

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 septembre 2022 (29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/200738 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 69/36 (2006.01) C08K 3/11 (2018.01)
C08G 69/08 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)

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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2022/050547

(22) Date de dépôt international :

24 mars 2022 (24.03.2022)

Publiée:

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

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2103065 26 mars 2021 (26.03.2021) FR

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

(72) Inventeurs : **PINEAU, Quentin** ; ARKEMA FRANCE - CERDATO, Route du Rilsan, 27470 SERQUIGNY (FR).
CASSIANO GASPARD, Stefania ; ARKEMA France - CERDATO, Route du Rilsan, 27470 SERQUIGNY (FR).

(74) Mandataire : **JEANPETIT, Christian** ; 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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),

(54) Title: POLYAMIDE COMPOSITION FOR MATERIAL

(54) Titre : COMPOSITION POLYAMIDE POUR MATERIAU

(57) **Abstract:** The present invention relates to a magnetic composite material characterized in that it comprises: 4 to 30% by weight of a copolymer, 70 to 96% by weight of magnetic powder, 0 to 5% by weight of at least one coupling agent, 0 to 5% by weight of at least one additive, the sum of the copolymer, the magnetic powder, the coupling agent and the additive being equal to 100% by weight, said copolymer consisting of: - at least one moiety (A) chosen from a polyamide moiety, - at least one monocarboxylic acid unit (B), - at least one diamine unit (C), - at least one triamine unit (D), - optionally at least one polyetheramide moiety (E), the sum of the constituents A, B, C, D and E being equal to 100% by weight relative to the total weight of the copolymer.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un matériau composite magnétique caractérisé en ce qu'il comprend : 4 à 30% en poids d'un copolymère, 70 à 96% en poids de poudre magnétique, 0 à 5% en poids d'au moins un agent de couplage, 0 à 5% en poids d'au moins un additif, la somme du copolymère, de la poudre magnétique, de l'agent de couplage et de l'additif étant égale à 100% en poids. ledit copolymère étant constitué de : - au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide, - au moins une unité acide monocarboxylique (B), - au moins une unité diamine (C), - au moins une unité triamine (D), - optionnellement au moins un motif (E) polyétheramide, la somme des constituants A, B, C, D et E étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.



WO 2022/200738 A1

DESCRIPTION

TITRE : COMPOSITION POLYAMIDE POUR MATERIAU

[Domaine technique]

La présente invention concerne des compositions pour matériaux composites magnétiques et les matériaux composites en tant que tels.

[Technique antérieure]

Les matériaux composites magnétiques sont de plus en plus utilisés notamment dans les véhicules automobiles en tant que capteurs, alternateurs de voitures, dynamos ou magnétos, dans l'électricité et l'électronique, en tant que haut-parleur ou microphone, ainsi que dans la téléphonie en tant que chargeur de téléphone.

Des compositions pour matériaux magnétiques sont déjà connues et font intervenir des mélanges de polyamide et de charges magnétiques sous forme de poudre, les charges magnétiques étant très fortement majoritaires.

La préparation d'une composition contenant une résine polyamide avec une grande quantité de poudre magnétique, nécessite donc le mélange d'une grande quantité de poudre magnétique avec une composition contenant la résine de polyamide fondue. Néanmoins une très forte viscosification est observée, ce qui peut rendre impossible la processabilité et par ailleurs le mélange polyamide poudre magnétique présente le désavantage d'être instable.

Cette évolutivité a été liée à aux fins de chaîne acide et / ou amine des polyamides et c'est pourquoi la stratégie a été de diminuer cette teneur par l'utilisation de limiteur de chaîne monofonctionnel tel que l'acide stéarique.

Cette stratégie a deux inconvénients : les polyamides doivent avoir des masses moléculaires limitées pour rester fluide et les matériaux avec charges magnétiques sont cassants.

La demande internationale WO2014050631 a tenté de résoudre ce problème avec l'utilisation de 2 types de limiteur de chaîne ce qui rend le mélange encore plus stable pour conduire à une composition comprenant une résine polyamide, dans laquelle la concentration de groupes amino terminaux et la concentration de groupes carboxyle terminaux de la résine polyamide sont comprises de 10 $\mu\text{eq/g}$ à 40 $\mu\text{eq/g}$.

Cette seconde stratégie permet d'augmenter un peu les masses moléculaires mais il est nécessaire d'améliorer la ductilité du mélange final.

Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles compositions pour matériaux magnétiques permettant de pallier ces différents problèmes et c'est donc l'objet de la présente invention qui concerne un matériau composite magnétique caractérisé en ce qu'il comprend :

4 à 30% en poids d'un copolymère,

70 à 96% en poids de poudre magnétique,

0 à 5% en poids d'au moins un agent de couplage,

0 à 5% en poids d'au moins un additif,

la somme du copolymère, de la poudre magnétique, de l'agent de couplage et de l'additif étant égale à 100% en poids,

5 ledit copolymère étant constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide,

- au moins une unité acide monocarboxylique (B),

- au moins une unité diamine (C),

- au moins une unité triamine (D),

10 - optionnellement au moins un motif (E) polyétheramide,

la somme des constituants A, B, C, D et E étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Les inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que le mélange d'un copolymère particulier,

comprenant notamment au moins une unité acide monocarboxylique (B), au moins une unité diamine

15 (C) et au moins une unité triamine (D), avec une poudre magnétique permettait l'obtention d'un

matériau magnétique qui présente l'avantage d'être non seulement stable lors du mélange, mais aussi de ne pas présenter une forte viscosification lors du mélange, ce qui permet une bonne processabilité.

