

(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
28 août 2014 (28.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/128426 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08G 69/34 (2006.01) C08L 101/02 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050398
- (22) Date de dépôt international :
25 février 2014 (25.02.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
13 51643 25 février 2013 (25.02.2013) FR
- (71) Déposants : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). FONDS DE L'ESPCI - GEORGES CHARPAK [FR/FR]; 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris 5 (FR).
- (72) Inventeurs : LEIBLER, Ludwik; 33 rue Saint André des Arts, F-75006 Paris (FR). TOURNILHAC, François; 24 avenue Daumesnil, F-75012 Paris (FR). CAPELOT, Mathieu; 12 square de Port Royal, F-75013 Paris (FR). AGNAOU, Réda; Résidence Rosny-Golf, 3 rue d'Orion, F-93110 Rosny sous Bois (FR). PINEAU, Quentin; 13 rue Camille Claudel, F-27000 Evreux (FR).
- (74) Mandataires : RENARD, Emmanuelle et al.; Cabinet Plasseraud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : SUPRAMOLECULAR MATERIALS MADE OF OLIGOAMIDES

(54) Titre : MATÉRIAUX SUPRAMOLÉCULAIRES À BASE D'OLIGO-AMIDES

(57) Abstract : The present invention relates to novel supramolecular materials made of straight or branched oligoamides, terminated at each of the ends thereof by an associative group including a nitrogen heterocycle supported by a specific sequence. The invention also relates to the method for preparing said materials, as well as to the uses thereof.

(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouveaux matériaux supramoléculaires à base d'oligo-amides linéaires ou ramifiés, terminés à chacune de leurs extrémités par un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté porté par une séquence particulière. Elle se rapporte également au procédé de préparation de ces matériaux, ainsi qu'à leurs utilisations.



WO 2014/128426 A1

Matériaux supramoléculaires à base d'oligo-amidesDOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne de nouveaux matériaux
5 supramoléculaires à base d'oligo-amides linéaires ou
ramifiés terminés à chacune de leurs extrémités par un
groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté porté
par une séquence particulière. Elle se rapporte également
au procédé de préparation de ces matériaux, ainsi qu'à
10 leurs utilisations.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Les matériaux dits supramoléculaires sont des
matériaux constitués de molécules associées par des
15 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.

20 Certains d'entre eux possèdent en outre des
propriétés 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 oeuvre, notamment le bon
25 remplissage des moules, ainsi que leur recyclage. Bien
qu'ils ne soient pas constitués de polymères réticulés
mais de petites molécules, ces matériaux sont, comme les
élastomères, capables de présenter une stabilité
dimensionnelle sur des temps très longs et de recouvrer
30 leur forme initiale après de grandes déformations. Ils
peuvent être utilisés pour fabriquer des isolants
thermiques ou acoustiques, des câbles, des gaines, des
semelles de chaussures, des emballages, des colliers de

serrage élastiques, des tubes à vide, ou encore des tubes de transport de fluides.

Des matériaux supramoléculaires ont déjà été décrits par la Demanderesse, notamment dans les documents
5 WO 03/059964, WO 2006/016041, WO 2006/087475, WO 2008/029065, WO 2009/141558, WO 2012/156610 et WO 2012/052673 et dans la publication de D. Montarnal et al., *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 23, pp. 7966-7967 (2009).

10 Parmi les documents précités, le document WO 2006/016041 décrit un polymère modifié par greffage d'AEIO (ou UDETA) ou d'un dérivé d'UDETA. Dans le cas où le polymère est un polyamide, en particulier un copolyamide du type Platamid[®], de l'UDETA est greffée sur
15 ses extrémités acides, (qui sont de différents types dans le cas du Platamid[®]). Le produit de cette réaction est donc constitué d'un mélange de composés présentant des fins de chaîne différentes. Ce greffage a en outre pour effet d'augmenter la viscosité du polyamide, jusqu'à
20 atteindre une valeur de G" correspondant à une viscosité de 17 Pa.s. Une viscosité plus élevée encore (supérieure à 7000 Pa.s) est observée pour les autres polymères greffés exemplifiés dans ce document. Les polymères décrits dans WO 2009/141558 ont également une viscosité
25 trop élevée (supérieure à 225 Pa.s dans l'Exemple 1).

En outre, le document WO 2010/031965 décrit un procédé pour compatibiliser deux polymères par greffage d'UDETA. L'exemple 1 divulgue un matériau formé par réaction d'acide adipique sur un polyamide de type PA-11,
30 suivie de la fonctionnalisation du produit obtenu à l'aide d'UDETA. Là encore, ce composé présente une viscosité trop élevée.

Bien que ces matériaux, et plus particulièrement ceux présentant un caractère élastomérique, offrent des propriétés très satisfaisantes à température ambiante, il serait souhaitable de disposer de matériaux présentant de
5 bonnes propriétés mécaniques à l'état solide, approchant celles des matériaux thermoplastiques, tels qu'une contrainte et un allongement à la rupture élevés, et plus particulièrement une contrainte à la rupture supérieure à 3 MPa, de préférence à 4 MPa, voire à 10 MPa, sur une
10 large plage de températures, tout en conservant une faible viscosité à l'état fondu, similaire à celle des huiles (typiquement inférieure à 10 Pa.s voire à 1 Pa.s). Il serait ainsi possible d'améliorer l'aptitude à la mise en oeuvre de ces matériaux, notamment leur capacité de
15 mouillage de fibres permettant de les utiliser dans la fabrication de composites fibreux, ainsi que leur capacité de recyclage et leur durabilité.

Or, les tentatives visant à réduire la viscosité des matériaux supramoléculaires connus, en diminuant leur
20 poids moléculaire, ont systématiquement conduit à des produits présentant une contrainte à la rupture inférieure à 4 MPa et quelques pourcent seulement d'allongement à la rupture. Les inventeurs ont découvert que les deux exigences précitées, pourtant difficilement
25 conciliables, pouvaient être satisfaites par un matériau supramoléculaire qui se différencie de ceux connus en ce qu'il est semi-cristallin, avec un point de fusion supérieur ou égal à 120°C et de préférence supérieur ou égal à 140°C. De manière tout-à-fait surprenante, ce
30 matériau comporte un groupe associatif de type UDETA réputé augmenter la viscosité des polymères sur lesquels il est greffé. Sans vouloir être liés par cette théorie, il semble que les cristallites présents en-deçà de la

température de fusion du matériau jouent le rôle de points de réticulation et permettent de conférer à celui-ci les propriétés thermiques et mécaniques recherchées. Ce matériau peut être obtenu suivant un procédé aisément industrialisable, par polycondensation d'un diacide, d'une diamine et d'un composé modificateur porteur d'un groupe associatif situé à l'extrémité d'une séquence particulière, ces réactifs étant utilisés dans des rapports stoechiométriques donnés. Il a été mis en évidence que les groupes associatifs terminaux, à condition d'être greffés via cette séquence particulière, confèrent au matériau le point de fusion et la cristallinité requis, tandis que la chaîne oligo-amide centrale présente une flexibilité suffisante pour contribuer à l'obtention des propriétés mécaniques recherchées. Dans une forme préférée de l'invention, cette dernière est plus particulièrement constituée d'une alternance de blocs rigides (formés par les motifs diacide) et souples (formés par les motifs diamine). En outre, le composé modificateur permet de réduire la taille des chaînes de molécules constituant le matériau et de lui conférer ainsi une faible viscosité à l'état fondu.

25 RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a ainsi pour objet un matériau comprenant des oligo-amides X.Y linéaires ou ramifiés, terminés à plus de 90% en nombre de leurs extrémités par un même groupe $-M-L_2-CO-L_1-A$ où : A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté ; L_1 est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs

atomes d'oxygène et/ou d'azote ; L_2 est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de chlore ; et M est choisi parmi les groupes CO, NH et O (où CO désigne le groupement carbonyle).

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ce matériau, comprenant une étape de polycondensation :

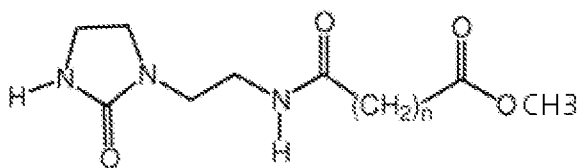
- (a) d'au moins un acide dicarboxylique,
- (b) d'au moins une diamine, et
- (c) d'au moins un composé modificateur de formule $A-L_1-CO-L_2-W$ où : A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté ; L_1 est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ; L_2 est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de chlore ; W est un groupe réactif capable de réagir :
 - soit avec les fonctions amines de la diamine, le rapport molaire des fonctions acides du diacide aux fonctions réactives du composé modificateur allant dans ce cas de 1 à 8, étant entendu que le nombre de moles de fonctions amines de la diamine est égal à la somme du

nombre de moles des fonctions acides et réactives précitées,

- soit avec les fonctions acides du diacide, le rapport molaire des fonctions amines de la diamine aux fonctions réactives du composé modificateur allant dans ce cas de 1 à 8, étant entendu que le nombre de moles de fonctions acides du diacide est égal à la somme du nombre de moles des fonctions amines et réactives précitées.

