilicate de tétraéthyle, l'orthosilicate de tétraméthyle et leurs mélanges, et un milieu aqueux,
- (ii) exposer le mélange obtenu à l'étape (i) à des conditions propices à la polymérisation du précurseur de silice pour encapsuler ledit MCP,
- (iii) mettre en contact la capsule obtenue à l'étape (ii) avec au moins un précurseur de polymère thermodurcissable en présence d'au moins de particules de nitrure de bore à titre de matériau conducteur annexe, et
- (iv) exposer le mélange obtenu à l'étape (iii) à des conditions propices à la polymérisation du ou des précurseur(s) de polymère thermodurcissable.

20. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le mélange MCP-précurseur de silice de l'étape (i), comprend en outre des particules de nitrure de bore à titre de matériau conducteur.

21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que lesdites particules de nitrure de bore de l'étape (iii) et le cas échéant de l'étape (i) sont des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que lesdites particules d'un matériau conducteur sont mises en œuvre avec un polymère possédant une température critique inférieure de solubilité allant de 30 à 100°C, de préférence de 65 à 90°C, en particulier de l'ordre de 80°C.

23. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de chauffage simultanée ou postérieure à l'étape (iv) à une température supérieure à la température critique inférieure de solubilité dudit polymère.

24. Utilisation de capsules selon l'une quelconque des revendications précédentes dans un matériau caloporteur pour en moduler la capacité thermique.

25. Utilisation selon la revendication précédente caractérisée en ce que le matériau caloporteur est un fluide thermique.

26. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit fluide thermique est une huile aromatique, en particulier une huile aromatique dédiée au solaire thermique à concentration.

27. Fluide thermique comprenant des capsules selon les revendications 1 à 18.

5 28. Particule inorganique conductrice thermiquement, encapsulant des nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal.

29. Particule selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle est formée à partir de silice.

10 30. Particule selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que lesdits nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal sont dispersés dans ledit matériau inorganique formant ladite particule.

31. Particule selon la revendication 28 ou 29, présentant une architecture cœur-coquille, dans laquelle lesdits nanofeuillets exfoliés de nitrure de bore hexagonal sont présents au moins en périphérie de ladite particule.

15 32. Utilisation de particules selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 pour la fabrication d'une capsule selon les revendications 1 à 18.

33. Particule, à base d'au moins un matériau organique ou inorganique encapsulant au moins un MCP aromatique de température de fusion allant de 120 à 300°C, en particulier de 150 à 270°C et de chaleur latente de fusion supérieure à 100 J/g.

20 34. Particule selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle est formée à partir d'un matériau inorganique, en particulier de la silice.

25 35. Particule selon la revendication 33, caractérisée en ce qu'elle est formée à partir d'un matériau organique, en particulier d'au moins un polymère thermodurcissable choisi parmi le polypropylène, une polyoléfine, un polyamide, une polyurée, une urée-formaldéhyde, de la mélanine-urée-formaldéhyde, un aminoplaste, un phénoplaste et leurs mélanges, de préférence de la mélanine-urée-formaldéhyde.

30 36. Particule selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisée en ce que ledit MCP est choisi parmi du dianhydride pyromellitique, du dianhydride tétracarboxylique naphthalène, du dianhydride tétracarboxylique pérylène, de l'anthracène et leurs mélanges, et est en particulier de l'anthracène.

37. Particule selon l'une quelconque des revendications 33 à 36, présentant une architecture cœur-coquille, dans laquelle ledit MCP est concentré dans le cœur.

38. Utilisation de particules selon l'une quelconque des revendications 33 à 37 pour la fabrication d'une capsule selon les revendications 1 à 18.

39. Utilisation de particules selon l'une quelconque des revendications 33 à 37 dans un matériau caloporteur pour en moduler la capacité thermique.