Par ailleurs, les masses moléculaires des polyamides ne sont pas limitées et les matériaux avec charges magnétiques obtenus sont ductiles.

20 **S'agissant du copolymère**

Le copolymère est constitué d'au moins un motif (A), d'au moins une unité acide monocarboxylique (B), d'au moins une unité diamine (C), d'au moins une unité triamine (D), et optionnellement d'au moins un motif polyétheramide (E).

Avantageusement, le copolymère présente un taux de fins de chaîne acide inférieur à 10 $\mu\text{eq/g}$.

25 Avantageusement, le copolymère présente un taux de fins de chaîne amine inférieur à 80 $\mu\text{eq/g}$.

Plus avantageusement, le copolymère présente un taux de fins de chaîne acide inférieur à 10 $\mu\text{eq/g}$ et un taux de fins de chaîne amine inférieur à 80 $\mu\text{eq/g}$.

Les fins de chaîne acides et amine peuvent être dosées par potentiométrie ou par RMN.

Dosage des fins de chaîne acide par dosage de l'acidité totale:

30 L'acidité est mesurée selon la méthode suivante. 1g de polyamide est dissout dans 80 mL d'alcool benzylique à chaud. L'échantillon est ensuite refroidi. Puis, il est dosé par potentiométrie à l'aide d'un titrateur Metrohm (888 ou 716) avec une électrode combinée pH, par une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 0.02N. La courbe potentiel en fonction du volume donne un saut avec un volume équivalent à partir duquel, on calcule les fins de chaînes acides grâce à la formule suivante :

35 [Math 1]

$$\text{Fin de chaînes acide (meq/g)} = \frac{V_{\text{eq}} \times [\text{TBAOH}]}{m}$$

dans laquelle

V_{eq} désigne le volume équivalent obtenu grâce au dosage potentiométrique,

[TBAOH] désigne la concentration de la solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium, c'est-à-dire

5 0,02 N,

m désigne la masse de l'échantillon, c'est-à-dire 1g.

Cette méthode dose aussi bien les fins de chaîne acide que l' H_3PO_4 introduit dans la composition.

Connaissant la quantité d' H_3PO_4 introduite dans la composition, on en déduit la proportion de fins de chaîne acide.

10 Dosage des fins de chaîne amine

Les fins de chaîne amine sont dosées par potentiométrie.

Le motif A

Le motif A est un polyamide semi-cristallin ou amorphe.

Un polyamide semi-cristallin, au sens de l'invention, désigne un polyamide qui présente une

15 température de transition vitreuse en DSC selon la norme ISO 11357-2 :2013 ainsi qu'une température de fusion (T_f) en DSC selon la norme ISO 11357-3 :2013.

Un polyamide amorphe, au sens de l'invention, désigne un polyamide transparent amorphe

présentant seulement une température de transition vitreuse (pas de température de fusion (T_f)), ou

un polyamide très peu cristallin ayant une température de transition vitreuse et un point de fusion tel

20 que l'enthalpie de cristallisation lors de l'étape de refroidissement à une vitesse de 20K/min en analyse calorimétrique différentielle (« Differential Scanning Calorimetry » DSC en anglais) mesurée selon la norme ISO 11357-3 :2013 est inférieure à 30 J/g, notamment inférieure à 20 J/g, de préférence

inférieure à 15 J/g. Avantageusement, la température de transition vitreuse (T_g) mesurée par DSC à

une vitesse de chauffe de 20K/min selon la norme ISO 11357-1 :2009 et ISO 11357-2 :2013 pour ces

25 polyamides est supérieure à 75°C.

La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011

"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.

L'expression « polyamide » signifie un homopolyamide ou un copolyamide. Il est bien entendu qu'il

30 peut s'agir d'un mélange de polyamides aliphatiques.

Le nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote est supérieur à ou égal à 6.

Avantageusement, il est supérieur ou égal à 8.

Dans le cas d'un homopolyamide de type PAXY, le nombre d'atomes de carbone par atome d'azote est la moyenne du motif X et du motif Y.

Dans le cas d'un copolyamide, le nombre de carbones par azote se calcule selon le même principe. Le calcul est réalisé au prorata molaire des différents motifs amides.

- 5 Le motif polyamide est issu de la polycondensation d'au moins un lactame, ou d'au moins un acide aminocarboxylique, ou d'au moins une diamine avec au moins un acide dicarboxylique.

