

(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
22 novembre 2012 (22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/156610 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09K 21/14 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/050924

(22) Date de dépôt international :

26 avril 2012 (26.04.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1154210 16 mai 2011 (16.05.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ARKE-
MA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-
92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JOUSSET,
Dominique [FR/FR]; 3, Parc Maubuisson, F-27470 Ser-
quigny (FR). DUFAURE, Nicolas [FR/FR]; 587 Rue des
Hêtres, F-27300 Bernay (FR). VAN HEMELRYCK, Bru-
no [FR/FR]; 9, rue des Cerisiers, F-69630 Chaponost (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France
(DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Co-
lombes 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

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

(54) Title : USE OF A SUPRAMOLECULAR POLYMER FOR THE MANUFACTURE OF A FIRE-RESISTANT MATERIAL

(54) Titre : UTILISATION DE POLYMERE SUPRAMOLECULAIRE POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU RESIS-
TANT AU FEU

(57) Abstract : Fire-retardant compositions, also known under the term flame retardants, have the objective of postponing the start of combustion of materials and of preventing the development and propagation thereof. The present invention proposes a supramole-
cular polymer capable of advantageously replacing conventional fire-retardant compositions, especially those based on halogens,
phosphorous or borates. The materials manufactured from the supramolecular polymer of the invention have an excellent fire resis-
tance, namely a high flame propagation resistance, a good thermal stability and a great ability not to generate flames, when they
come into contact with incandescent or flame-propagating bodies. The supramolecular polymer of the invention also enables the coa-
ting, covering or encapsulation of an existing object, in order to render it fire resistant. More particularly, one subject of the inven-
tion is the use, for the manufacture of a fire-resistant material, of at least one supramolecular polymer capable of being obtained by
the reaction, over at least one at least trifunctional compound (A), of: - at least one compound (B) bearing, on the one hand, at least
one reactive group capable of reacting with the functions of (A) and, on the other hand, at least one associative group; and - at least
one at least bifunctional compound (C) the functions of which are capable of reacting with the functions of the compound (A) in or-
der to form ester, thioester or amide bridges.

(57) Abrégé : Les compositions ignifugeantes, également connues sous le terme de retardateur de flammes, ont pour but de différer
le départ de l'inflammation des matériaux et d'en éviter le développement et la propagation. La présente invention propose un poly-
mère supramoléculaire capable de remplacer avantageusement les compositions ignifugeantes classiques, notamment celles à base
d'halogènes, de phosphore ou de borates. Les matériaux fabriqués à partir du polymère supramoléculaire de l'invention présentent
une excellente tenue au feu, à savoir une grande résistance à la propagation des flammes, une bonne stabilité thermique et une capaci-
té élevée à ne pas générer de flammes, lorsqu'ils entrent en contact avec des corps incandescents ou propageant des flammes. Le po-
lymère supramoléculaire de l'invention permet également le revêtement, l'enrobage, ou l'encapsulation d'un objet existant, afin de le
rendre résistant au feu. Plus particulièrement, l'invention a pour objet l'utilisation,

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/156610 A1

pour la fabrication d'un matériau résistant au feu, d'au moins un polymère supramoléculaire susceptible d'être obtenu par la réaction, sur au moins un composé au moins trifonctionnel (A), de : - au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif; et - au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les fonctions du composé (A) pour former des ponts ester, thioester, amide.

Utilisation de polymère supramoléculaire pour la fabrication d'un matériau résistant au feu.

La présente invention concerne l'utilisation de polymères supramoléculaires
5 pour la fabrication d'un matériau résistant au feu.

Les compositions ignifugeantes, également connues sous le terme de retardateur de flammes, ont pour but de différer le départ de l'inflammation des matériaux, exposés à une source thermique ou directement exposés à une flamme, et d'en éviter le développement et la propagation. Les compositions ignifugeantes
10 halogénées, comprenant du brome et ses dérivés sont connues. Leur mécanisme d'action repose notamment sur le ralentissement des réactions radicalaires au sein des flammes provoqué par le brome en phase gazeuse. Leur inconvénient est que lorsqu'elles sont exposées au feu, ces compositions dégagent des vapeurs d'halogènes, telles que notamment des vapeurs de brome. Or l'inhalation de tels
15 produits halogénés, hautement réactifs est toxique. Leur utilisation doit en conséquence être évitée tant pour des raisons de santé que pour la protection de l'environnement. D'autres compositions ignifugeantes connues sont à base de phosphore, et plus particulièrement à base de phosphate organique (tel que les mélanines phosphates) ou inorganiques (tels que l'ammonium polyphosphate). Ces
20 compositions présentent l'avantage d'être beaucoup moins agressives car dépourvues de composés halogénés et ne présentent pas d'effets indésirables sur la santé et sur l'environnement. Cependant, pour une bonne efficacité, elles requièrent l'ajout de chlorure d'ammonium, qui présente l'inconvénient d'être corrosif. D'autres compositions ignifugeantes comprennent des borates. Ces derniers agissent
25 généralement en synergie avec d'autres retardateurs de flammes, et en particulier avec les retardateurs de flammes bromés. En conséquence, l'emploi de borates ne permet pas de s'affranchir des effets indésirables engendrés par les halogènes.

Il existe donc un besoin permanent pour de nouveaux matériaux résistants
au feu, ne présentant pas les inconvénients cités ci-dessus.

30 Les polymères dits supramoléculaires sont des matériaux comportant des composés associés par des liaisons non covalentes, telles que des liaisons hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes. Un avantage de ces matériaux est que ces liaisons physiques sont réversibles, notamment sous l'influence de la température ou par l'action d'un solvant sélectif.

Certains d'entre eux possèdent en outre des propriétés d'élastomères. Contrairement aux élastomères classiques, ces matériaux ont l'avantage de pouvoir se fluidifier au-dessus d'une certaine température, ce qui facilite leur mise en œuvre, notamment le bon remplissage des moules, ainsi que leur recyclage.

5 Certains de ces polymères supramoléculaires sont, par ailleurs, constitués de molécules liées en réseaux exclusivement par des liaisons physiques réversibles. Malgré les forces de liaison physiques relativement modestes des molécules d'un tel réseau supra moléculaire, ces matériaux sont, comme les élastomères classiques ou conventionnels, capables de présenter une stabilité dimensionnelle sur des temps
10 très longs et de recouvrer leur forme initiale après de grandes déformations. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer, par exemple, des joints d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des pneumatiques, des câbles, des gaines, des semelles de chaussures, des emballages, des patchs (cosmétiques ou dermo-pharmaceutiques), des pansements, des colliers de serrage élastiques, des tubes à
15 vide, ou encore des tubes et flexibles de transport de fluides.

Des matériaux supramoléculaires ont déjà été décrits par la Demanderesse. Plus particulièrement, la Demanderesse a déjà décrit des matériaux supramoléculaires ayant le comportement d'élastomères.

Un matériau supramoléculaire élastomère auto-cicatrisant est, par ailleurs,
20 divulgué dans le document WO 2006/087475. Il comprend des molécules renfermant au moins trois groupes fonctionnels associatifs, tels que des groupes imidazolidone, susceptibles de former plusieurs liaisons physiques et qui peuvent être obtenus en faisant réagir de l'urée sur le produit de la réaction d'une polyamine avec des triacides. Les matériaux obtenus suivant les enseignements des documents
25 WO 03/059964 et WO 2006/087475 renferment des triacides reliés de façon covalente, via des fonctions amide, à des jonctions intermédiaires et/ou à des terminaisons, constituées du produit de la réaction de la polyamine avec l'urée et qui contiennent donc de nombreux groupes associatifs, c'est-à-dire renfermant des fonctions N-H et C=O susceptibles de s'associer les unes aux autres par des liaisons
30 hydrogène. Précisément, la publication de P. CORDIER, L. LEIBLER, F. TOURNILHAC et C. SOULIE-ZIAKOVIC dans , *Nature*, 451, 977 (2008) mentionne qu'un polymère synthétisé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2006/087475 comporte des terminaisons amidoéthyl-imidazolidone et des jonctions di(amidoéthyl)urée et diamidotétraéthyl triurée. On comprend qu'en raison du

procédé de synthèse de ces matériaux, les natures chimiques des jonctions et terminaisons précitées sont interdépendantes, en ce sens qu'il n'est pas possible de faire varier la nature de la terminaison amidoéthyl-imidazolidone sans affecter celle des deux jonctions.