5

10

15

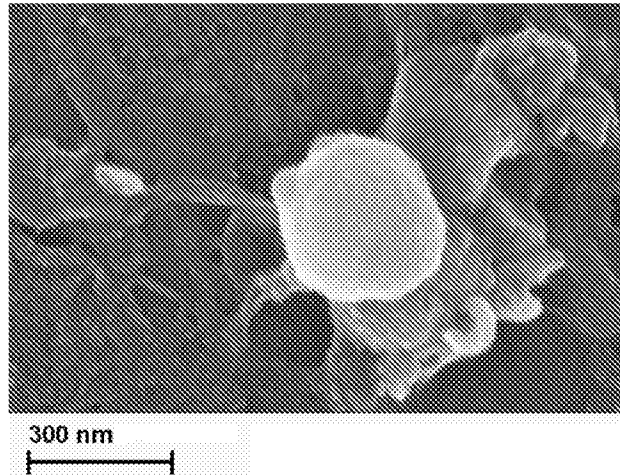
20

25

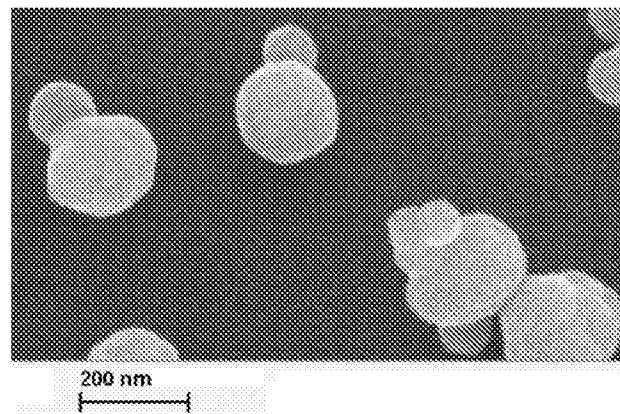
30

35

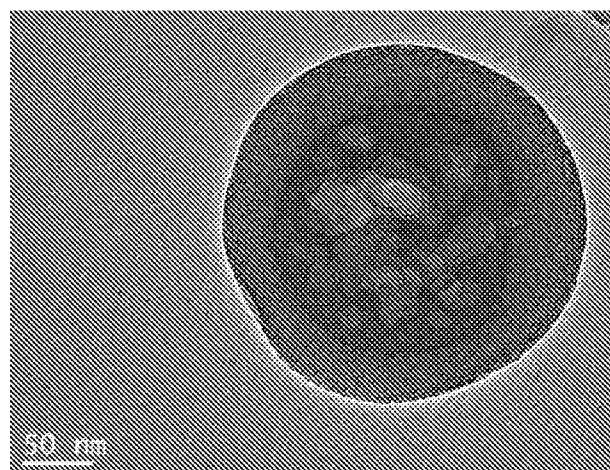
40



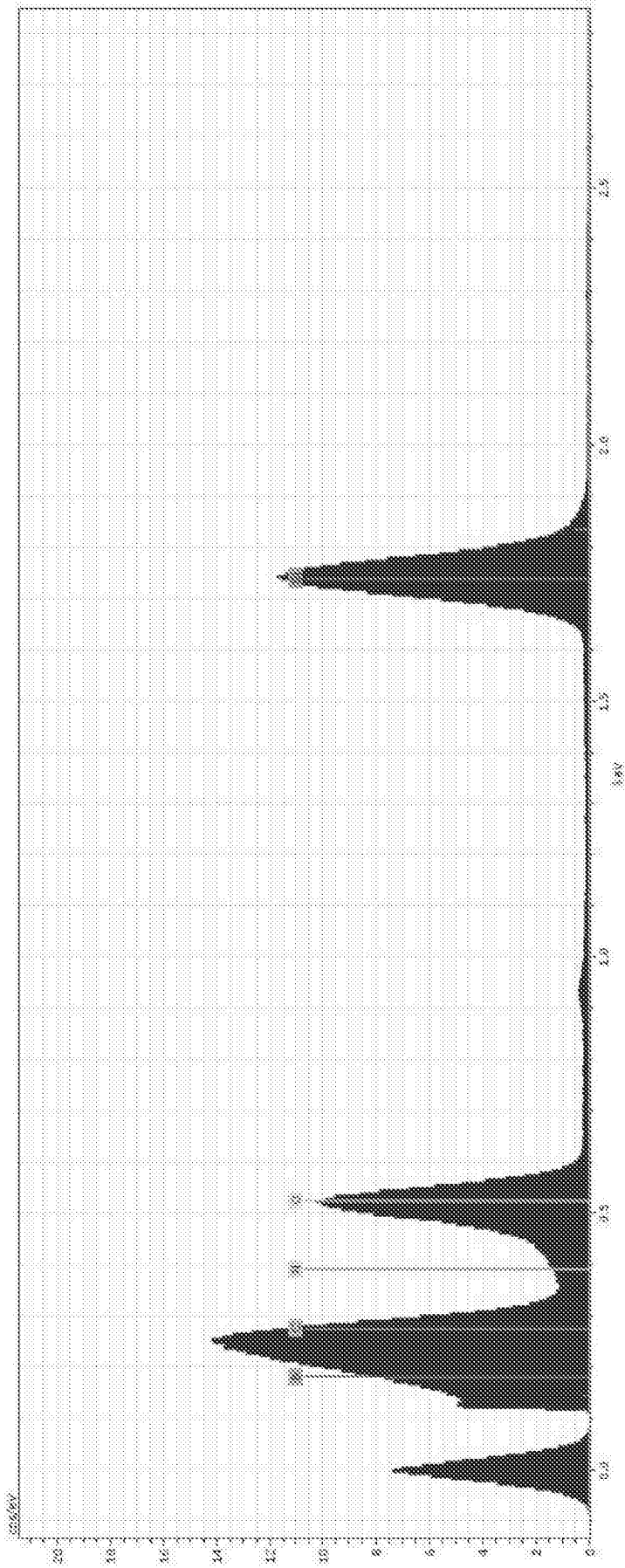
**Figure 1**



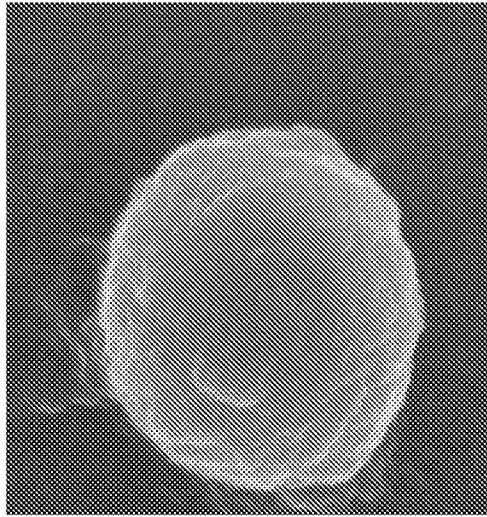
**Figure 2**



**Figure 3**

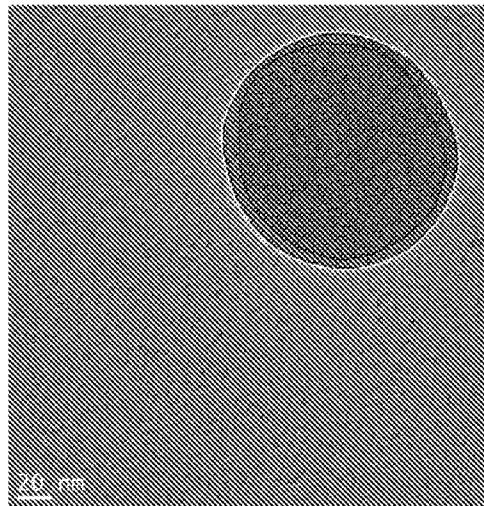


**Figure 4**



200 nm

**Figure 5**



20 nm

**Figure 6**

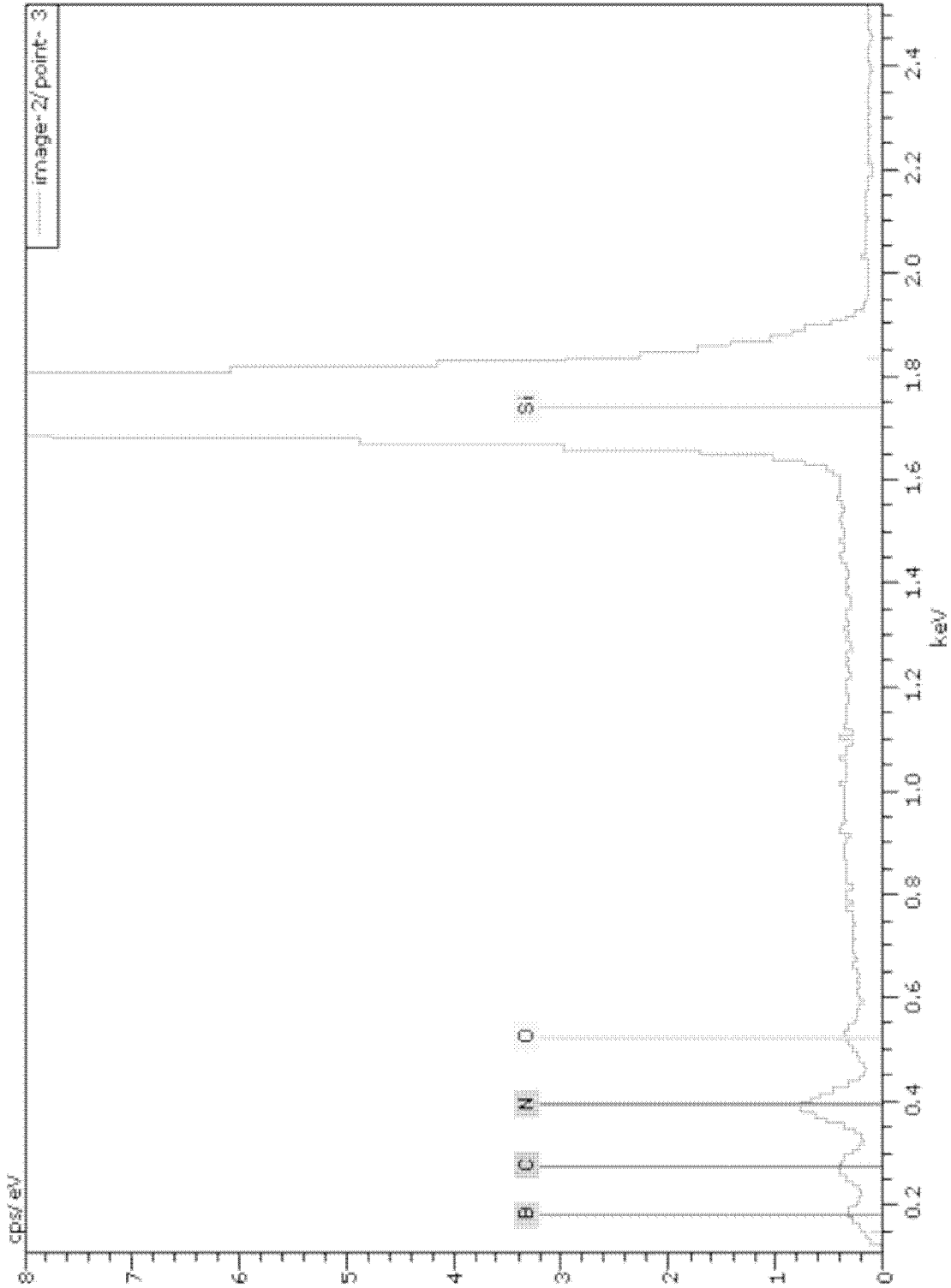
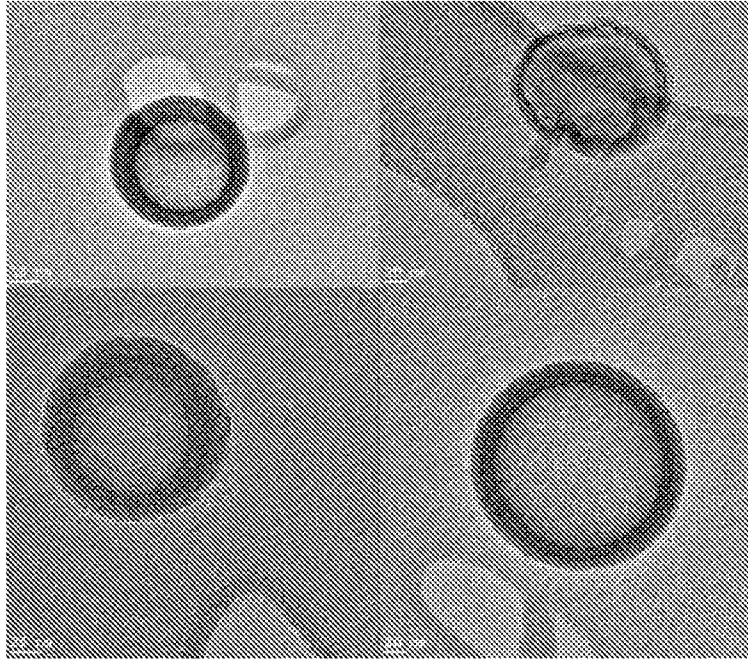


Figure 7



**Figure 8**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No <b>PCT/IB2014/061539</b>
--

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09K5/06 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/012907 A2 (UNIV SOUTH FLORIDA [US]; RAM MANOJ KUMAR [US]; JOTSHI CHAND K [US]; ST) 24 January 2013 (2013-01-24) page 1, lines 15-31 page 5, line 27 - page 7, line 33 page 8, line 25 - page 9, line 11; example 8; table 1  -----	1-27
A	FR 2 973 806 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 12 October 2012 (2012-10-12) page 1, lines 1-13 page 7, line 9 - page 9, line 6 page 16, lines 24-25; figure 6  -----  -/--	1-27
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>		
* 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	Date of mailing of the international search report	
6 August 2014	18/08/2014	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Martinez Marcos, V	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2014/061539
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ZONGRONG LIU ET AL: "Boron Nitride Particle Filled Paraffin Wax as a Phase-Change Thermal Interface Material", JOURNAL OF ELECTRONIC PACKAGING, vol. 128, no. 4, 1 January 2006 (2006-01-01), page 319, XP055100506, ISSN: 1043-7398, DOI: 10.1115/1.2351895 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-27