Dans un premier mode de réalisation :

- Dans une première variante de ce premier mode de réalisation, le polyamide semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un acide aminocarboxylique comprenant de 6 à 18 atomes
10 de carbone, préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone, plus préférentiellement de 10 à 12 atomes de carbone. Il peut ainsi être choisi parmi l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 7-aminoheptanoïque, l'acide 8-aminooctanoïque, l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, l'acide 13-aminotridécanoïque, l'acide 14-aminotetradécanoïque, l'acide 15-aminopentadécanoïque, l'acide 16-aminohexadécanoïque, l'acide 17-aminoheptadécanoïque, l'acide 18-aminooctadécanoïque.
15

Préférentiellement, il est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul acide aminocarboxylique.

- Dans une deuxième variante de ce premier mode de réalisation, le polyamide semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame comprenant de 6 à 18 atomes de carbone, préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone, plus préférentiellement de 10 à 12 atomes
20 de carbone.

Préférentiellement, il est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul lactame.

- Dans une troisième variante de ce premier mode de réalisation, le polyamide semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine comprenant de 4 à 36 atomes de carbones, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 12 atomes de carbone,
25 avantageusement de 10 à 12 atomes de carbone et d'au moins un acide dicarboxylique comprenant de 4 à 36 atomes de carbones, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 8 à 12 atomes de carbone .

La diamine utilisée pour l'obtention de ce motif répétitif XY peut être une diamine aliphatique ou alkylaromatique.

- 30 La diamine aliphatique présente une chaîne principale linéaire comprenant au moins 4 atomes de carbone.

- Cette chaîne principale linéaire peut, le cas échéant, comporter un ou plusieurs substituants méthyle et/ou éthyle ; dans cette dernière configuration, on parle de "diamine aliphatique ramifiée". Dans le cas où la chaîne principale ne comporte aucun substituant, la diamine aliphatique est dite "diamine
35 aliphatique linéaire".

Qu'elle comporte ou non des substituants méthyle et/ou éthyle sur la chaîne principale, la diamine aliphatique utilisée pour l'obtention de ce motif répétitif XY comprend de 4 à 36 atomes de carbones, avantageusement de 4 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 14 atomes de carbone.

- 5 Lorsque cette diamine est une diamine aliphatique linéaire, elle répond alors à la formule $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ et peut être choisie par exemple parmi la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, l'heptanediamine, l'octanediamine, la nonanediamine, la décanediamine, l'undécanediamine, la dodécanediamine, la tridécanediamine, la tétradécanediamine, l'hexadécanediamine, l'octadécanediamine et l'octadécènediamine. Les diamines aliphatiques linéaires qui viennent d'être citées peuvent
- 10 être toutes bio ressourcées au sens de la norme ASTM D6866.

Lorsque cette diamine est une diamine aliphatique ramifiée, elle peut notamment être la méthyl-2 pentanediamine, la 2-méthyl-1,8-octanediamine ou la triméthylène (2,2,4 ou 2,4,4) hexanediamine. La diamine alkylaromatique peut être choisie parmi la 1,3-xylylène diamine et la 1,4-xylylène diamine. Le diacide carboxylique peut être choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques, linéaires ou

15 ramifiés.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

- Lorsque l'acide dicarboxylique est aliphatique et linéaire, il peut être choisi parmi l'acide succinique (4), l'acide pentanedioïque (5), l'acide adipique (6), l'acide heptanedioïque (7), l'acide octanedioïque (8), l'acide azélaïque (9), l'acide sébacique (10), l'acide undécanedioïque (11), l'acide dodécanedioïque
- 20 (12), l'acide brassylique (13), l'acide tétradécanedioïque (14), l'acide hexadécanedioïque (16), l'acide octadécanedioïque (18), l'acide octadécènedioïque (18), l'acide eicosanedioïque (20), l'acide docosanedioïque (22).

- Lorsque le diacide carboxylique est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane,
- 25 dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl) ou di(méthylcyclo-hexyl)propane.

Lorsque le diacide carboxylique est aromatique, il peut être choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I) et un acide naphthalénique noté N).

Dans une quatrième variante de ce premier mode de réalisation, le polyamide aliphatique semi-cristallin est obtenu à partir d'un mélange de ces trois variantes.

- 30 Avantageusement, le motif polyamide est issu de la polycondensation d'au moins un lactame, ou d'au moins un acide aminocarboxylique, ou d'au moins une diamine aliphatique avec au moins un acide dicarboxylique aliphatique.

Avantageusement, ledit polyamide est un polyamide aliphatique semi-cristallin

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin est choisi parmi les PA410, PA510, PA512, PA514, PA610, PA612, PA1010, PA1012, PA1212, PA1014, PA11 et le PA12, en particulier les PA1010, PA1012, PA1212, PA11, PA12.

Avantageusement, le polyamide aliphatique semi-cristallin est choisi parmi le PA6, le PA66, le PA11 et le PA12 ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin est choisi parmi le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.

Avantageusement, un seul polyamide semi-cristallin est présent dans la composition.

Polyamide amorphe

10 Le polyamide amorphe est un polyamide de formule X_1Y_1 ou W/XY dans laquelle :

- W est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame et un motif obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique et d'au moins un diacide aliphatique,

15 - X_1 est au moins une diamine cycloaliphatique, et

- Y_1 est au moins un diacide carboxylique, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique, linéaires ou ramifiés, un diacide cycloaliphatique et un diacide aromatique, ladite diamine X_1 et ledit diacide Y_1 comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 14 atomes de carbone.