La présente invention a encore pour objet les utilisations de ce matériau comme additif dans les bitumes, comme matrice de matériaux composites, comme adhésif thermofusible ou comme additif dans des adhésifs thermofusibles.

Elle a également pour objet le composé de



formule :

où n va de 4 à 14, ainsi que son utilisation comme composé modificateur dans le procédé selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLÉE

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

Comme indiqué précédemment, le matériau supramoléculaire selon l'invention comprend des oligo-amides X.Y linéaires ou ramifiés terminés à plus de 90% en nombre de leurs extrémités par un même motif particulier, et préférentiellement à 100%.

Par le terme oligo-amides, on désigne des polycondensats ayant une faible masse moléculaire moyenne

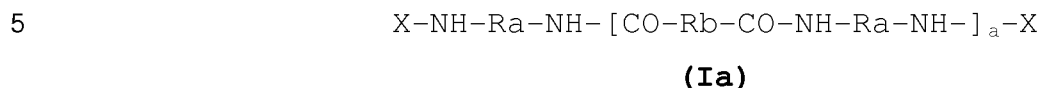
en nombre, M_n . La valeur de M_n peut être prédite en fonction des rapports molaires des réactifs intervenant dans la polycondensation et du degré d'avancement de la réaction, en utilisant les formules classiques, connues de l'homme du métier. On choisira les rapports molaires de telle façon que la M_n prévue par la formule de Stockmayer, W.H. (Journal of Polymer Science 1952, 9, 67-71), et en supposant une conversion totale, soit inférieure à 10000 g/mol et de préférence inférieure à 4500g/mol.

Par "oligo-amides X.Y", on entend des homopolyamides ou copolyamides de faible masse obtenus à partir d'au moins un diacide et d'au moins une diamine, par opposition aux oligo-amides contenant des motifs obtenus par condensation d'amino-acides.

Le terme "oligo-amide linéaire" désigne des oligo-amides ne comportant dans la chaîne que des unités diacides et diamines, le terme "oligo-amides ramifiées" désigne des oligo-amides comportant dans la chaîne une ou plusieurs unités polyacide ou polyamine de fonctionnalité supérieure à 2.

En outre, par l'expression " plus de 90% en nombre...", on entend que moins de 10% en nombre des extrémités des molécules constituant le matériau peuvent résulter éventuellement d'une conversion incomplète de la réaction ou peuvent provenir d'espèces monofonctionnelles présentes dans les monomères utilisés. Il s'agit plus particulièrement de fonctionnalités acide, amine, ou alkyle, observables par les techniques analytiques classiques, telles que la potentiométrie, la RMN du proton ou la spectroscopie infrarouge.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ce matériau comprend des oligomères répondant à la formule (Ia) ci-dessous :



où :

Ra désigne une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs
10 atomes d'oxygène et/ou d'azote,

Rb désigne une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée,

a désigne le nombre moyen de motifs par chaîne et est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 20,
15 préférentiellement inférieur ou égal à 9, et encore plus préférentiellement compris entre 1 et 3,

X désigne un groupement A-L₁-CO-L₂-CO-

où :

A est un groupe associatif comprenant un
20 hétérocycle azoté,

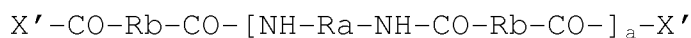
L₁ est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou
25 d'oxygène,

L₂ est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement
30 substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de chlore.

Dans la formule (Ia) ci-dessus, on préfère que le groupe X contienne une séquence L₁'-CO-L₂-CO- où

L₂ désigne une chaîne alkylène linéaire et L₁, désigne une chaîne -NH-CH₂-CH₂-.

Selon un second mode de réalisation, le matériau selon l'invention comprend des oligomères répondant à la
5 formule (Ib) ci-dessous :



(Ib)

où :

10 Ra, Rb et a ont les définitions indiquées ci-dessus, X' désigne un groupement A-L₁-CO-L₂-M₁-

où :

A, L₁ et L₂ ont la définition indiquée ci-dessus,

15 M₁ est un atome d'oxygène ou un groupe NH.

Dans les formules (Ia) et (Ib) ci-dessus, on préfère que l'une au moins des chaînes Ra et Rb ne constitue pas une chaîne alkylène linéaire.

Les réactifs utilisés dans le procédé de synthèse de
20 ces matériaux seront maintenant décrits plus en détail.

Acide dicarboxylique

L'acide dicarboxylique mis en œuvre dans la première étape du procédé selon l'invention comprend
25 avantageusement de 4 à 100 atomes de carbone. Il peut s'agir d'un acide dicarboxylique linéaire et saturé, renfermant de 4 à 22 atomes de carbone, tel que l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide
30 sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide thapsique, l'acide octadécanedioïque et leurs mélanges.

En variante, l'acide dicarboxylique utilisé dans cette invention peut être un acide dicarboxylique ramifié et saturé, renfermant par exemple de 6 à 10 atomes de carbone, comme l'acide 3,3-diméthyl glutarique.

5 En variante encore, il peut s'agir d'un diacide aromatique tel que l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, les diacides naphtaléniques et leurs mélanges. Dans une autre variante, le diacide peut être cycloaliphatique. Dans ce dernier cas, il peut comporter
10 les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropan, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl)propane.

On peut également utiliser selon l'invention les dimères d'acides carboxyliques d'origine végétale,
15 constitués de deux monomères d'acides gras identiques ou différents, éventuellement en mélange avec des monomères et/ou des trimères d'acides gras, ces mélanges étant choisis de telle sorte que le polycondensat obtenu reste en-deçà du point de gel chimique. Ces composés d'origine
20 végétale peuvent ou non être insaturés. Ils résultent de l'oligomérisation (en particulier de la dimérisation) d'acides gras insaturés tels que les acides undécylénique, myristoléique, palmitoléique, oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique, eicosénoïque et
25 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 les acides eicosapentaénoïque et docosaénoïque que l'on trouve dans les huiles de poissons.

30 On peut ainsi utiliser un mélange d'oligomères d'acides gras contenant au moins 30% en poids, voire au moins 50% en poids et de préférence au moins 70% en poids, de dimères d'acides gras en C₁₈ linéaires ou

cycliques, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés, ledit mélange contenant un faible pourcentage de monomères d'acides gras (typiquement moins de 5%, de préférence moins de 2% et plus préférentiellement moins de 1% en poids au total) et renfermant de préférence différents isomères d'un même dimère d'acide gras.

On peut citer, comme exemples de mélanges contenant des dimères d'acides gras, ceux commercialisés par la société CRODA sous les dénominations commerciales Pripol® 1006, 1009, 1012, 1013, 1017, 1022, 1025 et 1027, par la société ARIZONA CHEMICALS sous la dénomination commerciale Unidyme® 14, par la société BASF sous la dénomination commerciale Empol® 1008, 1016 ou 1018, ou encore par la société OLEON sous la dénomination commerciale Radiacid® 0980.

On peut également utiliser selon l'invention les diacides et polyacides dérivés de corps gras tels que décrits dans le document FR2962131 A1 et représentés sur les figures (IIa) (IIb) et (IIc) dudit document. Ces diacides sont obtenus par modification d'acides gras ou de mélanges d'acides gras d'origine naturelle (huile de colza, acide oléique par exemple) à l'aide de thiols porteurs d'une fonction acide, par chimie thiol-ène.

On utilise de préférence dans la présente invention un diacide aromatique, tel que l'acide téréphtalique, ou un acide dicarboxylique linéaire et saturé renfermant de 4 à 12 atomes de carbone, tel que l'acide adipique ou l'acide sébacique.

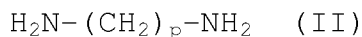
Diamine

La diamine peut être choisie parmi tout composé linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant deux fonctions amine primaire. Dans la présente

description, le terme « diamine » englobe ainsi notamment les polyamines ne comportant que deux fonctions amines primaires et au moins une autre fonction amine secondaire ou tertiaire.