5 Le document intitulé « Versatile One-Pot Synthesis of Supramolecular Plastics, and Self-Healing Rubbers » par Damien MONTARNAL, François TOURNILHAC, Manuel HIDALGO, Jean-Luc COUTURIER, et Ludwik LEIBLER paru dans « Journal of the American Chemical Society », 131 (23) : 7966 ; le 17 juin 2009 décrit un procédé alternatif pour l'obtention de polymères supramoléculaires, y
10 compris ceux ayant des propriétés élastomériques du type de ceux de la publication par P. CORDIER *et al.* Cette méthode permet, entre autre, de briser l'interdépendance des natures chimiques entre les jonctions et les terminaisons du réseau supramoléculaire. Il devient ainsi possible de contrôler la nature chimique des terminaisons de manière indépendante de celle des jonctions.

15 Ces polymères auto-cicatrisants ont d'énormes avantages comme ceux d'être facilement processables, d'être issus majoritairement de matières premières renouvelables, d'être auto-réparables.

La demanderesse a maintenant trouvé que les polymères supramoléculaires présentent en outre une excellente tenue au feu.

20 La présente invention a donc pour objet l'utilisation, pour la fabrication d'un matériau résistant au feu, d'au moins un polymère supramoléculaire susceptible d'être obtenu par la réaction d'au moins un composé au moins trifonctionnel (A) porteur de premières et secondes fonctions avec :

25 - au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les premières fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif ; et

- au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les secondes fonctions du composé (A) pour former des ponts ester, thioester, amide.

30 Les inventeurs ont montré que les compositions objet de l'invention, comprenant un polymère supramoléculaire présentent une excellente tenue au feu. En particulier, les compositions objets de l'invention permettent d'améliorer notablement la capacité des polymères supramoléculaires à résister à une flamme (exemples 4 et 5).

A titre de préambule, on notera que l'expression "compris entre" doit être interprétée, dans la présente description, comme incluant les bornes citées.

Par « matériau résistant au feu », on entend au sens de la présente invention un matériau présentant une grande résistance à la propagation des flammes, une bonne stabilité thermique, et une capacité élevée à ne pas générer de flammes, lorsqu'il entre en contact avec des corps incandescents ou propageant des flammes. De préférence, ledit matériau est classé V2, de manière tout à fait préférée V1 ou V0 selon la norme IEC 60695-11-10, édition 1.1, 08-2003 méthode B (« Flammes d'essais, méthodes d'essais horizontale et verticale à la flamme de 50W ») décrite dans l'exemple 4.

Par « fabrication d'un matériau » on entend au sens de la présente invention non seulement la fabrication d'un objet qui s'avère, en lui-même résistant au feu mais également le revêtement, l'enrobage, ou l'encapsulation d'un objet existant, afin de le rendre résistant au feu.

15

Les polymères supramoléculaires

Les réactifs utilisés pour la fabrication des polymères supramoléculaires mis en œuvre dans la présente invention seront maintenant décrits plus en détail.

Comme indiqué ci-dessus, le polymère supramoléculaire est susceptible d'être obtenu par la réaction d'au moins un composé au moins trifonctionnel (A) porteur de premières et secondes fonctions avec :

- au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les premières fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif ; et

- au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les secondes fonctions du composé (A) pour former des ponts ester ou thioester, ou amide.

Par "groupes associatifs", on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, avantageusement par 1 à 6 liaisons hydrogène. Des exemples de groupes associatifs utilisables sont les groupes imidazolidinyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle. On préfère que le nombre moyen des groupes associatifs terminaux par molécule du polymère supramoléculaire soit d'au moins 3. Il est avantageusement d'au plus 6.

Ceux-ci sont reliés de façon covalente à la molécule. Par "de façon covalente", on entend que les groupes associatifs sont reliés aux fonctions terminales de la molécule soit via une liaison directe soit, de préférence, via une chaîne, notamment alkylène.

5 Par "groupes réactifs" ou "fonctions", on entend des fonctions chimiques susceptibles de réagir avec d'autres fonctions chimiques pour former des liaisons covalentes, conduisant notamment à la formation de ponts ester, thioester, amide, urée ou uréthane et en particulier de ponts ester et amide. Un composé "bifonctionnel" désigne un composé portant deux fonctions réactives identiques ou
10 différentes. Un composé "au moins trifonctionnel" désigne un composé portant au moins trois fonctions réactives identiques ou différentes.

Par "fragment", on entend au sens de l'invention un motif d'une molécule situé entre deux ou trois ponts tels que définis ci-dessus. Un fragment "bifonctionnel" est susceptible d'être obtenu à partir d'un composé bifonctionnel et
15 un fragment "trifonctionnel" est susceptible d'être obtenu à partir d'un composé trifonctionnel. Les molécules du polymère supramoléculaire comprennent des fragments au moins bifonctionnels, avantageusement bifonctionnels, et des fragments au moins trifonctionnels, avantageusement trifonctionnels.

De préférence, le composé (A), représente au plus 50% en masse par rapport à la masse totale du polymère supramoléculaire.
20

Le composé (A) mis en oeuvre dans la première étape du procédé de synthèse du polymère supramoléculaire peut en particulier porter au moins trois fonctions identiques ou différentes choisies parmi les fonctions acide, ester ou chlorure d'acyle. Il comprend avantageusement de 5 à 100, de préférence de
25 12 à 100 et plus préférentiellement de 24 à 90 atomes de carbone.

Le composé (A) peut, lorsqu'il est amené à réagir avec le composé (B) et ou le composé (C) se trouver en mélange avec des composés mono- et bifonctionnels, tels que des mono- et diacides, en particulier des mono- et dimères d'acides gras.

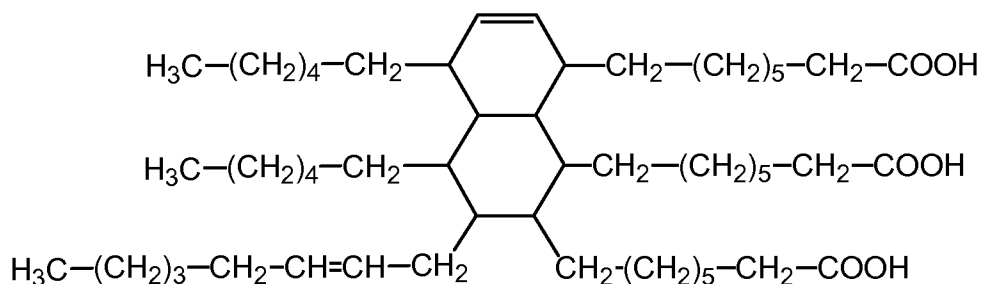
On préfère utiliser selon l'invention à titre de composé (A) les mélanges de
30 dimères (oligomères de 2 monomères identiques ou différents) et trimères d'acides gras d'origine végétale. Le composé (A) peut ainsi être un trimère de l'un au moins des acides suivants, l'acide undécylénique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide ricinoléique, l'acide eicosénoïque et l'acide docosénoïque, que l'on trouve

habituellement dans les huiles de pin (Tall oil fatty acids), colza, maïs, tournesol, soja, pépins de raisin, lin, jojoba, ainsi que l'acide eicosapentaénoïque et l'acide docosahexaénoïque que l'on trouve dans les huiles de poissons.