20 Avantageusement, le polyamide amorphe est un polyamide de formule W/XY . L'acide amino, le lactame, la diamine et le diacide carboxylique constitutifs du motif W sont tels que défini pour le polyamide aliphatique semi-cristallin ci-dessus défini.

Le polyamide amorphe peut être un homopolyamide ou un copolyamide.

25 Les proportions molaires en diamine X_1 et en diacide carboxylique Y_1 sont préférentiellement stœchiométriques.

La diamine cycloaliphatique X_1 peut être choisie par exemple parmi le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-méthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-propane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-butane, le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane ou 3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane couramment dénommé "BMACM" ou "MACM" (et noté B ci-après), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane couramment dénommé "PACM" (et noté P ci-après), l'isopropylidène-di(cyclohexylamine) couramment dénommé "PACP", l'isophorone-diamine (notée IPD ci-après) et le 2,6-bis(amino méthyl)norbornane couramment dénommé "BAMN".

Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

Le diacide carboxylique Y1 peut être choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides carboxyliques cycloaliphatiques et les diacides carboxyliques aromatiques.

Lorsque l'acide dicarboxylique Y1 est aliphatique et linéaire, il est tel que défini ci-dessus pour le diacide Y.

Lorsque le diacide carboxylique Y1 est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl) ou di(méthylcyclo-hexyl)propane.

Lorsque le diacide carboxylique Y1 est aromatique, il peut être choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I) et un acide naphtalénique.

Avantageusement, le diacide carboxylique Y1 est aromatique, et il peut être choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I).

Avantageusement, le polyamide amorphe est partiellement ou totalement bio ressourcé.

Avantageusement, le polyamide amorphe est choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT, 12/PI/PT, 11/BI, 12/BI, 11/PI et 12/PI, notamment 11/B10.

L'unité acide monocarboxylique B

L'acide monocarboxylique peut être un acide monocarboxylique aliphatique, un acide alicyclique, un acide gras monoinsaturé ou un acide monocarboxylique aromatique.

L'acide monocarboxylique aliphatique est un acide comprenant de 2 à 18 atomes de carbone.

Des exemples d'acide monocarboxylique aliphatiques sont l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide isobutyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique et l'acide pivalique.

L'acide monocarboxylique alicyclique est par exemple l'acide cyclohexanecarboxylique;

L'acide monocarboxylique aromatique est par exemple l'acide benzoïque, l'acide toluïque, l'acide α -/ β -naphtalènegarboxylique, l'acide méthylnaphtalène-garboxylique et l'acide phénylacétique et leurs dérivés.

L'acide gras monoinsaturé est par exemple l'acide palmitoléique, l'acide oléique et l'acide undécylénique.

Dans un mode de réalisation, l'acide monocarboxylique est un acide monocarboxylique aliphatique, en particulier choisi parmi l'acide isobutyrique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique et l'acide pivalique.

Dans un autre mode de réalisation, l'acide monocarboxylique est un acide gras monoinsaturé, en particulier l'acide undécylénique.

L'unité diamine C

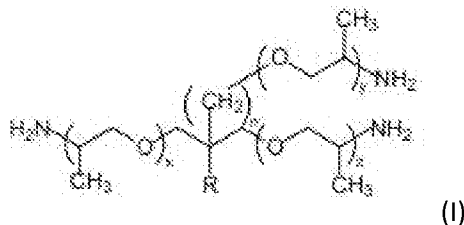
La diamine C peut être une diamine aliphatique tel que définie pour X ci-dessus, en particulier la nonamethylenediamine, la decamethylenediamine et la dodecamethylenediamine, une diamine cycloaliphatique peut être la cyclohexanediamine, la methylcyclohexanediamine ou une diamine cycloaliphatique telle que définie pour X1 ci-dessus, ou une diamine aromatique telle que définie pour X ci-dessus.

Dans un mode de réalisation, ladite diamine est une diamine aliphatique, en particulier l'héxaméthylène diamine.

L'unité triamine D

La triamine D peut être une triamine aliphatique telle que la diéthylène triamine (DETA), la Bis(Hexaméthylène)triamine ou une polyéthertriamine.

La polyéthertriamine est par exemple de formule (I) suivante :



Dans laquelle R = H ou C₂H₅

x + y + z est compris de 4 à 100 et n = 0 ou 1.

Ces produits sont notamment commercialisés sous le nom de Jeffamine®.

Avantageusement, la triamine est choisi parmi la diéthylène triamine (DETA), la Bis(Hexaméthylène)triamine ou une polyéthertriamine.

Avantageusement, la triamine aliphatique est la diéthylène triamine (DETA).

Le motif polyétheramide optionnel (E)

Le motif polyétheramide est issu de la polycondensation d'au moins une polyétherdiamine avec au moins un acide dicarboxylique aliphatique.