5

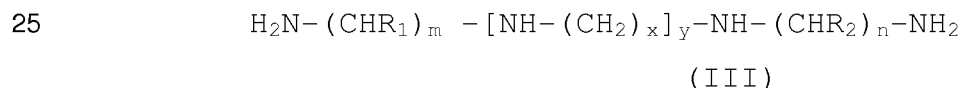
La diamine peut ainsi être un composé de formule (II) :



où p est un nombre entier allant de 3 à 20, tel que la cadavérine, la putrescine, l'hexaméthylène diamine ou le 1,12-diaminododécane.

En variante, on peut utiliser des diamines cycloaliphatiques et des diamines à chaîne ramifiée telles que l'isophorone diamine ou la bis(3-méthyl-4-amino cyclohexyl)méthane (BMACM) ou encore les dimères diamines issues d'acides gras végétaux, en particulier d'acides gras en C₁₈, qui peuvent être partiellement ou totalement hydrogénés, tels que ceux mentionnés précédemment. Ces dimères diamines sont notamment disponibles auprès de la société CRODA, par exemple sous la dénomination commerciale Priamine® 1074 ou 1073.

D'autres exemples de diamines sont les diamines linéaires, comportant des hétéroatomes (N) dans leur chaîne, notamment les composés de formule (III) :



dans laquelle :

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

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

x désigne un nombre entier allant de 1 à 6,

30

y désigne un nombre entier allant de 0 à 2.

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

- 5 • R_1 et R_2 désignent un atome d'hydrogène,
- $m + n$ 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.

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

Un autre type encore de diamines, comportant des
hétéroatomes (O) dans leur chaîne et utilisables selon
15 l'invention, est constitué des polyétheramines en particulier constituées d'une chaîne polyéther linéaire ou ramifiée, telle qu'une chaîne polypropylène glycol, polyéthylène glycol, ou polytétraméthylène glycol, et leurs copolymères, dont chaque extrémité porte un groupe
20 amine primaire. De tels composés sont notamment disponibles auprès de la société HUNTSMAN sous les dénominations commerciales Jeffamine® Série D, ED ou EDR.

On peut également utiliser selon l'invention des
diamines et polyamines à la fois ramifiées et porteuses
25 d'un hétéroatome (S) dans leur chaîne, telles que celles décrites dans le document FR2962131 A1 et représentées sur les figures (IIa) (IIb) et (IIc) dudit document. Ces diamines sont obtenues notamment par modification de triglycérides insaturés d'origine naturelle (huile de
30 colza par exemple) à l'aide de thiols porteurs d'une fonction amine (comme la cystéamine), par chimie thiol-ène.

En variante, les diamines linéaires, les diamines linéaires comportant des hétéroatomes (O, S ou N) dans leur chaîne, les diamines à chaîne ramifiée et les diamines cycloaliphatiques pourront être utilisées en mélanges dans lesquels, de préférence, la fraction molaire de diamines linéaires ne comportant pas d'hétéroatome dans leur chaîne n'excède pas 50% du nombre total de moles de diamines mises en jeu.

Comme dans le cas du diacide, la diamine selon l'invention peut éventuellement être utilisée en mélange avec des mono-amines ou des polyamines, ces mélanges étant choisis de telle sorte que le polycondensat obtenu reste en-deçà du point de gel chimique.

On préfère selon l'invention utiliser des diamines comportant une séquence flexible réputée peu cristallisable. Ces amines peuvent être sélectionnées dans la liste suivante : les polyétheramines comportant une chaîne polyéther linéaire ou ramifiée (notamment de structure poly(éthylène glycol), poly(propylène glycol), poly(tétraméthylène glycol) et leurs copolymères), dont chaque extrémité porte un groupe amine primaire, les diamines et polyamines ramifiées dont la chaîne comporte un atome de soufre, et les dimères diamines issues d'acides gras végétaux éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés, telles que décrites ci-dessus.

Les dimères diamines issues d'acides gras végétaux éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés, sont les diamines préférées.

Composé modificateur

Dans le procédé selon l'invention, la diamine ou l'acide dicarboxylique réagit avec un composé modificateur portant, d'une part, un groupe associatif

comprenant un hétérocycle azoté et, d'autre part, une fonction réactive susceptible de réagir avec la diamine ou le diacide, respectivement.

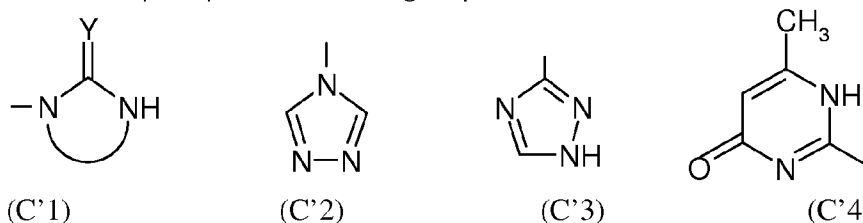
Ce composé modificateur a comme formule générale :

5 A-L₁-CO-L₂-W où : A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté ; L₁ est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou

10 d'azote ; L₂ est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de

15 chlore ; et W est un groupe réactif capable de réagir avec des fonctions amines ou acides de la diamine ou du diacide, respectivement.

Des groupes associatifs particuliers sont les suivants :



20

où :

Y est choisi parmi un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe NH, et

la liaison représentée par un arc de cercle dans C'1

25 est choisie parmi -CH₂-CH₂-, -CH=CH- et -NH-CH₂-.

Comme exemples de groupes associatifs, on peut ainsi citer les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle. Un groupe associatif préféré pour une utilisation dans la présente

30 invention est le groupe imidazolidonyle.

Dans une forme d'exécution préférée de l'invention, le composé modificateur réagit avec les fonctions amines de la diamine. Dans ce cas, le rapport molaire des fonctions acides du diacide aux fonctions réactives du composé modificateur est compris entre 1 et 8, par exemple entre 1 et 3, étant entendu que le nombre de moles de fonctions amines de la diamine est égal à la somme du nombre de moles des fonctions acides et réactives précitées.

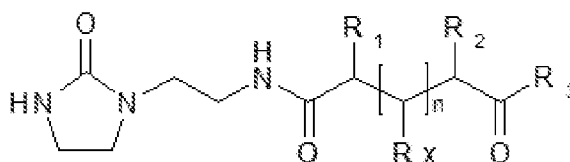
Des exemples de tels composés modificateurs sont ceux de formule A-L₁-CO-L₂-W₁

où :

A, L₁ et L₂ ont les significations indiquées précédemment, et

W₁ est une fonction acide carboxylique, ester, anhydride ou chlorure d'acyle.

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, le composé modificateur répond à la formule (IV) :

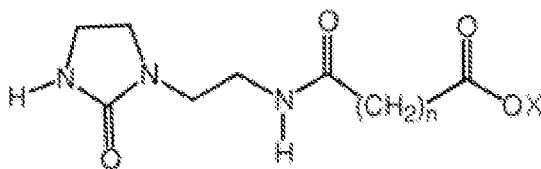


(IV)

dans laquelle : R₁, R₂ et chacun des groupes R_x désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe -OH ou un groupe -CH₃, de préférence un atome d'hydrogène ; n va de 2 à 12 et est de préférence égal à 2, 4 ou 6, plus préférentiellement à 2 ; et R₃ désigne un groupe -OH, un groupe -OCH₃ ou un atome de chlore, de préférence un groupe -OCH₃.

Plus préférentiellement encore, le composé modificateur répond à la formule suivante (V) :

17



(V)

où n est compris entre 4 et 14 et X = H ou CH₃.

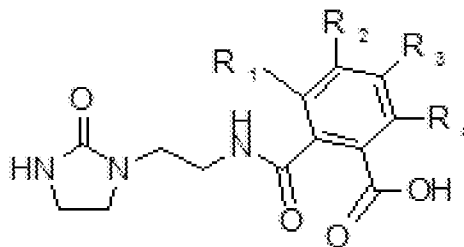
Ce composé est nouveau et fait donc également
5 l'objet de cette invention.

Les composés modificateurs précités peuvent être obtenus en faisant réagir de l'UDETA (ou 2-aminoéthyl)imidazolidin-2-one) sur :

- un anhydride alicyclique, tel que l'anhydride
10 glutarique, succinique, maléique, citraconique, diglycolique ou itaconique, ou
- un anhydride aromatique, tel que les anhydrides 1,8-naphthalique, phtalique et isatoïque, ou
- un acide dicarboxylique, tel que l'acide
15 adipique, ou
- un diester d'acide carboxylique, tel que l'adipate de diméthyle ou le téréphtalate de diméthyle, ou
- un chlorure d'acide dicarboxylique.