Le composé (A) peut être un mélange de trimère d'acide gras et de diacides choisis parmi un acide alkyldicarboxylique linéaire tel que l'acide glutarique, l'acide
5 adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide thapsique, l'acide octadécanedioïque ou ramifié comme l'acide 3,3-diméthyl glutarique.

On peut citer comme exemples de trimères d'acides gras, les composés de
10 formules suivantes qui illustrent les trimères cycliques issus d'acides gras à 18 atomes de carbone, sachant que les composés disponibles dans le commerce sont des mélanges d'isomères stériques et d'isomères de position de ces structures, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés.

15



Trimère d'acide en C18

On peut ainsi utiliser un mélange d'oligomères d'acides gras contenant des
20 dimères, trimères et monomères d'acides gras en C₁₈ linéaires ou cycliques, ledit mélange étant majoritaire en dimères et trimères et contenant un faible pourcentage (habituellement, moins de 5%) de monomères. De manière préférée, ledit mélange comprend :

- 25
- 0 à 40% en poids, de préférence 0,1 à 5% en poids de monomères d'acides gras identiques ou différents,
 - 0,1 à 99% en poids, de préférence 18 à 85% en poids de dimères d'acides gras identiques ou différents, et
 - 0,1 à 90% en poids, de préférence 5 à 85% en poids, de trimères d'acides gras identiques ou différents.
- 30

De manière encore plus préférée, ledit mélange de molécules dérivées d'acides gras a une masse moléculaire moyenne supérieure à 400 g/mol.

On peut citer, comme exemples de mélanges dimères/trimères d'acides gras (% en poids) :

- 5 • le Pripol® 1017 de Croda, mélange de 75-80% de dimères et 18-22% de trimères avec de l'ordre de 1-3 % d'acides gras monomères,
- le Pripol® 1048 de Croda, mélange de 50/50% de dimères/trimères,
- le Pripol® 1013 de Croda, mélange de 95-98% de dimères et de 2-4% de trimères avec 0,2 % maximum d'acides gras monomères,
- 10 • le Pripol® 1006 de Croda, mélange de 92-98% de dimères et d'un maximum de 4% de trimères avec 0,4 % maximum d'acides gras monomères,
- le Pripol® 1040 de Croda, mélange de dimères et de trimères d'acide gras avec au moins 75% de trimères et moins de 1% d'acides gras monomères,
- 15 • l'Unidyme® 60 d'Arizona Chemicals, mélange de 33% de dimères et de 67% de trimères avec moins de 1% d'acides gras monomères,
- l'Unidyme® 40 d'Arizona Chemicals, mélange de 65% de dimères et de 35% de trimères avec moins de 1% d'acides gras monomères,
- 20 • l'Unidyme® 14 d'Arizona Chemicals, mélange de 94% de dimères et de moins de 5% de trimères et autres oligomères supérieurs avec de l'ordre de 1% d'acides gras monomères,
- l'Empol® 1008 de Cognis, mélange de 92% de dimères et de 3% d'oligomères supérieurs, essentiellement des trimères, avec de l'ordre de
- 25 5% d'acides gras monomères,
- l'Empol® 1018 de Cognis, mélange de 81 % de dimères et de 14% d'oligomères supérieurs, dont essentiellement des trimères, avec de l'ordre de 5 % d'acides gras monomères,
- le Radiacid® 0980 d'Oleon, mélange de dimères et trimères avec au
- 30 moins 70% de trimères.
- le Radiacid® 0950 de Oleon, mélange de 79 – 85% de dimères et de 13 – 19% de trimères d'acide gras avec de l'ordre de 1 – 3 % d'acides gras monomères.

Les produits Pripol®, Unidyme®, Empol®, et Radiacid® comprennent des monomères d'acides gras en C₁₈ et des oligomères d'acides gras correspondant à des multiples de C₁₈.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le mélange de diacide et triacide carboxylique peut être partiellement ou totalement remplacé par un dérivé de diacide(s) et triacide(s), ce dérivé étant choisi parmi un sel d'acide, un ester d'acide et un chlorure d'acide.

A titre d'exemple d'ester, on peut citer un ester méthylique, éthylique, ou isopropylique d'un acide gras tel que défini ci-dessus.

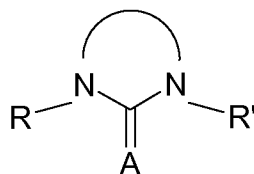
10 Un ester d'acide gras préféré est un ester méthylique d'acide gras, et en particulier un ester méthylique de dimère d'acide gras ou d'un mélange d'oligomères d'acide gras tels que défini ci-dessus.

A titre d'exemple de chlorure d'acide gras, on peut citer le chlorure de sébacoyle.

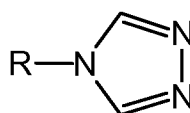
15 De son côté, le composé (B) porte au moins un groupe réactif qui peut notamment être choisi parmi les groupes amine primaire ou secondaire ou alcool. En variante, le composé (B) peut porter au moins deux tels groupes identiques ou différents. On préfère selon l'invention que le composé (B) porte au moins une fonction amine primaire.

20 Dans le cas notamment où le groupe réactif du composé (B) est susceptible de réagir à la fois avec les premières et secondes fonctions du composé (A), on préfère que, dans la première étape du procédé, le rapport du nombre des groupes réactifs du composé (B) à la somme des fonctions du composé (A) aille de 0,05 à 0,8 et de préférence de 0,15 à 0,7.

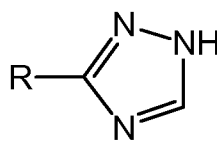
25 Le composé (B) peut ainsi répondre à l'une quelconque des formules (B1) à (B5) :



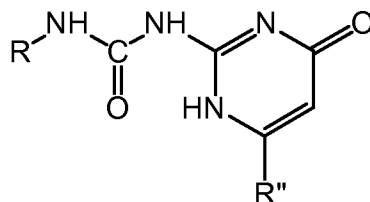
(B1)



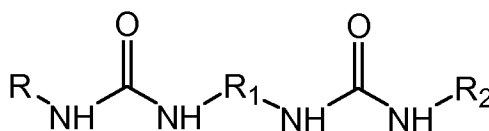
(B2)



(B3)



(B4)



(B5)

où :

R désigne un motif contenant au moins une fonction réactive,

R' désigne un atome d'hydrogène,

R'', R1 et R2 désignent un groupe quelconque,

A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

Des exemples préférés de composés (B) sont la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone (UTEPA), la N-(6-aminohexyl)-N'-(6-méthyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urée (UPy), le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole. L'UDETA est préférée pour une utilisation dans la présente invention.

Certains de ces composés peuvent être obtenus par réaction de l'urée avec une polyamine. Par exemple, l'UDETA, l'UTETA et l'UTEPA peuvent respectivement être préparées en faisant réagir de l'urée sur la diéthylène triamine (DETA), la triéthylène tétramine (TETA) et la tétraéthylène pentamine (TEPA).

La réaction du composé (B) avec le composé (A) peut par exemple être effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 130 et 170°C, pendant une durée allant de 1 à 15 h, par exemple de 3 à 9 h, avantageusement sous agitation et sous atmosphère inerte.

Ce composé est alors mis à réagir, avec un composé au moins bifonctionnel (C), de telle manière que les fonctions de (C) réagissent avec les secondes fonctions, c'est-à-dire les fonctions réactives restantes, du composé (A). On évitera dans cette étape de se placer dans des conditions catalytiques susceptibles de conduire à une homopolymérisation du composé (C).