Dans un premier mode de réalisation, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B),
- au moins une unité diamine (C),
- au moins une unité triamine (D),

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans ce premier mode de réalisation :

Dans une première variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B),
- au moins une unité diamine (C),
- au moins une unité triamine (D),

5 la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une seconde variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B) qui est de l'acide undécylénique,
- 10 - au moins une unité diamine (C),
- au moins une unité triamine (D),

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une troisième variante, le copolymère est constitué de :

- 15 - au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B),
- au moins une unité diamine (C) qui est l'héxaméthylène diamine,
- au moins une unité triamine (D),

20 la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une quatrième variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B),
- au moins une unité diamine (C),

- 25 - au moins une unité triamine (D) qui est la diéthylène triamine,

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une cinquième variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
- 30 - au moins une unité acide monocarboxylique (B) qui est de l'acide undécylénique,
- au moins une unité diamine (C),
- au moins une unité triamine (D),

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

- 35 Dans une sixième variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B),
- au moins une unité diamine (C) qui est l'héxaméthylène diamine,
- au moins une unité triamine (D),

5 la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une septième variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B),

10 - au moins une unité diamine (C),

- au moins une unité triamine (D) qui est la diéthylène triamine,

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une huitième variante, le copolymère est constitué de :

- 15
- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
 - au moins une unité acide monocarboxylique (B) qui est de l'acide undécylénique,
 - au moins une unité diamine (C) qui est l'héxaméthylène diamine,
 - au moins une unité triamine (D),

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du

20 copolymère.

Dans une neuvième variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B) qui est de l'acide undécylénique,
- au moins une unité diamine (C),

25 - au moins une unité triamine (D) qui est la diéthylène triamine,

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans une dixième variante, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide aliphatique semi-cristallin,
- au moins une unité acide monocarboxylique (B) qui est de l'acide undécylénique,
- au moins une unité diamine (C) qui est l'héxaméthylène diamine,
- au moins une unité triamine (D) qui est la diéthylène triamine,

30

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Avantageusement, dans ces dix variantes, la proportion molaire de motif A est égale à deux fois la proportion molaire de la somme de l'unité B et de l'unité C.

Avantageusement dans ces dix variantes, le polyamide semi-cristallin est le PA11.

Avantageusement, dans ces dix variantes, la proportion molaire de motif A est égale à deux fois la

5 proportion molaire de la somme de l'unité B et de l'unité C et le polyamide semi-cristallin est le PA11.

Dans un second mode de réalisation, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide semi-cristallin,

- au moins une unité acide monocarboxylique (B),

- au moins une unité diamine (C),

10 - au moins une unité triamine (D),

- au moins un motif (E) polyétheramide,

la somme des constituants A, B, C, D et E étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans ce second mode de réalisation, les dix variantes définies ci-dessus sont également possibles.

15 Dans ces premier et second modes de réalisation, il existe aussi les dix mêmes variantes pour chaque, excepté que le polyamide est un polyamide semi-aromatique semi-cristallin.

Avantageusement, dans ces dernières variantes, la proportion molaire de motif A est égale à deux fois la proportion molaire de la somme de l'unité B et de l'unité C.

Avantageusement, le polyamide semi-aromatique semi-cristallin est choisi parmi le PA6I/6T, le

20 PA11/10T, le PA BACT/6T et le PA11/BACT/6T, le PA BACT/10T, le PA11/BACT/10T et le PA MXD10.

Dans un troisième mode de réalisation, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide amorphe,

- au moins une unité acide monocarboxylique (B),

- au moins une unité diamine (C),

25 - au moins une unité triamine (D),

la somme des constituants A, B, C et D étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Dans un quatrième mode de réalisation, le copolymère est constitué de :

- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide amorphe,

30 - au moins une unité acide monocarboxylique (B),

- au moins une unité diamine (C),

- au moins une unité triamine (D),

- au moins un motif (E) polyétheramide,

la somme des constituants A, B, C, D et E étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du
35 copolymère.

Dans ces troisième et quatrième mode de réalisation, les dix variantes définies pour les premier et deuxième modes de réalisation existent aussi excepté que le polyamide est un polyamide amorphe. Avantageusement, dans les variantes de ces troisième et quatrième modes de réalisation, la proportion molaire de motif A est égale à deux fois la proportion molaire de la somme de l'unité B et de l'unité C.

Avantageusement, le polyamide amorphe est choisi parmi le B10, P10, B12, P12, B14, P14, le 11/B10 et les copolyamides tels que 6/66/12.

Avantageusement, le polyamide amorphe est choisi parmi le B10, P10, B12, P12, B14, P14 et le 11/B10.

- 10 P désigne la bis(4-aminocyclohexyl)-méthane, également dénommée PACM ou P dans la description.
B désigne la bis(4-amino-3-méthylcyclohexyl)méthane, également dénommée MACM ou BMACM ou B dans la description.

10 désigne l'acide décanedioïque, 12 désigne l'acide dodécanedioïque, 14 désigne l'acide tétradécanedioïque.

- 15 11 désigne l'acide aminoundécanedioïque.

Avantageusement,

S'agissant du matériau composite magnétique

Le matériau composite magnétique comprend :

4 à 30% en poids d'un copolymère tel que défini ci-dessus,

- 20 70 à 96% en poids de poudre magnétique,

0 à 5% en poids d'au moins un agent de couplage,

0 à 5% en poids d'au moins un additif,

la somme du copolymère, de la poudre magnétique, de l'agent de couplage et de l'additif étant égale à 100% en poids.