20 L'UDETA peut elle-même être préparée par réaction de l'urée avec la diéthylène triamine (DETA). D'autres composés modificateurs similaires peuvent être obtenus en remplaçant l'UDETA par l'UTETA ou l'UTEPA, qui peuvent respectivement être préparées en faisant réagir de l'urée
25 sur la triéthylène tétramine (TETA) et la tétraéthylène pentamine (TEPA).

Selon une autre forme d'exécution de l'invention, le composé modificateur est choisi parmi les composés répondant à la formule (VI) :



(VI)

dans laquelle : R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent
indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy,
un groupe amino, un groupe nitro ou un groupe alkyle,
ainsi que leurs isomères de position et leurs esters,
chlorures d'acyle et anhydrides.

Comme indiqué précédemment, le composé modificateur
peut en variante réagir avec les fonctions acides de
l'acide dicarboxylique utilisé dans le procédé selon
l'invention. Dans ce cas, le rapport molaire des
fonctions amines de la diamine aux fonctions réactives du
composé modificateur est compris entre 1 et 8, étant
entendu que le nombre de moles de fonctions acides du
diacide est égal à la somme du nombre de moles des
fonctions amines et réactives précitées.

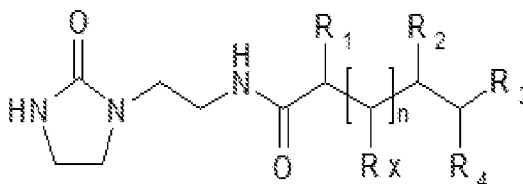
Dans ce mode de réalisation, le composé modificateur
a généralement pour formule : $A-L_1-CO-L_2-W_2$

où :

A , L_1 et L_2 ont les significations indiquées
précédemment, et

W_2 est un groupe OH ou NH_2 .

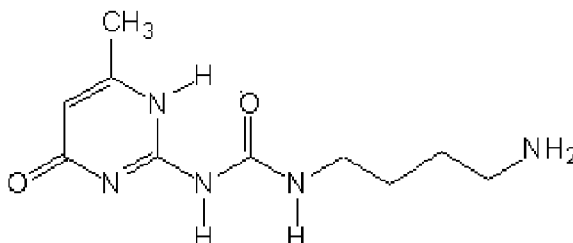
Un exemple d'un tel composé modificateur répond à la
formule (VII) :



(VII)

dans laquelle : R_1 , R_2 , R_x et n ont les significations données précédemment, R_3 désigne un groupe OH ou NH_2 et R_4 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle.

- 5 Un autre composé modificateur utilisable dans ce mode de réalisation est le dérivé d'uréido-pyrimidyle (UPy) suivant :



- 10 dont la synthèse est décrite dans l'exemple 1 du document FR 2 954 941.

- Comme indiqué précédemment, dans les deux formes d'exécution de l'invention mentionnées ci-dessus, c'est à dire **(i)** lorsque le composé modificateur réagit avec les fonctions amines de la diamine et **(ii)** lorsque le composé modificateur réagit avec les fonctions acides du diacide, le diacide peut être remplacé par un mélange de monoacide B1, diacide B2, triacide B3 etc..., et/ou la diamine peut être remplacée par un mélange de monoamine A1, diamine A2, triamine A3.... Dans ces cas, les quantités de polyacides et polyamines de fonctionnalité supérieure ou égale à 3 doivent être limitées de façon à ne pas atteindre le point de gel chimique.

- 20 Pour cela, les nombres de moles de chaque composant des mélanges sont choisis de façon à ce que le produit P suivant reste strictement inférieur à 1 :

$$P = \left(\frac{\sum_i n_{A_i} i^2}{\sum_i n_{A_i} i} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\sum_j n_{B_j} j^2}{\sum_j n_{B_j} j} - 1 \right)$$

où :

n_{A1} désigne, dans le cas **(i)** le nombre de moles de monoamine et dans le cas **(ii)** la somme des nombres de moles de monoamine et de composé modificateur,

5 n_{B1} désigne, dans le cas **(i)** la somme des nombres de moles de monoacide et de composé modificateur et dans le cas **(ii)** le nombre de moles de monoacide,

n_{A2} désigne le nombre de moles de diamine,

n_{B2} désigne le nombre de moles de diacide,

n_{A3} désigne le nombre de moles de triamine,

10 n_{B3} désigne le nombre de moles de triacide,

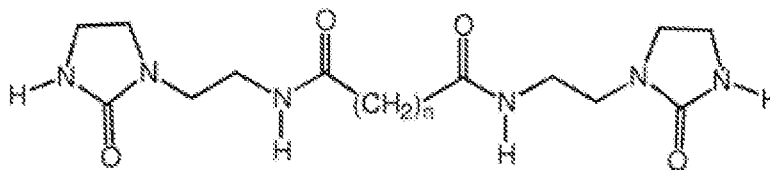
n_{Ai} ($i > 3$) désigne le nombre de moles de polyamine comportant i fonctions amine,

n_{Bj} ($j > 3$) désigne le nombre de moles de polyacide comportant j fonctions acides.

15

Synthèse du matériau supramoléculaire

Dans le procédé selon l'invention, on utilise un composé modificateur qui a été préalablement synthétisé, isolé et éventuellement purifié de façon à présenter une pureté d'au moins 90%. La synthèse de ce composé peut
20 éventuellement constituer une étape préliminaire du procédé selon l'invention. En revanche, il est exclu que ce composé soit synthétisé *in situ*, pour éviter la formation de produits indésirables tels que celui
25 illustré ci-dessous, obtenu à partir d'UDETA et d'un diacide carboxylique linéaire :



L'acide dicarboxylique, la diamine et le composé modificateur sont introduits, dans les rapports molaires indiqués précédemment, soit simultanément, soit
30 successivement dans un ordre quelconque, dans un

réacteur. La réaction de polycondensation est effectuée à une température de 50 à 200°C, par exemple de 160 à 200°C, pendant une durée allant de 1 à 24 heures, notamment de 4 à 6h. La réaction est habituellement effectuée sous agitation, par exemple à une vitesse de 200 à 350 tours/min. Elle est de préférence conduite en l'absence de solvant et avantageusement sous un flux de gaz inerte, tel que de l'azote, permettant d'évacuer l'eau et le méthanol produits lors de la réaction et de déplacer ainsi celle-ci vers la formation des oligo-amides recherchés.

L'évolution de la réaction peut être suivie par spectroscopie infrarouge. La disparition des bandes caractéristiques du diacide ou de la diamine au profit de l'amide permet de déterminer le moment où la réaction est achevée.

Cette réaction produit des oligo-amides de longueurs de chaîne variables, fonctionnalisés à chacune de leurs extrémités par des motifs associatifs et donc susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène réversibles en fonction de la température. Il a été observé que la longueur des chaînes obtenues, ainsi que leur fraction cristallisable, étaient directement liées aux rapports stoechiométriques précités. Ces derniers sont donc ajustés afin de permettre l'obtention d'un matériau ayant la cristallinité requise pour lui conférer de bonnes propriétés mécaniques et une masse moléculaire suffisamment faible pour présenter une faible viscosité à l'état fondu.

Le polycondensat obtenu à l'issue de ce procédé est semi-cristallin, caractérisé par exemple par une enthalpie de fusion supérieure à 10 J/g, et il a

généralement une température de fusion (T_f) comprise entre 120 et 260°C, de préférence entre 130 et 180°C, et plus préférentiellement entre 140 et 170°C, et une température de transition vitreuse (T_g) généralement
5 comprise entre -25°C et 100°C et de préférence entre -25°C et 10°C.

Sa masse moléculaire moyenne en nombre, telle que mesurée par GPC, est généralement inférieure à 4.500 g/mol, par exemple comprise entre 1.000 et
10 3.000 g/mol, mais elle peut en variante aller jusqu'à 10.000 g/mol.

Ce matériau présente une faible viscosité à l'état fondu, généralement inférieure à 10 Pa.s, de préférence inférieure à 1 Pa.s et typiquement comprise entre 0,1 et
15 0,5 Pa.s, à 30°C au-dessus de son point de fusion, et de bonnes propriétés mécaniques à l'ambiante et dans une large gamme de température au-dessus de l'ambiante, qui se traduisent par une contrainte à la rupture supérieure à 1 MPa, notamment supérieure à 3 MPa, de préférence
20 supérieure à 4 MPa, voire supérieure à 10 MPa, et éventuellement un comportement ductile en traction.

Les propriétés précitées sont mesurées suivant les techniques données dans la partie Exemples de cette description. Le matériau selon l'invention présente au
25 moins l'une, et de préférence toutes, ces propriétés.