Le composé (C) porte au moins deux fonctions, identiques ou différentes, choisies notamment parmi les fonctions époxy, alcool et amine.

Le composé (C) peut être un diépoxyde. Il peut ainsi être choisi parmi : les bisphenol A diglycidyl éther, bisphenol F diglycidyl éther, le tétrabromo bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther, propylène glycol diglycidyl éther, butylène glycol diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, 1,4-butanediol diglycidyl éther, 1,6-hexanediol diglycidyl éther, cyclohexanediméthanol diglycidyl éther, polyéthylène glycol diglycidyl éther, polypropylène glycol diglycidyl éther, polytétraméthylène glycol diglycidyl éther, résorcinol diglycidyl éther, néopentylglycol diglycidyl éther, bisphenol A polyéthylène glycol diglycidyl éther, bisphénol A polypropylèneglycol diglycidyl éther, diglycidyl ester d'acide téréphtalique, les acides gras polyinsaturés époxydés, et limonène époxydé; et leurs mélanges.

En variante, le composé (C) peut être un polyépoxyde renfermant au moins trois fonctions époxyde, choisi par exemple parmi : le triglycidyl éther d'huile de ricin, le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane triglycidyl éther, le trisphénol triglycidyl éther, le glycérol tridlycidyl éther, le glycérol propoxylate triglycidyl éther, le glycérol éthoxylate triglycidyl éther, le triméthylol propane triglycidyl éther, le sorbitol polyglycidyl éther, le polyglycérol polyglycidyl éther, le pentaérythritolpolyglycidyl éther, le poly(glycidyl acrylate), le polyglycidyl méthacrylate, les acides gras polyinsaturés époxydés, les huiles végétales époxydées, les huiles de poisson époxydées et le limonène époxydé.

En variante encore, le composé (C) peut être un diol. Dans ce cas, le composé (C) peut être choisi parmi : l'éthylène glycol, le propylène glycol, le tétraméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol, l'octanediol, le nonanediol, le décanediol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol, les polyesters à extrémités hydroxy, polybutadiènes à extrémités hydroxy, polydiméthylsiloxanes à extrémités hydroxy, polyisobutylènes à

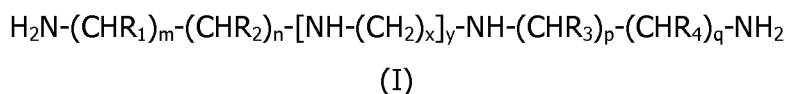
extrémités hydroxy, les copolymères polybutadiène-co-acrylonitrile à extrémités hydroxy, les dimères diols issus d'acides gras et leurs mélanges.

Selon une autre possibilité, le composé (C) peut être un polyol renfermant au moins trois fonctions alcool. Des exemples de tels composés sont notamment :

5 les sucres tels que le sorbitol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, ainsi que le glycérol et ses dérivés éthoxylés et propoxylés, l'huile de ricin (castor oil) et les dimères diols issus d'acides gras tels le Pripol® 2033 de Croda.

Selon une autre possibilité, le composé (C) peut être une polyamine. La polyamine peut être tout composé portant au moins deux fonctions amine, de préférence amine primaire, et de préférence un composé de formule (I) :

10



15

dans laquelle :

R1, R2, R3 et R4 désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C6 tel qu'un groupe méthyle,

m, n, p et q désignent indépendamment un nombre entier allant de 1 à 3,

20

x désigne un nombre entier allant de 1 à 6,

y désigne un nombre entier allant de 0 à 2.

Dans la formule (I) ci-dessus, au moins l'une, et de préférence toutes, les conditions ci-dessous sont satisfaites :

25

- R1, R2, R3 et R4 désignent un atome d'hydrogène,
- m + n est égal à 2, 3 ou 6, de préférence à 2,
- p + q est égal à 2, 3 ou 6, de préférence à 2,
- x désigne un nombre entier allant de 2 à 4,
- y est égal à 0 ou 1, de préférence à 0.

30

Des exemples préférés de polyamines de formule (I) sont la DETA (diéthylène triamine), la TETA (triéthylène tétramine), la TEPA (tétraéthylène pentamine) et la dihexylène triamine.

En variante, la polyamine peut être une alkylène diamine linéaire contenant 3 à 40 atomes de carbone telle que la cadavérine, la putrescine, l'hexaméthylène

diamine ou le 1,12-diaminododécane ou une alkylène diamine cyclique telle que l'isophorone diamine, ou la dimère diamine nommée Priamine de Croda.

La réaction de la polyamine (composé (C)) avec le mélange de diacide/triacide carboxylique ou leurs dérivés sel, ester ou chlorure d'acide utilisé
5 (composé (A)), peut, par exemple, être effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 140 et 180°C, pendant une durée allant de 1 à 24 h, par exemple de 6 à 8 h, avantageusement sous agitation et sous atmosphère inerte.

Dans un mode de réalisation préféré, le composé (A) est un mélange de
10 polyacides carboxylique ou son dérivé sel, ester ou chlorure d'acide mis à réagir, avec au moins un composé (C) qui est une polyamine, dans un rapport molaire des fonctions amine aux fonctions acide de l'acide dicarboxylique compris entre 0,95 et 0,0,2 et de préférence entre 0,85 et 0,3.

Le polymère supramoléculaire mis en œuvre dans la présente invention est
15 issu de la réaction du composé (A), avec le composé (B) et avec le composé (C). Ces réactions peuvent être effectuées simultanément ou successivement. Dans le cas où ces réactions sont conduites successivement, la réaction du composé (A) avec le composé (B) sera réalisée de préférence en premier mais l'ordre inverse est également possible. Elles peuvent en outre être effectuées soit dans des réacteurs
20 distincts, soit dans le même réacteur, sans qu'il ne soit nécessaire de prévoir une étape de lavage ou de purification après la première de ces réactions.

On préfère que le polymère supramoléculaire renferme également des liaisons hydrophobes intermoléculaires, avantageusement dues à des interactions entre des groupes alkyle portés par chacune des molécules trifonctionnelles décrites
25 précédemment. Par "alkyle", on entend au sens de l'invention des groupes latéraux (C_nH_{2n+1}) et non pas des chaînes alkylène (C_nH_{2n}), par exemple. De façon particulièrement préférée, chacune de ces molécules comporte des chaînes alkyle en C6-C24, avantageusement en plus grand nombre que lesdits groupes associatifs terminaux. Ils peuvent notamment être apportés par les composés (A), en
30 particulier lorsqu'il s'agit de trimères d'acides gras.

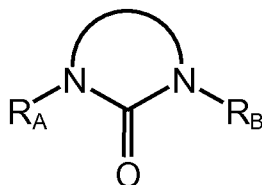
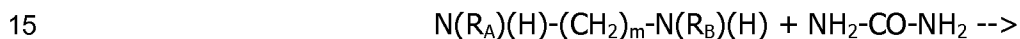
Dans un mode de réalisation particulier, le polymère supramoléculaire défini ci-dessus est amené à réagir avec de l'urée.

Ainsi, de préférence, le produit résultant de la réaction d'au moins un composé (A) avec au moins un composé (B) et au moins un composé (C) est mis à

réagir avec de l'urée pour constituer des jonctions di(amidoéthyl)urée, diamidotétraéthyl triurée et/ou urée.

La réaction peut par exemple être conduite à une température de 110 à 180°C, de préférence de 120 à 160°C en réalisant une rampe de température, pendant une durée allant de 30 minutes à 24 h, de préférence pendant une durée de 1 à 6 heures, sous atmosphère inerte et, avantageusement, sous agitation. Là encore, cette réaction peut être effectuée dans un réacteur séparé de celui ou ceux utilisés dans la ou les étapes précédentes, ou dans le même réacteur. On comprend donc que toutes les étapes du procédé d'obtention du polymère supramoléculaire peuvent être mises en œuvre dans le même réacteur, par addition successive des réactifs, ce qui rend le procédé particulièrement simple et économique.