- 25 Dans un mode de réalisation, le matériau composite magnétique est constitué de :

4 à 30% en poids d'un copolymère tel que défini ci-dessus,

70 à 96% en poids de poudre magnétique,

0 à 5% en poids d'au moins un agent de couplage,

0 à 5% en poids d'au moins un additif,

- 30 la somme du copolymère, de la poudre magnétique, de l'agent de couplage et de l'additif étant égale à 100% en poids.

La poudre magnétique

La poudre magnétique du matériau composite magnétique ci-dessus défini est choisie parmi les alliages fer-nickel-aluminium, les ferrites, les alliages Samarium-cobalt, les alliages néodyme-Fer-Bore, les manganèse-aluminium-carbone et les alliages samarium-fer-azote.

35

Avantageusement, la poudre magnétique du matériau composite magnétique ci-dessus défini est choisie parmi les alliages fer-nickel-aluminium, les ferrites, les alliages Samarium-cobalt, les alliages néodyme-Fer-Bore et les manganèse-aluminium-carbone.

L'agent de couplage

- 5 La poudre de métal magnétique peut être traitée au préalable avec un agent de couplage pour améliorer l'adhérence de la poudre avec la résine polyamide.

Des exemples d'agent de couplage sont des composés de silane, des composés de titanate, des composés d'aluminium, des composés de chrome, des composés de méthacrylate et des composés organiques de phosphore tels que des esters de phosphite.

- 10 Dans un mode de réalisation, l'agent de couplage est présent de 0,1 à 5% en poids.

Les additifs

Les additifs peuvent être tout additif bien connu de l'homme du métier et en particulier un catalyseur, notamment H_3PO_4 et H_3PO_2 , un antioxydant, en particulier de type phénolique ou de type phosphorique ou un stabilisant à la lumière de type amine encombré (HALS), un anti UV et un agent

- 15 anti mousse.

Dans un mode de réalisation, le talc, le graphite et l'oxyde de magnésium sont exclus du matériau composite magnétique.

Dans un autre mode de réalisation, le Sm-Fe-N est exclu des poudres magnétiques et donc du matériau composite magnétique.

- 20 Dans encore un autre mode de réalisation, un polymère dendritique silane-polyamide-amine est exclu du matériau composite magnétique.

Dans un dernier autre mode de réalisation, un lubrifiant est exclu des additifs et par conséquent du matériau composite magnétique.

Les quatre modes de réalisation ci-dessus définis peuvent aussi se combiner deux à deux ou bien trois modes de réalisation sur les quatre peuvent être combinés ou encore les quatre modes de réalisation ci-dessus définis sont tous les quatre combinés.

- 25 modes de réalisation sur les quatre peuvent être combinés ou encore les quatre modes de réalisation ci-dessus définis sont tous les quatre combinés.

Dans un mode de réalisation, l'agent de couplage est présent de 0,1 à 5% en poids.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau composite magnétique tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'un copolymère tel que défini ci-dessus sous forme de granulés, avec une poudre magnétique, en particulier telle que définie ci-dessus, et optionnellement au moins un agent de couplage et au moins un additif.

- 30 mélange d'un copolymère tel que défini ci-dessus sous forme de granulés, avec une poudre magnétique, en particulier telle que définie ci-dessus, et optionnellement au moins un agent de couplage et au moins un additif.

Dans un mode de réalisation, ledit procédé de préparation d'un matériau composite magnétique comprend une étape d'extrusion et de granulation du mélange de poudre magnétique avec ledit copolymère sous forme de granulés et optionnellement l'agent de couplage et/ou l'additif.

- 35 copolymère sous forme de granulés et optionnellement l'agent de couplage et/ou l'additif.

EXEMPLES**Exemple 1 : Préparation des copolymères de l'invention et de copolymères comparatifs**

Exemple selon l'invention I1

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 5000 g d'acide 11-aminoundécanoïque, 11.5 g de diéthylènetriamine (DETA), 66g d'hexaméthylènediamine (HMDA), 209g d'acide undécylénique, 5g d'Irganox® 1098, 6g d'acide orthophosphorique 85%, 0.2 g de siliconol 1000, et 150g d'eau. Le réacteur est chauffé jusqu'à 250°C matière sous pression autogène et sous agitation. Les conditions sont maintenues pendant 1 heure, puis le réacteur est détendu jusqu'à pression atmosphérique et la température abaissée à 240°C. Une phase de balayage sous azote est opérée pendant 30 min avant de passer sous vide de 50 mbar pendant 90 min, avant de vider le réacteur.

Exemple selon l'invention I2

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 2000g de caprolactame, 11.5 g de diéthylènetriamine (DETA), 508.96g d'hexaméthylènediamine (HMDA), 557.04 g d'acide adipique, 2000g de lauryllactame, 209g d'acide undécylénique, 5g d'Irganox® 1098, 6g d'acide orthophosphorique 85%, 0.2 g de siliconol 1000, et 200g d'eau. Le réacteur est chauffé jusqu'à 260°C matière sous pression autogène et sous agitation. Les conditions sont maintenues pendant 4 heures, puis le réacteur est détendu jusqu'à pression atmosphérique et la température abaissée à 240°C. Une phase de balayage sous azote est opérée pendant 30 min avant de passer sous vide de 50 mbar pendant 90 min, avant de vider le réacteur.