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/IB2014/061539**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 28-39  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

SEE ATTACHED SHEET PCT/ISA/210

3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

## 2 Claims 28-39

The present application comprises 39 claims, 9 of which are independent claims. The independent claims cannot be clearly distinguished from one another since they overlap. The claims are so numerous and their wording is such that the claims as a whole fail to meet the requirements of clarity and conciseness (PCT Article 6 and PCT Rule 6), since it is particularly difficult for a person skilled in the art to determine the scope of protection sought. The application fails to comply with the substantive requirements to such an extent that it was not possible to carry out a meaningful search in respect of the full range of the claimed subject matter (PCT Guidelines, chapters 9.19 and 9.25).

The search was limited to those features indicated by the applicant in the letter dated 4 August 2014, submitted in reply to the informal invitation to provide clarifications, i.e. claims 1-27.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or during any Chapter II procedure. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO, an additional search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines, C-IV, 7.2), provided that the problems which led to the declaration under PCT Article 17(2) have been resolved.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/IB2014/061539

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013012907 A2	24-01-2013	US 2014197355 A1 WO 2013012907 A2	17-07-2014 24-01-2013
FR 2973806 A1	12-10-2012	CN 103476479 A EP 2694187 A1 FR 2973806 A1 US 2014023853 A1 WO 2012136912 A1	25-12-2013 12-02-2014 12-10-2012 23-01-2014 11-10-2012

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/IB2014/061539
--

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C09K5/06 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2013/012907 A2 (UNIV SOUTH FLORIDA [US]; RAM MANOJ KUMAR [US]; JOTSHI CHAND K [US]; ST) 24 janvier 2013 (2013-01-24) page 1, ligne 15-31 page 5, ligne 27 - page 7, ligne 33 page 8, ligne 25 - page 9, ligne 11; exemple 8; tableau 1 -----	1-27		
A	FR 2 973 806 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 12 octobre 2012 (2012-10-12) page 1, ligne 1-13 page 7, ligne 9 - page 9, ligne 6 page 16, ligne 24-25; figure 6 ----- -/--	1-27		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>				
* Catégories spéciales de documents cités: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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                      "&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets                 </td> </tr> </table>			"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
"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		
6 août 2014		18/08/2014		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Martinez Marcos, V		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/IB2014/061539
--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>ZONGRONG LIU ET AL: "Boron Nitride Particle Filled Paraffin Wax as a Phase-Change Thermal Interface Material", JOURNAL OF ELECTRONIC PACKAGING, vol. 128, no. 4, 1 janvier 2006 (2006-01-01), page 319, XP055100506, ISSN: 1043-7398, DOI: 10.1115/1.2351895 le document en entier -----</p>	1-27

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**Demande internationale n°  
PCT/IB2014/061539**Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1.  Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
  
2.  Les revendications n<sup>os</sup> 28-39 parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :  
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210
  
3.  Les revendications n<sup>os</sup> parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1.  Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2.  Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
  
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>:
  
4.  Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>:

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

**SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210**

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 28-39

La présente demande comprend 39 revendications, dont 9 sont indépendantes. Les revendications indépendantes ne peuvent être clairement différenciées étant donné qu'elles se recouvrent entre elles. Le nombre de revendications est si élevé et leur formulation est telle que les revendications prises dans leur ensemble ne satisfont pas aux conditions de clarté et de concision prévues à l'art. 6 PCT et la règle 6 PCT, étant donné qu'il s'avère particulièrement difficile pour l'homme du métier de déterminer l'objet de la protection demandée. La demande n'est pas conforme aux dispositions de fond, au point qu'une recherche significative ne peut être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet revendiqué (Directives du PCT, chapitre 9.19 et 9.25).

La recherche a été limitée aux éléments indiqués par le demandeur dans sa lettre en date du 4 août 2014 produite en réponse à l'invitation à fournir des éclaircissements à titre officieux, c'est à dire aux revendications 1-27.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-IV, 7.2) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2014/061539

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013012907 A2	24-01-2013	US 2014197355 A1 WO 2013012907 A2	17-07-2014 24-01-2013
FR 2973806 A1	12-10-2012	CN 103476479 A EP 2694187 A1 FR 2973806 A1 US 2014023853 A1 WO 2012136912 A1	25-12-2013 12-02-2014 12-10-2012 23-01-2014 11-10-2012