L'urée a pour fonction, dans cette étape, de créer des groupes associatifs supplémentaires, par exemple selon les schémas réactionnels suivants :



Les composés (A), (B) et (C) décrits précédemment peuvent être introduits, à l'état fondu, à l'état solide pulvérulent ou non pulvérulent, ou par voie liquide, par exemple en solution ou dispersion aqueuse. On préfère toutefois qu'ils soient introduits à l'état solide pulvérulent ou à l'état fondu pour éviter le recours à des solvants nécessitant d'être ultérieurement éliminés.

Lorsque le procédé d'obtention du polymère supramoléculaire comporte une dernière étape de réaction avec l'urée, donc, en plus des réactions de (A) avec (B) et (C), il est préféré que le composé (C) soit une polyamine comme décrit ci-dessus, et il est particulièrement préféré que le composé (C) soit la diéthylène triamine ou DETA.

Les proportions de (A), (B) et (C) utilisées dans le procédé de synthèse du polymère supramoléculaire, ainsi que leur nature, et le choix d'effectuer ou non une étape supplémentaire de réaction avec l'urée, déterminent les caractéristiques
5 mécaniques dudit polymère . Ainsi, il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques allant de celles d'un élastomère à celles d'un plastomère. Ces paramètres déterminent également les propriétés de solubilité dudit polymère. Ainsi, il est possible que le polymère supramoléculaire soit complètement ou partiellement soluble dans des solvants polaires comme les alcools.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le nombre moyen de groupes associatifs par molécule est d'au moins 1,2, de préférence d'au moins 2 voire d'au moins 2,2.

Les polymères supramoléculaires mis en œuvre dans l'invention, présentent avantageusement des propriétés élastomériques , comme celle de l'élasticité
15 caoutchoutique ou hyperélasticité, c'est-à-dire, la propriété de pouvoir être soumis à une déformation uniaxiale à sa température d'utilisation, par exemple à température ambiante, d'au moins 20%, par exemple pendant 15 minutes, et de recouvrer, une fois cette contrainte relâchée, l'essentiel de sa dimension initiale, par exemple, avec une déformation rémanente inférieure à 5% de sa dimension initiale.

20 Ces polymères supramoléculaires peuvent, par ailleurs être capables d'auto-cicatrisation après une coupure et présenter, après remise en contact des bords de la découpe, des propriétés encore élastomériques leur permettant de subir, par exemple, une déformation en traction d'au moins 20%, voire d'au moins 100% avant rupture et de recouvrer l'essentiel de leurs dimensions initiales une fois la
25 contrainte relâchée, avec, par exemple, une déformation rémanente inférieure à 10% de leur dimension initiale.

Les polymères supramoléculaires définis ci-dessus sont des matériaux sous forme de solides mous, qu'il est nécessaire d'extraire du réacteur ayant servi à leur
30 synthèse. Selon une variante préférée, le produit peut être extrait du réacteur à l'état liquide et « fini » par un traitement thermique en étuve, four, bandes chauffantes ou tout autre équipement adapté, jusqu'à sa transformation en un solide mou. Le polymère supramoléculaire peut être découpé ou broyé, notamment à froid, par exemple dans un broyeur à marteaux, à billes, à boules, à

meules ou à couteaux puis lavé, par exemple à l'eau, et éventuellement mis en forme, notamment par pressage à chaud, calandrage, thermoformage ou toute autre méthode.

De manière préférée, le polymère supramoléculaire, éventuellement lavé à l'eau, est découpé grossièrement en bandes ou en morceaux.

Les élastomères

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau fabriqué à partir de polymère supramoléculaire comprend, en outre au moins un élastomère.

Parmi les élastomères, nous pouvons citer comme exemples non exclusifs, le caoutchouc naturel, le polybutadiène, le poly isoprène de synthèse, le poly chloroprène et leurs versions hydrogénées, le polyisobutylène, les copolymères à blocs du polybutadiène et de l'isoprène avec le styrène, ainsi que leurs versions hydrogénées comme le poly styrène-b-butadiène (SB), le poly styrène-b-butadiène-b-styrène (SBS), le poly styrène-b-isoprène-b-styrène (SIS), les poly styrène-b-(isoprène-stat-butadiène)-b-styrène ou poly styrène-b-isoprène-b-butadiène-b-styrène (SIBS), le SBS hydrogéné (SEBS), le poly styrène-b-butadiène-b-méthyl méthacrylate (SBM), ainsi que sa version hydrogénée (SEBM), le poly méthylméthacrylate-b-acrylate de butyle-b-méthyl méthacrylate (MAM), le poly styrène-b-acrylate de butyle-b-styrène (SAS), les copolymères statistiques du butadiène avec le styrène (SBR) et l'acrylonitrile (NBR) et leurs versions hydrogénées, les caoutchoucs butyle ou halogénés, les polyéthylènes, les polypropylènes, les élastomères silicone de formule générale $-(Si(R)(CH_3) - O)_n-$ avec CH_3 et R liés à l'atome de silicium et celui-ci lié à l'atome d'oxygène, et R pouvant être un radical méthyl, phényl, vinyl, trifluoropropyl ou 2 cyanoéthyl, les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères d'éthylène-propylène et d'éthylène-propylène-diène, les copolymères de l'éthylène avec des monomères acryliques et vinyliques comme les copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène, acétate de vinyle, et anhydride maléique, disponibles auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale OREVAC®, les copolymères d'éthylène, ester acrylique, les copolymères d'éthylène, ester acrylique, anhydride maléique, les copolymères d'éthylène, ester acrylique, ester acrylique fonctionnel comme l'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, disponibles auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale LOTADER®, des polymères ou

copolymères acryliques souples comme les résines à base d'esters méthacryliques telles que le polyacrylate de butyle et ses copolymères avec le styrène, ou d'autres monomères acryliques ou vinyliques, les copolymères multiblocs polyamide/polyéther comme ceux disponibles auprès de la société ARKEMA sous la
5 dénomination PEBA[®], les élastomères à base de polyesters et de polyuréthane (PUR), les caoutchoucs recyclés à base d'élastomères thermoplastiques ou à base de caoutchouc réticulé recyclé comme celui issu du recyclage de pneumatiques, ainsi que leurs mélanges.

A titre préférentiel, on utilise à titre d'élastomère un ou plusieurs
10 élastomères choisis dans la liste ci-dessous qui conviennent avantageusement à la fabrication d'objets en caoutchouc.

De manière préférée, l'élastomère selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs élastomères diéniques réticulés ou non, vierges ou issus d'un ou plusieurs recyclages. Par élastomères diéniques, on entend plus précisément :

15 (1) les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le méthyl-2 butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le diéthyl-2,3 butadiène-1,3, le méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3,
20 l'hexadiène-2,4 ;

(2) les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

25 les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial « vinyl-toluène », le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène ;

les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;
30

les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de

méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinyloxy aromatiques, nitriles vinyloxy et/ou esters acryloxy ;

(3) les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène (élastomère EPDM) ;

(4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ces copolymères ;

(5) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (4) entre eux.

Les polymères utilisables selon l'invention peuvent être obtenus selon des techniques classiques de polymérisation bien connues de l'homme du métier.

Les Additifs

Le matériau fabriqué à partir de polymère supramoléculaire selon l'invention peut être utilisé en tant que tel ou dans des mélanges monophasiques ou polyphasiques avec un ou plusieurs composés tels que les coupes pétrolières, les solvants, les charges minérales et organiques, les plastifiants, les résines tackifiantes, les aides à la mise en œuvre, les lubrifiants, les anti-oxydants, les additifs anti-radiation, (anti-UV), les pigments et/ou les colorants.