Le matériau selon l'invention peut notamment être utilisé pour fabriquer des joints d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des semelles de chaussures, des emballages, des revêtements (peintures,
30 films, produits cosmétiques), des systèmes de piégeage et relargage d'actifs, des tubes à vide, et d'une manière générale des pièces devant présenter de bonnes résistance à la déchirure et/ou à la fatigue, des additifs

rhéologiques, des additifs pour le bitume ou des additifs pour colles thermofusibles, ou encore des matrices de composites.

5 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.

10

EXEMPLES

Méthodes de mesure

1. Analyse thermique : les échantillons ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Le protocole suivant a été appliqué : premier chauffage à 10°C/min de -100°C à 250°C, isotherme de 5 min à 250°C, refroidissement à -10°C/min jusqu'à -100°C, isotherme à -100°C pendant 5 min puis second chauffage jusqu'à 250°C à 10°C/min.
15 Les enthalpies de fusion ont été mesurées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis en mode « Sigmoidal tangent ». Les températures de fusion ont été déterminées au sommet du pic et les températures de transition vitreuse au point d'inflexion.
2. Rhéologie : la viscosité des échantillons a été mesurée avec un taux de cisaillement de 100s⁻¹, à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie cône-plan de diamètre 50 mm. L'échantillon était placé sous la géométrie préchauffée à 180°C.
25
3. Propriétés mécaniques : les propriétés en traction uniaxiale ont été étudiées sur des échantillons en forme d'haltères de 12 mm x 2 mm x 1,2 mm, à l'aide d'une machine de traction INSTRON 5564. Les essais ont
30

été effectués à température ambiante, avec une vitesse de 2 mm/min. Trois tests indépendants ont été réalisés pour chaque matériau et la moyenne des résultats de ces trois tests a ensuite été calculée.

5

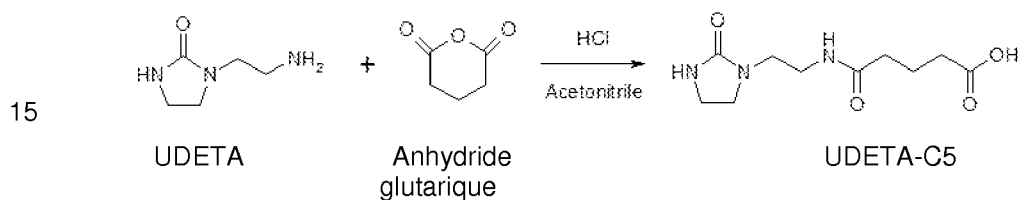
Exemple 1 : Préparation de composés modificateurs selon l'invention

Cet exemple illustre la synthèse de différents composés modificateurs utilisés selon l'invention.

10

Exemple 1A : ouverture d'anhydride

Le schéma réactionnel était le suivant :



Dans un premier temps, l'anhydride glutarique (7,95 g soit 0,07 mol) a été introduit dans une ampoule à addition. L'acétonitrile (15ml) a été ajouté à l'anhydride et solubilisé à 60°C sous agitation (la solubilisation n'était pas totale). Une solution d'UDETA (10 g soit 0,077 mol) dans l'acétonitrile (15 ml) a été préparée et introduite dans un ballon bicol muni d'un barreau aimanté et surmonté de l'ampoule à addition. Le ballon a été introduit dans un bain d'eau à température ambiante, quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 36-38% (soit 0,001 mol) ont ensuite été ajoutées et la solution d'anhydride a été introduite goutte à goutte sur une période de 30 minutes. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation durant 20h à température ambiante, puis à 40°C durant 4 heures. Le produit, qui

30

précipitait au fur et à mesure de sa formation sous forme de poudre blanche, a été récupéré par filtration (pompe à vide), lavé 2 fois à l'acétonitrile et séché sous cloche à température ambiante. Le produit obtenu était une

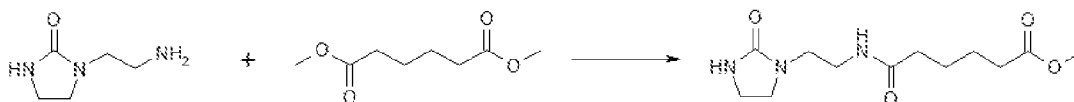
5 poudre blanche caractérisée chimiquement : la pureté du produit final a pu être aisément déterminée par RMN du proton.

Ce procédé peut être appliqué à la synthèse de composés modificateurs similaires, ayant des tailles de chaînes différentes.

10

Exemple 1B : condensation d'UDETA sur un diester

Le schéma réactionnel était le suivant :



Dans un ballon bicol muni d'un barreau aimanté ont été introduits l'UDETA (30 g soit 0,232 mol) et l'adipate de diméthyle (364,13 g soit 2,090 mol) en large excès (9

20 équivalents). Le mélange de départ transparent a été mis sous agitation et un flux d'azote a été mis en place afin d'évacuer le méthanol qui se formait dans le milieu réactionnel. Le ballon a été placé dans un bain d'huile

25 silicone chauffé à 140°C pendant une période de 6 heures. En fin de réaction, l'excès de diester a été évacué par distillation à 160°C sous vide statique au départ, à 180°C sous vide statique lorsque la distillation ralentissait, puis sous vide dynamique à 160°C pour

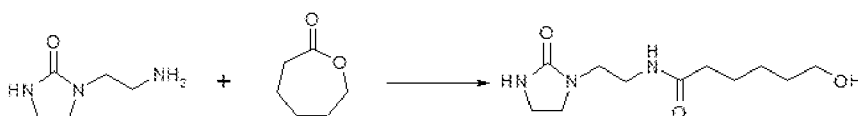
30 récupérer la plus grande quantité possible de diester. Enfin, le produit formé a été lavé cinq fois avec du pentane et séché sous cloche à température ambiante

durant 24 heures. Le produit final (UDETA-C6) a pu être caractérisé par RMN et présentait une bonne pureté.

Un procédé similaire peut être mis en œuvre en substituant un acide dicarboxylique ou un chlorure d'acide dicarboxylique au diester utilisé ci-dessus.

Exemple 1C : ouverture de lactone

Le schéma réactionnel était le suivant :

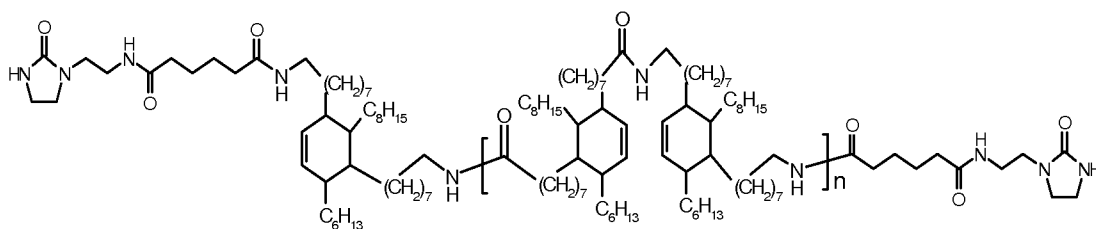


Dans un premier temps, l'UDETA (20 g soit 0,155 mol) a été solubilisée dans 30 ml d'acétonitrile dans un ballon bicol muni d'un barreau aimanté à température ambiante. Le ballon était surmonté d'une ampoule à addition dans laquelle a été introduite une solution de 18,3 ml (0,17 mol) de caprolactone dans 15 ml d'acétonitrile. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte dans le mélange réactionnel sur une période de 30 minutes à température ambiante. Le mélange a ensuite été laissé sous agitation durant 12 heures, puis 4 heures supplémentaires à 40°C. La solution a été concentrée à l'évaporateur rotatif et mise au congélateur durant 12 heures afin de cristalliser le produit de réaction qui a ensuite été récupéré par filtration, lavé à l'acétonitrile et séché sous cloche durant 6 heures. Le produit de réaction a pu être facilement analysé par RMN du proton pour en déterminer la pureté.

Une grande variété de lactones peuvent être ouvertes de la même façon et donner lieu à des chaînes carbonées fonctionnalisées.

Exemple 2 : Préparation d'un oligo-amide supramoléculaire à base de dimère d'acide

On a condensé un diacide gras insaturé (Pripol[®] 1009), une diamine comportant un cycle et une insaturation (Priamine[®] 1074) et un composé modificateur obtenu tel que décrit à l'Exemple 1B (UDETA-C6), pour obtenir les composés de formule suivante :



où n variait de 0 à 3.