Contre Exemple C1

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 5000 g d'acide 11-aminoundécanoïque, 70g d'acide laurique, 0.2 g de siliconol 1000, et 150g d'eau. Le réacteur est chauffé jusqu'à 250°C matière sous pression autogène et sous agitation. Les conditions sont maintenues pendant 1 heure, puis le réacteur est détendu jusqu'à pression atmosphérique et la température abaissée à 240°C. Une phase de balayage sous azote est opérée pendant 30 min avant de passer sous vide de 50 mbar pendant 90 min, avant de vider le réacteur.

Contre Exemple C2

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 1000 g d'acide 11-aminoundécanoïque, 1894 g de décaméthylènediamine, 2160g d'acide sébacique, 90g d'acide stéarique, 0.2 g de siliconol 1000, et 150g d'eau. Le réacteur est chauffé jusqu'à 250°C matière sous pression autogène et sous agitation. Les conditions sont maintenues pendant 1 heure, puis le réacteur est détendu jusqu'à pression atmosphérique et la température abaissée à 240°C. Une phase de balayage sous azote est opérée pendant 30 min avant de passer sous vide de 50 mbar pendant 90 min, avant de vider le réacteur.

Contre Exemple C3

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 1100g de caprolactame, 398.7

d'hexaméthylènediamine (HMDA), 581.3 g d'acide adipique, 3000g de lauryllactame, 5g d'Irganox®

1098, 0.2 g de siliconol 1000, et 200g d'eau. Le réacteur est chauffé jusqu'à 260°C matière sous

pression autogène et sous agitation. Les conditions sont maintenues pendant 4 heures, puis le

- 5 réacteur est détendu jusqu'à pression atmosphérique et la température abaissée à 240°C. Une phase de balayage sous azote est opérée pendant 30 min avant de passer sous vide de 50 mbar pendant 90 min, avant de vider le réacteur.

Contre Exemple C4

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 1100g de caprolactame, 710.1

- 10 d'hexaméthylènediamine (HMDA), 779.9 g d'acide adipique, 2500g de lauryllactame, 5g d'Irganox® 1098, 0.2 g de siliconol 1000, et 200g d'eau. Le réacteur est chauffé jusqu'à 260°C matière sous

pression autogène et sous agitation. Les conditions sont maintenues pendant 4 heures, puis le

réacteur est détendu jusqu'à pression atmosphérique et la température abaissée à 240°C. Une phase de balayage sous azote est opérée pendant 30 min avant de passer sous vide de 50 mbar pendant 90

- 15 min, avant de vider le réacteur.

Exemple 2 : analyse de l'acidité et la basicité des copolymères de l'exemple 1

La basicité et l'acidité sont déterminées telles que décrites dans le texte et indiquées dans le tableau 1.

[Tableau 1]

Exemples et contre exemples	COOH (µeq/g)	Amines (µeq/g)
Copolymère I1 Acide 11-aminoundécanoïque + acide undécylénique + HMDA + DETA	<10	52
Copolymère I2 Caprolactame + acide undécylénique + Acide adipique + lauryllactame + HMDA + DETA	<10	60
C1 Acide 11-aminoundécanoïque + acide laurique	83	20
Copolymère C2 Acide 11-aminoundécanoïque + acide stéarique + acide sébacique + dècaméthylènediamine	48	69
Copolymère C3 Caprolactame + Acide adipique + lauryllactame + HMDA	170	39
Copolymère C4 Caprolactame + Acide adipique + lauryllactame + HMDA	19	347

- 20 **Exemple 3 : analyse rhéologique des matériaux composites magnétique obtenus par mélange des copolymères comparatifs et de l'invention avec une poudre de ferrite NdFeB (5/95 poids/poids)**

Les polymères des exemples I1, I2 et C1 à C4 sont broyés dans l'azote liquide et mélangés avec les charges magnétiques.

Après séchage 90°C sous vide pendant 12h, les échantillons sont placés dans un rhéomètre (MCR301) pour mesurer la viscosité à l'état fondu. Un balayage temporel de 30 min est réalisé à 1Hz, 210°C sous azote, entre 2 plans parallèles de 25 mm de diamètre.

La viscosité initiale correspond à la mesure après le démarrage du rhéomètre : $t_0 + 10s$ pour enregistrement de la mesure.

La viscosité après 30 minutes correspond à la mesure après 30 minutes de balayage dans le rhéomètre. Le tableau 2 montre que les copolymères de l'invention présentent une stabilité de la viscosité contrairement aux exemples comparatifs.