En particulier, des additifs susceptibles d'être ajoutés sont notamment :

- les lubrifiants, tels que l'acide stéarique et ses esters, les esters cireux, les cires de polyéthylène, la paraffine ou les lubrifiants acryloxy

- les colorants

- les pigments minéraux ou organiques, tels que ceux décrits dans le document " Plastics Additives and Modifiers Handbook, Section VIII, Colorants ", J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, pages 884-954. A titre d'exemples de pigments utilisables, on peut citer le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'argile, les

particules métalliques ou les particules de mica traité de la marque IRIODIN® commercialisées par MERCK,

- les plastifiants tels que les esters, comme les phtalates ou les adipates, les éthers, comme le di-méthyl iso sorbide, les amides

5 - les stabilisants thermiques et/ou UV, tels que les stéarates d'étain, de plomb, de zinc, de cadmium, de baryum ou de sodium, dont le Thermolite® d'ARKEMA, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate
10 de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine et/ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine. Les composé à base de zinc, tel que le borate de zinc, peuvent être présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 5 % en poids, préférentiellement entre 0,1
15 et 5 % en poids, par rapport au poids total du matériau.

- les co-stabilisants tels que les huiles naturelles époxydées,

- les anti-oxydants, par exemple phénoliques, soufrés ou phosphitiques,

- les stabilisants UV,

- les charges,

20 - les agents antistatiques,

- les fongicides et biocides,

- les agents gonflants servant à la fabrication de pièces expansées, tels que les azodicarbonamides, l'azo bis isobutyronitrile, le diéthyl azo-bis isobutyrate,

25 - les agents ignifugeants, dont le trioxyde d'antimoine, les dérivés de l'étain, du molybdène et/ou du bismuth ainsi que les oxydes de boron et zinc, les borates de calcium, le sulfate de calcium et/ou le stannate de zinc, le borate de zinc, le trihydroxyde d'aluminium, le dihydroxyde de magnésium, les ignifugeants bromés comme par exemple le poly(pentabromobenzyl(meth)acrylate), et les phosphate esters bromés ou chlorés, les phosphates, les phosphinates, les pyrophosphates et
30 les polyphosphates d'ammonium, les cyanurates de mélamine, les sels métalliques de l'acide phosphonique ou phosphinique, le phosphore rouge, le décabromodiphénylether, et le pentaéritrithol,

- les solvants, et

- leurs mélanges.

L'utilisation d'une charge est particulièrement préférée. On peut améliorer par une charge la résistance mécanique, la résistance à la chaleur et la stabilité de dimension des matériaux fabriqués selon la présente invention.

5 Dans la présente invention, il n'y a pas de limitation particulière portant sur la matière dont est constituée la charge et, comme exemples précis, on peut citer un gel de silice, de l'alumine, du noir de carbone, du cuivre, du fer, du nickel, du zinc, de l'étain, de l'acier inoxydable, de l'aluminium, de l'or, de l'argent et d'autres poudres métalliques, de la silice, de la silice fumée, du silicate d'aluminium, du silicate de calcium, de l'acide silicique, du silicate de calcium hydraté, du silicate
10 d'aluminium hydraté, des nanotubes de carbone, du verre, par exemple sous forme de perles de verres pleines ou creuses, de la poudre de quartz, du mica, du talc, de l'argile, de l'oxyde de titane, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de zinc, du carbonate de calcium, du carbonate de magnésium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de calcium, du sulfate de magnésium, du titanate de potassium et de la terre de
15 diatomée.

Lorsqu'une charge est présente, sa teneur est comprise de préférence entre 1 et 50% en poids et, mieux, entre 1 et 25% en poids par rapport au poids total du matériau. Si cette teneur est inférieure à 1% en poids, les effets de renfort de la charge ne sont pas obtenus de manière suffisante, tandis que si la teneur dépasse
20 50% en poids, la matériau obtenu peut devenir fragile.

Le matériau fabriqué selon l'invention à partir de polymère supramoléculaire présente d'excellentes propriétés d'ignifugation. Ainsi, on peut utiliser ce matériau dans des composants électriques ou électroniques exigeant de hauts niveaux d'ignifugation et dans des composants automobiles par exemple des éléments pour
25 un support de contact de commutateurs électromagnétiques et de coupe-circuit, des plaquettes, telles que les plaquettes à circuit imprimé, des boîtiers de circuit intégré et des boîtiers de composants électriques.

Comme exemples précis de composants électriques ou électroniques, on peut citer des panneaux de réception de courant, des panneaux de distribution de
30 courant, des commutateurs électromagnétiques, des coupes circuit, des transformateurs, des contacts électromagnétiques, des protecteurs de circuit, des relais, des transformateurs, des types divers de capteurs, divers types de moteurs, diodes, transistors et des circuits intégrés et d'autres dispositifs à semi-conducteur.

En outre, on peut utiliser aussi, de préférence, les matériaux fabriqués selon l'invention comme alternative ou combinaison (sous forme d'alliages, de matériaux multicouches, de matériaux assemblés) à des matériaux élaborés à base d'élastomères traditionnels, ou de thermoplastiques semi rigides. Sans prétendre à l'exhaustivité, on peut citer les domaines d'application suivants :

Industrie du bâtiment ou de la construction : joints d'étanchéité ou d'isolation, sous-couche isolante de chappe, de carrelage, de parquet, matériau d'isolation phonique, tubes, gaines, revêtements de tubes ou gaines, petits profilés.

Industrie du transport : joints d'assemblage et d'étanchéité, soufflets, tubes, gaines ou revêtements de ces tubes et gaines, boîtiers et réservoirs, silent blocs et autres pièces ayant des fonctions d'amortissement, dispositif antivibratoire, accessoire de sellerie ou de revêtement de l'habitacle, bâches, pare-chocs,

Industrie des loisirs : jeux, jouets, articles de sport, textiles enduits.

En plus d'être utilisé sous la forme d'articles moulés, les matériaux selon l'invention, fabriqués à partir de polymère supramoléculaire peuvent être utilisés aussi en tant que film ou revêtement ignifugeant pour des articles moulés ou extrudés, tels que mentionnés ci-dessus, ou pour le recouvrement de câbles, ou bien pour des fibres.

Ainsi, de préférence le matériau fabriqué à partir de polymère supramoléculaire est inclus dans un composant automobile, un composant électrique, un dispositif isolant, un revêtement, un jeu, un jouet, ou un article de sport.

Les objets décrits ci-dessus peuvent être obtenus par exemple en utilisant une extrudeuse à vis unique ou à double vis, un mélangeur, un malaxeur, un rouleau de mélange ou d'autres machines habituelles de traitement par fusion et par malaxage, puis en les mettant en une forme prescrite par moulage par injection, par un moulage par extrusion, par un moulage sous vide par calandrage, par rotomoulage, par thermoformage, ou soufflage et analogue.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, donnés à des fins d'illustration seulement et qui n'ont pas pour but de restreindre la portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un polymère supramoléculaire (A)Première étape:

5 - Sous-étape a: Dans un réacteur de diamètre 60 mm et de volume nominal 500 ml équipé d'une vanne de fond, d'une régulation de température par fluide caloporteur, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'un Dean-Stark et d'une entrée de gaz, préchauffé à 40°C, on introduit 76g d'Empol® 1016 [indice d'acide 194, taux de monomère (4%), dimère (80%), trimère (16%)] et 6,7g d'UDETA purifiée (52 mmol) soit un rapport [NH₂]/[COOH] de 0,2. La température du bain est portée à 150°C pendant 8 heures sous un flux d'azote de 500 ml/minute et une agitation de 280 tours/min. Durant cette étape, on constate par spectroscopie infrarouge la diminution du signal du δNH₂ (1505 cm⁻¹), l'augmentation du signal νC=O (1648 cm⁻¹) et le dégagement de vapeur d'eau. L'arrêt de la réaction est décidé lorsque cesse le dégagement de vapeur d'eau (8 heures dans l'exemple présent).