La réaction a été effectuée dans un réacteur double paroi de diamètre 60 mm et de volume nominal de 1L, régulé à l'aide d'un bain thermostaté à circulation d'huile siliconée dont les tuyaux étaient renforcés par une gaine métallique. Ce réacteur était surmonté d'un agitateur mécanique et était pourvu d'une vanne de fond, d'une entrée de gaz et d'un bulleur. La réaction était suivie par infrarouge et les produits de réaction ont été analysés par RMN et GPC.

Le produit correspondant à $n = 1$ a ainsi été synthétisé de la manière suivante.

52,5 g (0,18 mol) de Pripol[®] 1009 ont été pesés et introduits dans le réacteur. On a ensuite introduit dans le réacteur 101,01 g (0,37 mol) de Priamine[®] 1074 puis 50 g (soit 0,18 mol) d'UDETA-C6. Le réacteur a alors été fermé et chauffé à 180°C sous une agitation de 280 tours/minute. Un flux d'azote de 300 ml/minute a été mis en place à l'aide d'un tuyau pouvant résister à de hautes

températures. Ce tuyau a été introduit au plus près du mélange sous agitation. Une sortie de gaz reliée à un bulleur permettait de vérifier l'étanchéité du réacteur et de retenir le méthanol formé au cours de la réaction.

5 Un suivi par infrarouge (IR) a été mis en place pour déterminer le moment où le chauffage devait être arrêté. L'analyse en spectroscopie IR confirmait la disparition de la bande ν (C=O) de la fonction carboxylate vers 1394 cm^{-1} et l'apparition de la bande ν (C=O) de l'amide vers
10 1650 cm^{-1} . La réaction était complète au bout de 6 heures et l'oligomère obtenu a été récupéré au niveau de la vanne de fond dans un bécher en téflon. Le produit obtenu cristallisait assez rapidement dans le bécher et n'y adhérait pas. Il a ainsi pu être facilement être récupéré
15 et analysé.

Tous les échantillons de cet exemple ont été obtenus de la même manière. Les produits différaient par leurs tailles de chaînes, qui dépendait elle-même de la valeur de n , c'est-à-dire du rapport molaire des fonctions
20 acides du diacide aux fonctions réactives du composé modificateur. Deux exemples comparatifs ont en outre été réalisés, en utilisant des composés modificateurs qui n'entrent pas dans le champ de la présente invention. Enfin, un exemple supplémentaire a été réalisé en
25 substituant le Pripol® 1017 au Pripol® 1009. Les différents essais réalisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

n=0	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0	0.0	1026
Priamine	274	0.184325	50.5	
UDETA-C6	271.26	0.184325	50	

n=1	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.184325	52.5	2108
Priamine	274	0.36865	101.0	
UDETA-C6	271.26	0.184325	50	

n=2	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.03985 965	11.4	3190
Priamine	274	0.05978 947	16.4	
UDETA-C6	271.26	0.01992 982	5.40616 421	

n=3	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.04568 421	13.0	4272
Priamine	274	0.06091 228	16.7	
UDETA-C6	276.26	0.01522 807	4.2	

Contre exemple 2-1	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.008394 16	2.41	1911
Priamine	274	0.016788 32	4.60	
Mono-lauroyl adipamide*	327.51	0.008394 16	2.75	

*produit de la réaction de la dodécylamine avec l'adipate de diméthyle

Contre exemple 2-2	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.00930 657	2.46	1656
Priamine	274	0.01861 314	5.10	
Acide laurique	200.32	0.00930 657	1.86	

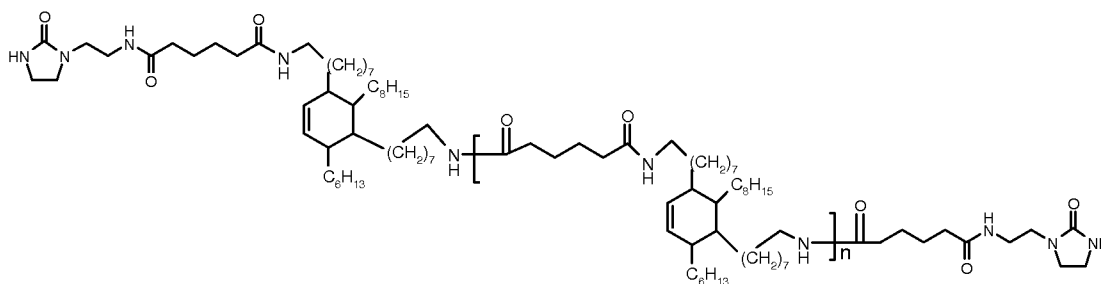
5

	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1017	288,66	0,02764498	7,98	2080
Priamine	274	0,20189781	55,32	
UDETA-C6	271,26	0,02764875	7,50	

Exemple 3 : Préparation d'un oligo-amide supramoléculaire à base d'acide adipique

10

Une seconde série d'échantillons a été préparée de manière similaire à l'Exemple 2, en remplaçant le Pripol® 1009 par l'acide adipique, pour obtenir des matériaux répondant à la formule suivante :



15

où n variait de 0 à 3.

Comme dans l'Exemple 2, un échantillon comparatif a également été préparé en remplaçant l'UDETA-C6 par un composé modificateur n'entrant pas dans le champ de l'invention. Les conditions de préparation des échantillons de cette série sont résumées dans le tableau ci-dessous :

n=0	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0	0.00	1026
Priamine	274	0.184325	50.50	
UDETA-C6	271.26	0.184325	50.00	
n=0, 33	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0.04204	3.03	1387
Priamine	274	0.16819	46.11	
UDETA-C6	271.26			

n=1	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0.042394 75	3.09	1062
Priamine	274	0.084789 5	23.27	
UDETA-C6	271.26	0.042394 75	11.50	

n=2	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0.03880 779	2.80	1372
Priamine	274	0.05821 168	15.95	
UDETA-C6	271.26	0.01940 389	5.26	
n=3	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0.04125	3.00	1693
Priamine	274	0.055	15.07	
UDETA-C6	276.26	0.01375	3.80	
Contre exemple 3-1	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0.03880 779	2.82	1201
Priamine	274	0.05821 168	15.95	
Mono-lauroyl adipamide*	185.35	0.01940 389	3.60	

*produit de la réaction de la dodécylamine avec l'adipate de diméthyle

5 **Exemple 4 : Evaluation des propriétés des matériaux supramoléculaires**

Les matériaux préparés aux Exemples 2 et 3 ont été soumis aux différents tests présentés plus haut, en vue d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. Les matériaux synthétisés selon l'exemple 3

ont été recuits pendant 1h à 100°C avant mesure de leur enthalpie de fusion.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

5

Ex. 2	n	Mn théo (g/mol)	Tg (°C)	Tf (°C)	η (180°C, 100 s ⁻¹)	Contrainte rupt. (MPa)	Allong. Rupt. (%)	ΔH fus. (J/g)
Contre -ex. 2-1 Contre -ex. 2-2	0	1026	1.3	164	0.08	/	/	41
	0.33	1387	3.2	163	0.12	/	/	26
	1	2108	-9.3	160	0.16	4.6	30	25
	2	3190	-16.6	155.6	0.25	1.8	36	15
	3	4272	-18	153.2	0.39	1.3	31	6.2
	1	3303	-24.7	107	0.08	2.3	15	6.2
	1	3048	/	21	0.08	Liquide visqueux	/	/
Ex. 3	n	Mn théo (g/mol)	Tg (°C)	Tf (°C)	η (180°C, 100 s ⁻¹)	Contrainte rupt. (MPa)	Elong. Rupt. (%)	ΔH fus. (J/g)
Contre -ex. 3-1	0	1026	3.3	166	0.08	/	/	41
	1	1683	6.1	155.8		7	7.7	27.08
	2	2339	9	156	0.21	7.6	24.7	21
	3	3005	-4.6	149		12.2	28	12.37
	1	1403	-26.2	111.9	0.19	3.8	8	22

Il ressort de ces essais que le remplacement du composé modificateur selon l'invention par un autre composé ne comportant pas d'hétérocycle azoté résulte en un matériau ayant un point de fusion inférieur à 120°C, qui est insuffisant pour de nombreuses applications, voire en un matériau qui n'est pas solide mais se présente sous forme d'un liquide visqueux à température ambiante. En outre, les matériaux préparés en l'absence de diacide (n=0) ou en présence d'une quantité insuffisante de diacide (n = 0,33) étaient trop fragiles pour être démoulés et n'ont donc pas pu être testés.