[Tableau 2]

Matériau magnétique	Viscosité initiale (Pa.s)	Viscosité après 30 min (Pa.s)
Copolymère I1/ NdFeB	1300	3850
Copolymère I2/ NdFeB	1370	3920
Copolymère C1/ NdFeB	6398	13390
Copolymère C2/ NdFeB	5620	12350
Copolymère C3/ NdFeB	3970	21800
Copolymère C4/ NdFeB	2710	10000

REVENDICATIONS

- 1) Matériau composite magnétique caractérisé en ce qu'il comprend :
- 4 à 30% en poids d'un copolymère,
- 5 70 à 96% en poids de poudre magnétique,
- 0 à 5% en poids d'au moins un agent de couplage,
- 0 à 5% en poids d'au moins un additif,
- la somme du copolymère, de la poudre magnétique, de l'agent de couplage et de l'additif étant égale à 100% en poids.
- 10 ledit copolymère étant constitué de :
- au moins un motif (A) choisi parmi un motif polyamide présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote supérieur à ou égal à 6,
 - au moins une unité acide monocarboxylique (B),
 - au moins une unité diamine (C),

15 - au moins une unité triamine (D),

 - optionnellement au moins un motif (E) polyétheramide,
- la somme des constituants A, B, C, D et E étant égale à 100% en poids par rapport au poids total du copolymère.
- 20 2) Matériau composite magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyamide présente un taux de fins de chaîne acide inférieur à 10 $\mu\text{eq/g}$.
- 3) Matériau composite magnétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le copolyamide présente un taux de fins de chaîne amine inférieur à 80 $\mu\text{eq/g}$.
- 25 4) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le motif polyamide est issu de la polycondensation d'au moins un lactame, ou d'au moins un acide aminocarboxylique, ou d'au moins une diamine avec au moins un acide dicarboxylique.
- 30 5) Matériau composite magnétique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le motif polyamide est issu de la polycondensation d'au moins un lactame, ou d'au moins un acide aminocarboxylique, ou d'au moins une diamine aliphatique avec au moins un acide dicarboxylique aliphatique.

6) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyamide est un polyamide aliphatique semi-cristallin, en particulier choisi parmi PA410, PA510, PA512, PA514, PA610, PA612, PA1010, PA1012, PA1212, PA1014, PA6, PA66, PA11 et le PA12, en particulier les PA1010, PA1012, PA1212, PA11, PA12.

5

7) Matériau composite magnétique selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin est choisi parmi le PA6, le PA66, le PA11 et le PA12 ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci.

10

8) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le polyamide est choisi parmi le PA11 et le PA12, notamment le PA11.

15

9) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyamide est un polyamide amorphe, en particulier choisi parmi 11/B10, 12/B10, 11/P10, 12/P10, 11/BI/BT, 12/BI/BT, 11/PI/BT, 12/PI/BT, 11/PI/PT, 12/PI/PT, 11/BI, 12/BI, 11/PI et 12/PI, notamment 11/B10.

20

10) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le motif polyétheramide est issu de la polycondensation d'au moins une polyétherdiamine avec au moins un acide dicarboxylique aliphatique.

25

11) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit monoacide est choisi parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques tels que l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide pivalique, l'acide isobutyrique.

30

12) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit monoacide est choisi parmi les acides gras monoinsaturés.

13) Matériau composite magnétique selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'acide gras monoinsaturé est l'acide undécylénique.

35

14) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ladite diamine est une diamine aliphatique, en particulier l'héxaméthylène diamine.

- 15) Matériau composite magnétique selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ladite triamine est choisi parmi la diéthylène triamine (DETA), la Bis(Hexamethylene)triamine ou une polyéthertriamine.
- 5 16) Matériau composite magnétique selon la revendication 1 à 15, caractérisé en ce que la poudre magnétique est choisie parmi les alliages fer-nickel-aluminium, les ferrites, les alliages Samarium-cobalt, les alliages néodyme-Fer-Bore, les manganèse-aluminium-carbone et les alliages samarium-fer-azote.
- 10 17) Procédé de préparation d'un matériau composite magnétique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'un copolymère tel que défini dans l'une des revendications 1 à 16 sous forme de granulés, avec une poudre magnétique, en particulier telle que définie dans la revendication 16, et optionnellement au moins un agent de couplage et au moins un additif.
- 15 18) Procédé de préparation d'un matériau composite magnétique selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'extrusion et de granulation du mélange de poudre magnétique avec ledit copolymère sous forme de granulés et optionnellement l'agent de couplage et/ou l'additif.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/050547**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08G 69/36**(2006.01)i; **C08G 69/08**(2006.01)i; **C08K 3/11**(2018.01)i; **C08L 77/02**(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)

C08G; C08K; C08L

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.
A	JP 2006344768 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 21 December 2006 (2006-12-21) paragraph [0096]; claim 1; example 15; table 3 paragraph [0103]	1-18

☐ 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

14 June 2022

Date of mailing of the international search report

23 June 2022

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

Ojea Jimenez, Isaac

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/050547

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006344768 A	21 December 2006	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/050547

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G69/36 C08G69/08 C08K3/11 C08L77/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08K C08L		
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
A	JP 2006 344768 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 21 décembre 2006 (2006-12-21) alinéa [0096]; revendication 1; exemple 15; tableau 3 alinéa [0103] -----	1-18
☐ 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 14 juin 2022		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/06/2022
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 Ojea Jimenez, Isaac

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2022/050547

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)