Après cette sous-étape, le produit de la réaction est stocké à 50°C dans le réacteur.

20 - Sous-étape b: On utilise le même montage et les mêmes conditions (azote, agitation) que précédemment. 10,7 g (104 mmol) de diéthylène triamine (pureté 98 %) sont placés dans l'ampoule de coulée.

Le corps du réacteur est chauffé à 160°C et l'amine est ajoutée lentement au goutte à goutte par intermittence sur une durée totale de 3h. On laisse la réaction se poursuivre encore 4h à 160°C. Durant cette deuxième étape on constate par spectroscopie infrarouge le même type d'évolution que précédemment. La fin du dégagement de vapeur d'eau, là encore constaté, est utilisée comme critère d'arrêt de la réaction.

Après cette étape, le produit est recueilli par la vanne de fond (on recueille 86g) et stocké à température ambiante. Il se présente comme un liquide viscoélastique fortement adhésif sur de nombreux substrats notamment sur le verre, sur le métal et sur le papier. La température de transition vitreuse mesurée par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) est de -11°C. Des mesures rhéologiques

réalisées en géométrie plans parallèle avec une déformation imposée de 1% ont fourni, à la fréquence de sollicitation de 1 rad/s les résultats suivants:

T (°C)	25	35	50	70	90
G'(Pa)	33078	9812	1884	234	34
G" Pa)	49311	17568	4695	947	225

5

Deuxième étape:

Dans un réacteur large (diamètre 100 mm) de volume nominal 500 ml équipé d'une régulation de température par fluide caloporteur, d'une agitation mécanique et d'une entrée de gaz préchauffé à 80°C, on introduit 67 g du produit précédent et 6,1 g d'urée. L'agitation est réglée à 50 tours/min et la température est portée à 135°C. Au bout d'une demi-heure à cette température et dans toute la suite du processus, on constate à l'aide d'un papier indicateur de pH un dégagement conséquent d'ammoniac. Durant toute cette étape, le suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge révèle la diminution du signal de l'urée $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1} .

15

La température est maintenue au total deux heures à 135°C, puis 1 heure à 140°C, puis une heure à 145°C. A ce stade, on constate que le mélange réactionnel initialement trouble tend à devenir transparent. On ajoute un gramme d'eau et la solution redevient trouble. Le mélange est porté à 150°C pendant encore environ 1h, pendant laquelle on constate une diminution du dégagement d'ammoniac.

20

Le critère d'arrêt est cette fois que le produit prend en masse et s'accroche à l'axe de l'agitateur. Dès que c'est le cas, on recueille le produit sur la tige d'agitation.

25

Mise en forme:

Les morceaux obtenus sont placés dans un sac en plastique et broyés à froid au marteau. Les fragments de taille 1 à 2 mm sont lavés par immersion dans l'eau pendant 72h. Dans l'eau, les fragments mis au lavage ont tendance à se coller les uns aux autres. On redécoupe l'échantillon, préalablement égoutté, en morceaux de taille 5 mm environ qu'on place dans un moule constitué d'une plaque de laiton

30

d'épaisseur 1,6 mm percée d'un trou rectangulaire, placée entre deux feuilles de papier antiadhésif. Après un premier pressage à 120°C pendant 10 minutes (pression appliquée 10 MPa), le film obtenu présente des irrégularités d'épaisseur qu'on corrige par ajout de matière et repressage jusqu'à obtention d'un aspect satisfaisant.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère supramoléculaire (B)

Dans un réacteur Schott de volume utile 4000 ml, posé sur un chauffe ballon électrique et équipé d'une sonde de température, d'une agitation mécanique avec un mobile de type ancre en poly tetrafluoro éthylène, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant condenseur, d'un Dean-Stark et d'une entrée d'azote terminée par une canne plongeante en poly tétra fluoro éthylène, on introduit 1000 g de Pripol™ 1040 de Croda (indice d'acide 186), soit 3,32 mole d'acide carboxylique et 245 g d'UDETA à 87,6% de pureté en poids soit 1,66 mole d'amine). On suppose que les impuretés de l'UDETA peuvent apporter l'équivalent de 0,13 mol supplémentaires. Le mélange est chauffé à 170°C pour éliminer l'eau de condensation. Lorsque l'eau de condensation est éliminée et piégée dans le Dean-stark, le milieu est refroidi à 80°C. A 80°C, on ajoute 294 g d'une résine époxy de type DGEBA, l'Epikote™ 828 EL de Resolution (taux d'époxy de 5,2 mol/kg), soit 1,53 mol et on laisse sous agitation à 80°C pendant 15 minutes. Le produit ainsi obtenu est vidé du réacteur et peut-être stocké sans cuisson dans des pots de polypropylène. Pour obtenir le matériau élastomérique hybride final, une cuisson en étuve à 120°C pendant 24 heures est effectuée, de préférence en couche de 5 mm d'épaisseur dans un support non-adhérent, comme des plateaux recouverts de poly tétra fluoroéthylène.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère supramoléculaire (C)

Dans un réacteur Schott de volume utile 4000 ml, posé sur un chauffe ballon électrique et équipé d'une sonde de température, d'une agitation mécanique avec un mobile de type ancre en poly tetrafluoro éthylène, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant condenseur, d'un Dean-Stark et d'une entrée d'azote terminée par une canne plongeante en poly tétra fluoro éthylène, on introduit 1000 g de Pripol™ 1040 de Croda (indice d'acide 186), soit 3,32 mole d'acide carboxylique et 245 g d'UDETA à 87,6% de pureté en poids soit 1,66 mole d'amine). On suppose que les impuretés de l'UDETA peuvent apporter l'équivalent de 0,13 mol supplémentaires.

Le mélange est chauffé à 170°C pour éliminer l'eau de condensation. Lorsque l'eau de condensation est éliminée et piégée dans le Dean-stark, le milieu est refroidi à 120°C. A 120°C, on ajoute 414 g d'huile de soja époxydé Ecepox™ PB 3 d'Arkema (taux d'époxy de 3,7 mol/kg), soit 1,53 mol et on laisse sous agitation à 120°C pendant 15 minutes. Le produit ainsi obtenu est vidé du réacteur et peut-être stocké sans cuisson dans des pots de polypropylène. Pour obtenir le matériau élastomérique hybride final, une cuisson en étuve à 120°C pendant 48 heures est effectuée, de préférence en couche de 5 mm d'épaisseur dans un support non-adhérent, comme des plateaux recouverts de poly tétra fluoroéthylène. Le produit est collant et peut-être talqué en surface pour faciliter sa manipulation et notamment, la mesure de propriétés mécaniques.

Exemple 4 : tests de résistance au feu

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

- La résistance à la flamme est mesurée selon la norme IEC 60695-11-10, édition 1.1, 08-2003 méthode B. Des éprouvettes d'épaisseur de 2-3 mm, 80 mm de longueur et 10 mm de largeur ont été utilisées. Les éprouvettes sont conditionnées à température ambiante.

Le résultat est codifié comme suit:

V-2: le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; goutte de polymère enflammant le coton ; pas de flamme résiduelle ni incandescence de l'échantillon jusqu'à la pince de serrage

V-1: temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton.

V-0: temps moyen de combustion est inférieur à 5 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 10 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton.