En outre, il a été observé que les propriétés ci-dessus des matériaux selon l'invention étaient similaires

20

à celles obtenues en utilisant un polyamide-6 typique, de poids moléculaire égal à 18.000 g/mol. Toutefois, leur viscosité à l'état fondu est plus de 100 fois inférieure à celle de ce type de polymères, ce qui facilite grandement leur mise en œuvre.

Exemple 5 (comparatif) : Matériaux obtenus en remplaçant le composé modificateur par l'UDETA

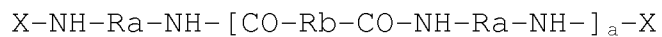
On a préparé un oligo-amide comparatif, en utilisant UDETA au lieu du groupe modificateur UDETA-C6 selon l'invention. Ce matériau a été préparé suivant un procédé similaire à celui indiqué à l'Exemple 2, à partir de 50 g de Pripol® 1009 (0.175 mol), 24 g de Priamine® 1074 (0.088 mol) et 11.32 g d'UDETA (0.088 mol), excepté que la Priamine® et l'UDETA ont été introduits dans le réacteur chauffé à 180°C avant d'ajouter le Pripol® 1009.

Le produit obtenu se présentait, à l'ambiante, sous la forme d'un liquide très visqueux ne présentant aucune propriété mécanique significative. Sa viscosité était inférieure à 0.3 Pa.s à 180°C.

REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant des oligo-amides X.Y
linéaires ou ramifiés, terminés à plus de 90% en nombre
5 de leurs extrémités par un même groupe $-M-L_2-CO-L_1-A$ où :
A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle
azoté ; L_1 est une liaison chimique ou un bras espaceur
constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou
10 insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue
par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ; L_2
est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée,
cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone,
éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes
15 oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs
groupes $-OH$ et/ou un ou plusieurs atomes de chlore ; et M
est choisi parmi les groupes CO, NH et O.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en
ce qu'il comprend des oligomères répondant à la formule
20 (Ia) ci-dessous :



(Ia)

où :

Ra désigne une chaîne hydrocarbonée saturée ou
25 insaturée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs
atomes d'oxygène et/ou d'azote,

Rb désigne une chaîne hydrocarbonée saturée ou
insaturée,

a désigne le nombre moyen de motifs par chaîne et
30 est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 20, de
préférence inférieur ou égal à 9, plus préférentiellement
compris entre 1 et 3,

X désigne un groupement $A-L_1-CO-L_2-CO-$

où :

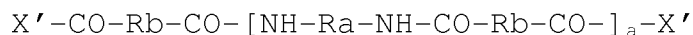
A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté,

5 L₁ est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène,

10 L₂ est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de chlore.

15

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des oligomères répondant à la formule :



(Ib)

20 où :

Ra désigne une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,

25 Rb désigne une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée,

a désigne le nombre moyen de motifs par chaîne et est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 9, plus préférentiellement compris entre 1 et 3,

30 X désigne un groupement A-L₁-CO-L₂-M₁-

où :

A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté,

L₁ est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène,

L₂ est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de chlore,

M₁ est un atome d'oxygène ou un groupe NH.

4. Matériau selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'une au moins des chaînes Ra et Rb ne constitue pas une chaîne alkylène linéaire.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le groupe associatif est choisi parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle, de préférence imidazolidonyle.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente au moins l'une, et de préférence toutes, les propriétés suivantes :

- un caractère semi-cristallin, avec une température de fusion (T_f) comprise entre 120 et 260°C et une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre -25°C et 100°C,
- une masse moléculaire moyenne en nombre, telle que mesurée par GPC, inférieure à 4.500 g/mol,

- une viscosité à l'état fondu inférieure à 10 Pa.s,
- une contrainte à la rupture supérieure à 1 MPa.

5 7. Procédé de préparation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une étape de polycondensation :

(a) d'au moins un acide dicarboxylique,

(b) d'au moins une diamine, et

10 (c) d'au moins un composé modificateur de formule A-L₁-CO-L₂-W où : A est un groupe associatif comprenant un hétérocycle azoté ; L₁ est une liaison chimique ou un bras espaceur constitué d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ; L₂ est une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, cyclique ou non, renfermant au moins 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes oxo et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes -OH et/ou un ou plusieurs atomes de chlore ; W est un groupe réactif capable de réagir :

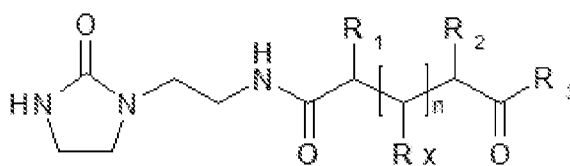
- soit avec les fonctions amines de la diamine, le rapport molaire des fonctions acides du diacide aux fonctions réactives du composé modificateur allant de 1 à 8, étant entendu que le nombre de moles de fonctions amines de la diamine est égal à la somme du nombre de moles des fonctions acides et réactives précitées,
- soit avec les fonctions acides du diacide, le rapport molaire des fonctions amines de la diamine aux fonctions réactives du composé modificateur allant de 1 à 8, étant entendu que le nombre de moles de fonctions acides du

diacide est égal à la somme du nombre de moles des fonctions amines et réactives précitées.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est un diacide aromatique, de préférence l'acide téréphtalique, ou un acide dicarboxylique linéaire et saturé, renfermant de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence un acide dicarboxylique linéaire et saturé renfermant de 4 à 12 atomes de carbone.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que la diamine est choisie parmi les polyétheramines comportant une chaîne polyéther linéaire ou ramifiée dont chaque extrémité porte un groupe amine primaire, les diamines et polyamines ramifiées dont la chaîne comporte un atome de soufre, et les dimères diamines issues d'acides gras végétaux éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés, de préférence parmi les dimères diamines issues d'acides gras végétaux qui peuvent être partiellement ou totalement hydrogénés.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le composé modificateur répond à la formule (IV) :

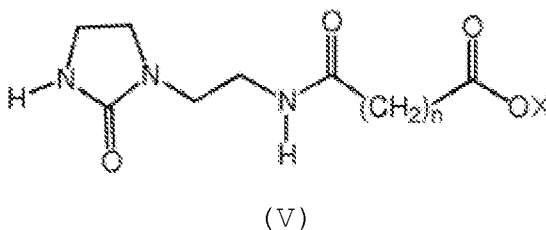


(IV)

30 dans laquelle : R₁, R₂ et chacun des groupes R_x désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe

-OH ou un groupe $-CH_3$, de préférence un atome d'hydrogène ; n va de 2 à 12 et est de préférence égal à 2, 4 ou 6, plus préférentiellement à 2 ; et R_3 désigne un groupe -OH, un groupe $-OCH_3$ ou un atome de chlore, de préférence un groupe $-OCH_3$.

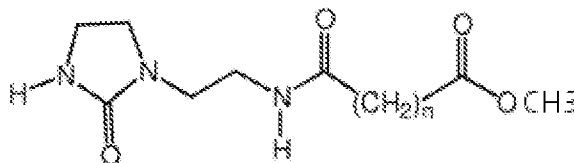
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé modificateur répond à la formule suivante (V) :



où n est compris entre 4 et 14 et $X=H$ ou CH_3 .

12. Utilisation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour fabriquer des joints d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des semelles de chaussures, des emballages, des revêtements, des systèmes de piégeage et relargage d'actifs, des tubes à vide, des additifs rhéologiques, des additifs pour le bitume, des additifs pour colles thermofusibles, ou des matrices de composites.

13. Composé de formule :



où n va de 4 à 14.

14. Utilisation du composé selon la revendication 13 comme composé modificateur dans le procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G69/34 C08G69/48 C08L101/02
 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)
 C08G 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, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/016041 A1 (ARKEMA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS-GENES [F]) 16 February 2006 (2006-02-16) cited in the application	1-8, 10-14
Y	page 1, line 5 - page 7, line 16; claims; examples 5,9	9
A	"Polyamide" In: "Kunststoff-Handbuch", 1966, Carl Hanser Verlag, München, XP002716476, vol. VI, pages 387-389, the whole document	1-14
	----- -/--	



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

7 May 2014

Date of mailing of the international search report

04/06/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050398

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/031965 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; DUFAURE NICOLAS [FR];) 25 March 2010 (2010-03-25) page 1, paragraph 1 page 1, last paragraph - page 5, paragraph 1 page 8, paragraph 2 - page 17, paragraph 2; claims -----	1-6,12
X	WO 2009/141558 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; MONTARNAL DAMIEN [FR]) 26 November 2009 (2009-11-26) cited in the application page 5, line 8 - page 18, line 21; claims; examples -----	1-6,12
X	WO 2012/156610 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; JOUSSET DOMINIQUE [FR]; DUFAURE NICOLAS [FR]; VAN) 22 November 2012 (2012-11-22)	1-6,12
Y	page 3, line 20 - page 10, line 7 page 11, line 9 - page 15, line 3 page 19, line 21 - page 20, line 28; claims; example 1 -----	9
X	WO 2012/052673 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; DEYRAIL YVES [FR]; DUFRENNE ANTHONY [FR]; DEVISME) 26 April 2012 (2012-04-26) page 6, line 1 - page 8, line 24 page 9, line 28 - page 15, line 5 page 20, line 17 - page 28, line 16 page 30, line 4 - page 35, line 15 page 37, line 14 - page 42, line 6; claims; example 1 -----	1-6,12
A	MONTARNAL D ET AL: "Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 23, 17 June 2009 (2009-06-17), pages 7966-7967, XP002716512, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA DOI: 10.1021/JA903080C the whole document -----	1-8
A	WO 2006/087475 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS [FR]; LEIBLER LUDWIK [FR]; COR) 24 August 2006 (2006-08-24) cited in the application page 2, lines 16-22 page 3, line 22 - page 15, line 15; claims; examples ----- -/--	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050398

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CARTTON E ASH SHELL CHEMICAL COMPANY HOUSTON TX ET AL: "Multilayer aliphatic polyketone/polyamide polymer structures (Carlton E. Ash, Dixie G. Waters, Richard L. Danforth, Shell Chemical Company; Todd F. Volyn, Shell Oil Company)", RESEARCH DISCLOSURE, MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, vol. 406, no. 21, 1 February 1998 (1998-02-01), XP007122370, ISSN: 0374-4353 page 5, lines 1-9 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050398

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006016041	A1	16-02-2006	AT 455134 T 15-01-2010
		CN 101031594 A 05-09-2007	
		EP 1778741 A1 02-05-2007	
		EP 2157106 A1 24-02-2010	
		ES 2339576 T3 21-05-2010	
		JP 4918036 B2 18-04-2012	
		JP 2008505998 A 28-02-2008	
		KR 20070043827 A 25-04-2007	
		KR 20080096835 A 03-11-2008	
		US 2008221272 A1 11-09-2008	
		US 2011135859 A1 09-06-2011	
		WO 2006016041 A1 16-02-2006	
WO 2010031965	A1	25-03-2010	CN 102159599 A 17-08-2011
		EP 2326677 A1 01-06-2011	
		FR 2936248 A1 26-03-2010	
		JP 2012503061 A 02-02-2012	
		US 2011245421 A1 06-10-2011	
		WO 2010031965 A1 25-03-2010	
WO 2009141558	A2	26-11-2009	CN 102131846 A 20-07-2011
		EP 2276790 A2 26-01-2011	
		FR 2930777 A1 06-11-2009	
		JP 5254431 B2 07-08-2013	
		JP 2011522909 A 04-08-2011	
		US 2011059280 A1 10-03-2011	
		WO 2009141558 A2 26-11-2009	
WO 2012156610	A1	22-11-2012	FR 2975400 A1 23-11-2012
		WO 2012156610 A1 22-11-2012	
WO 2012052673	A1	26-04-2012	CN 103168079 A 19-06-2013
		EP 2630194 A1 28-08-2013	
		FR 2966465 A1 27-04-2012	
		JP 2013540193 A 31-10-2013	
		US 2013261255 A1 03-10-2013	
		WO 2012052673 A1 26-04-2012	
WO 2006087475	A1	24-08-2006	CN 101160359 A 09-04-2008
		EP 1848776 A1 31-10-2007	
		FR 2882061 A1 18-08-2006	
		JP 2008530064 A 07-08-2008	
		US 2009062551 A1 05-03-2009	
		WO 2006087475 A1 24-08-2006	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050398

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G69/34 C08G69/48 C08L101/02 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 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, CHEM ABS Data, 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	WO 2006/016041 A1 (ARKEMA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS-GENES [F]) 16 février 2006 (2006-02-16) cité dans la demande	1-8, 10-14
Y	page 1, ligne 5 - page 7, ligne 16; revendications; exemples 5,9 -----	9
A	"Polyamide" In: "Kunststoff-Handbuch", 1966, Carl Hanser Verlag, München, XP002716476, vol. VI, pages 387-389, le document en entier ----- -/-	1-14
☒ 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 7 mai 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/06/2014
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 Otegui Rebollo, Juan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/031965 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; DUFAURE NICOLAS [FR];) 25 mars 2010 (2010-03-25) page 1, alinéa 1 page 1, dernier alinéa - page 5, alinéa 1 page 8, alinéa 2 - page 17, alinéa 2; revendications -----	1-6,12
X	WO 2009/141558 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; MONTARNAL DAMIEN [FR]) 26 novembre 2009 (2009-11-26) cité dans la demande page 5, ligne 8 - page 18, ligne 21; revendications; exemples -----	1-6,12
X	WO 2012/156610 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; JOUSSET DOMINIQUE [FR]; DUFAURE NICOLAS [FR]; VAN) 22 novembre 2012 (2012-11-22)	1-6,12
Y	page 3, ligne 20 - page 10, ligne 7 page 11, ligne 9 - page 15, ligne 3 page 19, ligne 21 - page 20, ligne 28; revendications; exemple 1 -----	9
X	WO 2012/052673 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; DEYRAIL YVES [FR]; DUFRENNE ANTHONY [FR]; DEVISME) 26 avril 2012 (2012-04-26) page 6, ligne 1 - page 8, ligne 24 page 9, ligne 28 - page 15, ligne 5 page 20, ligne 17 - page 28, ligne 16 page 30, ligne 4 - page 35, ligne 15 page 37, ligne 14 - page 42, ligne 6; revendications; exemple 1 -----	1-6,12
A	MONTARNAL D ET AL: "Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 23, 17 juin 2009 (2009-06-17), pages 7966-7967, XP002716512, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA DOI: 10.1021/JA903080C le document en entier -----	1-8
A	WO 2006/087475 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS [FR]; LEIBLER LUDWIK [FR]; COR) 24 août 2006 (2006-08-24) cité dans la demande page 2, ligne 16-22 page 3, ligne 22 - page 15, ligne 15; revendications; exemples ----- -/--	1-14

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	CARTTON E ASH SHELL CHEMICAL COMPANY HOUSTON TX ET AL: "Multilayer aliphatic polyketone/polyamide polymer structures (Carlton E. Ash, Dixie G. Waters, Richard L. Danforth, Shell Chemical Company; Todd F. Volyn, Shell Oil Company)", RESEARCH DISCLOSURE, MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, vol. 406, no. 21, 1 février 1998 (1998-02-01), XP007122370, ISSN: 0374-4353 page 5, ligne 1-9 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050398

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006016041 A1	16-02-2006	AT 455134 T CN 101031594 A EP 1778741 A1 EP 2157106 A1 ES 2339576 T3 JP 4918036 B2 JP 2008505998 A KR 20070043827 A KR 20080096835 A US 2008221272 A1 US 2011135859 A1 WO 2006016041 A1	15-01-2010 05-09-2007 02-05-2007 24-02-2010 21-05-2010 18-04-2012 28-02-2008 25-04-2007 03-11-2008 11-09-2008 09-06-2011 16-02-2006
WO 2010031965 A1	25-03-2010	CN 102159599 A EP 2326677 A1 FR 2936248 A1 JP 2012503061 A US 2011245421 A1 WO 2010031965 A1	17-08-2011 01-06-2011 26-03-2010 02-02-2012 06-10-2011 25-03-2010
WO 2009141558 A2	26-11-2009	CN 102131846 A EP 2276790 A2 FR 2930777 A1 JP 5254431 B2 JP 2011522909 A US 2011059280 A1 WO 2009141558 A2	20-07-2011 26-01-2011 06-11-2009 07-08-2013 04-08-2011 10-03-2011 26-11-2009
WO 2012156610 A1	22-11-2012	FR 2975400 A1 WO 2012156610 A1	23-11-2012 22-11-2012
WO 2012052673 A1	26-04-2012	CN 103168079 A EP 2630194 A1 FR 2966465 A1 JP 2013540193 A US 2013261255 A1 WO 2012052673 A1	19-06-2013 28-08-2013 27-04-2012 31-10-2013 03-10-2013 26-04-2012
WO 2006087475 A1	24-08-2006	CN 101160359 A EP 1848776 A1 FR 2882061 A1 JP 2008530064 A US 2009062551 A1 WO 2006087475 A1	09-04-2008 31-10-2007 18-08-2006 07-08-2008 05-03-2009 24-08-2006