Les résultats de tests sont les suivants :

L'éprouvette fabriquée à partir du polymère supramoléculaire (A) de l'exemple 1 a été classé V0 ;

L'éprouvette fabriquée à partir du polymère supramoléculaire (B) de l'exemple 2 a été classé V2.

5 **Exemple 5 : Mesure de l'indice limite d'oxygène (ILO)**

L'objectif de ce test est de déterminer la concentration minimale d'oxygène, dans un mélange oxygène/azote, qui permet d'entretenir la combustion d'une éprouvette verticale dans des conditions d'essai spécifiées dans la norme ISO 4589-2 juillet
10 1996. Les résultats sont définis en tant que valeurs de l'indice d'oxygène à la température d'essai, laquelle est caractéristique de la température à laquelle un matériau plastique est susceptible d'être soumis dans des conditions d'utilisation avec surchauffe

15 Avec polymère supramoléculaire (A) de l'exemple 1, la valeur de ILO est supérieure à 40%. Avec le polymère supramoléculaire (B) de l'exemple 2, elle est de 23%.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation, pour la fabrication d'un matériau résistant au feu, d'au moins un polymère supramoléculaire susceptible d'être obtenu par la réaction d'au moins un composé au moins trifonctionnel (A) porteur de premières et secondes fonctions avec :

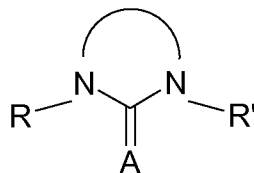
- au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les premières fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif ; et

- au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les secondes fonctions du composé (A) pour former des ponts ester, thioester, amide.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (A) est un trimère de l'un au moins des acides suivants, l'acide undécylénique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide ricinoléique, l'acide eicosénoïque, l'acide docosénoïque, l'acide eicosapentaénoïque et l'acide docosaénoïque.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé (A) est un mélange de trimère d'acide gras et de diacide carboxylique choisi parmi : un acide alkyldicarboxylique linéaire notamment l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide thapsique, l'acide octadécanedioïque ou ramifié notamment l'acide 3,3-diméthyl glutarique.

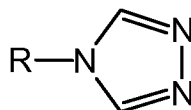
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé (B) répond à l'une des formules (B1) à (B5) :



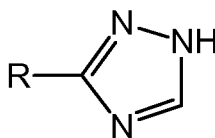
30

27

(B1)

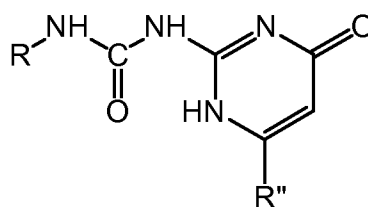


(B2)

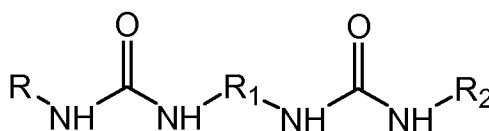


5

(B3)



(B4)



(B5)

10

où :

R désigne un motif contenant au moins une fonction réactive,

R' désigne un atome d'hydrogène,

R'', R₁ et R₂ désignent un groupe quelconque,

15

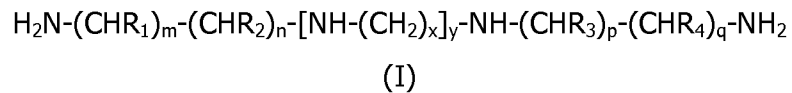
A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

20

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé (B) est choisi parmi : la 2-aminoéthylimidazolidone, 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone, la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl)amino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone, la N-(6-aminohexyl)-N'-(6-méthyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urée, le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce le composé (C) porte au moins deux fonctions, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions époxy, alcool et amine.

5 7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé (C) répond à la formule (I) :



10

dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_6 tel qu'un groupe méthyle,

m , n , p et q désignent indépendamment un nombre entier allant de 1 à 3,

15

x désigne un nombre entier allant de 1 à 6,

y désigne un nombre entier allant de 0 à 2.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisé en ce que, dans la formule (I), au moins l'une, et de préférence toutes, les conditions ci-dessous sont satisfaites :

20

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène,
- $m + n$ est égal à 2, 3, ou 6 de préférence à 2,
- $p + q$ est égal à 2, 3, ou 6 de préférence à 2,
- x désigne un nombre entier allant de 2 à 4,
- y est égal à 0 ou 1, de préférence à 0.

25

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé (C) est choisi parmi : la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la tétraéthylène pentamine, la dihexylène triamine.

30

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le polymère supramoléculaire tel que défini ci-dessus dans les revendications 1 à 9 est amené à réagir avec de l'urée.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le matériau comprend en outre un élastomère et/ou un additif choisi parmi une charge, un stabilisant thermique et un agent ignifugeant.

- 5 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le matériau est inclus dans un composant automobile, un composant électrique, un dispositif isolant, un revêtement, un jeu, un jouet, ou un article de sport.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K21/14 C08G83/00 C08K5/00 C08L101/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K C08G C08L C08K

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 950 351 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 March 2011 (2011-03-25) cited in the application page 1, line 4 - page 5, line 17 page 33, line 15 - page 35, line 14; claims; example 1	1-12
X	FR 2 948 942 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 11 February 2011 (2011-02-11) page 1, line 7 - page 2, line 13 page 3, line 29 - page 5, line 18 page 9, line 17 - page 13, line 25 page 14, line 13 - page 16, line 20 formules 8, 9	1,6-12

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 September 2012	Date of mailing of the international search report 17/09/2012
---	---

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/FR2012/050924

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>LIU Y ET AL: "Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 91, no. 12, 1 December 2006 (2006-12-01), pages 3103-3109, XP025095965, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.07.026 [retrieved on 2006-12-01] 1. Introduction; 3.1 The preparation and properties of MERP -----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2950351	A1	25-03-2011	CN 102498148 A	13-06-2012
			EP 2483326 A1	08-08-2012
			FR 2950351 A1	25-03-2011
			US 2012220725 A1	30-08-2012
			WO 2011036388 A1	31-03-2011

FR 2948942	A1	11-02-2011	CN 102471489 A	23-05-2012
			EP 2462180 A1	13-06-2012
			FR 2948942 A1	11-02-2011
			WO 2011015525 A1	10-02-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050924

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K21/14 C08G83/00 C08K5/00 C08L101/00 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) C09K C08G C08L C08K				
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, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	FR 2 950 351 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 mars 2011 (2011-03-25) cité dans la demande page 1, ligne 4 - page 5, ligne 17 page 33, ligne 15 - page 35, ligne 14; revendications; exemple 1 -----	1-12		
X	FR 2 948 942 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 11 février 2011 (2011-02-11) page 1, ligne 7 - page 2, ligne 13 page 3, ligne 29 - page 5, ligne 18 page 9, ligne 17 - page 13, ligne 25 page 14, ligne 13 - page 16, ligne 20 formules 8, 9 ----- -/--	1,6-12		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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 10 septembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/09/2012		
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 Martinez Marcos, V		

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>LIU Y ET AL: "Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 91, no. 12, 1 décembre 2006 (2006-12-01), pages 3103-3109, XP025095965, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.07.026 [extrait le 2006-12-01] 1. Introduction; 3.1 The preparation and properties of MERP -----</p>	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050924

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2950351	A1	25-03-2011	CN	102498148 A	13-06-2012
			EP	2483326 A1	08-08-2012
			FR	2950351 A1	25-03-2011
			US	2012220725 A1	30-08-2012
			WO	2011036388 A1	31-03-2011

FR 2948942	A1	11-02-2011	CN	102471489 A	23-05-2012
			EP	2462180 A1	13-06-2012
			FR	2948942 A1	11-02-2011
			WO	2011015525 A1	10-02-2011
