

(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 décembre 2006 (28.12.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/136715 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 67/00 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)

(74) Mandataire : GARCON, Stéphanie; Arkema, DRD/DPI,
4-8 cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La
Défense Cédex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/001426

(22) Date de dépôt international : 22 juin 2006 (22.06.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0506439 24 juin 2005 (24.06.2005) FR
60/729,524 24 octobre 2005 (24.10.2005) US

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

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 4/8, cours Michelet,
F-94800 Puteaux (FR). CENTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue
Michel-Ange, F-75794 Paris Cédex 14 (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : EL BOU-
NIA, Nour-Eddine [FR/FR]; 24, avenue du Dr Dhers,
F-64300 Orthez (FR). LEIBLER, Ludwik [FR/FR]; 29,
avenue de Lamballe, F-75016 Paris (FR). TENCE-GI-
RAULT, Sylvie [FR/FR]; 144, avenue du Général de
Gaulle, F-92130 Issy-les-Moulineaux (FR). SOULIE-ZI-
AKOVIC, Corinne [FR/FR]; 40, rue Pascal, F-75013
Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYMER MATERIALS CONTAINING CARBON NANOTUBES, METHOD FOR PREPARING SAME FROM A
PREMIX WITH A DISPERSANT

(54) Titre : MATÉRIAUX POLYMERES CONTENANT DES NANOTUBES DE CARBONE, LEUR PROCÉDE DE PREPA-
RATION A PARTIR DE PRE-MELANGE AVEC UN AGENT DE DISPERSION

(57) Abstract: The invention concerns a polymer material containing carbon nanotubes prepared from a pre-mix of carbon nanotubes and at least one copolymer with polyamide blocks and polyester blocks and/or a copolymer with polyester blocks and polyether blocks, facilitating in particular dispersion of the carbon nanotubes in the polymer matrix. The polymer materials can be used as reinforcing agents and/or for their excellent electrical and thermal properties.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau polymère contenant des NTC qui est préparé à partir d'un pré-mélange de NTC et d'au moins un copolymère à blocs polyamides et blocs polyéthers (PEBA) et/ou un copolymère à blocs polyesters et blocs polyéthers, rendant la dispersion des NTC au sein de la matrice polymère particulièrement aisée. Les matériaux polymères peuvent être utilisés comme agents de renfort et/ou pour leurs excellentes propriétés électriques et thermiques.

WO 2006/136715 A1

**MATÉRIAUX POLYMERES CONTENANT DES NANOTUBES DE CARBONE,
LEUR PROCEDE DE PREPARATION A PARTIR DE PRE-MELANGE AVEC
UN AGENT DE DISPERSION**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne un procédé de dispersion de nanotubes de carbone au sein de matériaux polymères contenant des nanotubes de carbone ainsi que les matériaux polymères obtenus.

Du fait de leurs propriétés mécaniques et du ratio longueur/diamètre très élevés, les nanotubes de carbone (NTC) sont des matériaux présentant de
10 grands avantages, tels qu'agents de renfort. De plus leurs propriétés électriques et thermiques permettent également de les utiliser pour modifier les propriétés conductrices des matériaux dans lesquels ils sont incorporés.

Ils sont composés de feuillets graphitiques enroulés terminés par des hémisphères constitués de pentagones et d'hexagones de structure proche des
15 fullerènes.

On connaît des nanotubes composés d'un seul feuillet et l'on parle alors de SWNT (pour Single Wall Nanotubes) ou de nanotubes composés de plusieurs feuillets concentriques appelés alors MWNT (pour Multi Wall Nanotubes), les SWNT étant en général plus difficiles à fabriquer que les
20 MWNT.

Une fois synthétisés, les NTC se présentent sous forme pulvérulente, ce qui les rend de manipulation difficile avec des risques HSE pour les opérateurs.

25 TECHNIQUE ANTERIEURE

Dans EP 692.136 sont décrits des compositions polymères contenant jusqu'à 20 % en poids de NTC ; ces compositions, thermoplastiques ou thermodurcissables, sont préparées par mélange à l'état fondu des polymères avec les NTC. Or, on constate que la dispersion des NTC au sein de la matrice
30 polymère n'est pas homogène et les propriétés mécaniques et/ou électriques attendues sont insuffisantes.

Il existe une demande non satisfaite pour améliorer la façon de disperser des NTC au sein des matériaux polymères dans lesquels ils sont incorporés afin d'obtenir des matériaux plus homogènes.

EP 1.359.121 et EP 1.359.169 proposent d'améliorer la dispersion des NTC dans des matrices polymères par fonctionnalisation des NTC.

La demanderesse décrit dans EP 1.449.885 des mélanges de polyamide et de polyoléfine contenant des NTC, le polyamide pouvant être un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéther. Toutefois, ce document ne traite pas du problème de dispersion des nanotubes de carbone au sein de matrices polymères.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé permettant de disperser facilement des nanotubes de carbone au sein de matrices polymères.

Le procédé pour disperser les NTC mis au point par la demanderesse consiste à disperser et enrober les NTC par pré-mélange des NTC avec un agent de dispersion et d'enrobage choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers (PEBA) et/ou les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers.

Il est ensuite aisé d'introduire ce pré-mélange (NTC+agent de dispersion) dans des matrices polymères, par exemple par voie fondue ou par voie solvant.

Dans les pré-mélanges selon l'invention, les NTC peuvent représenter jusqu'à 70 parties en poids de la masse totale du pré-mélange.

Les nanotubes de carbone mis en œuvre peuvent être de tout type : MWNT, DWNT (double paroi), SWNT, fonctionnalisés ou non.

De préférence, les nanotubes de carbone ont un rapport de forme (L/D) supérieur ou égal à 5 et de préférence supérieur ou égale à 50 et avantageusement supérieur ou égal à 100.

Avantageusement, les nanotubes de carbone ont un diamètre compris entre 0,4 et 50 nm et une longueur comprise 100 et 100.000 fois leur diamètre.

Suivant un mode de réalisation de l'invention préférée, les nanotubes de carbone sont sous forme multi-parois (MWT), leur diamètre étant compris entre 5 et 30 nm et leur longueur étant supérieure ou égale à 0,3 μm .

La quantité de nanotubes de carbone représente de manière avantageuse de 0,1 à 70 parties en poids, et avantageusement de 0,1 à 30 parties en poids, et encore plus avantageusement de 0,5 à 20 parties en poids de la masse totale du pré-mélange.

A titre d'agent de dispersion, on peut citer les PEBA résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- 3) séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides. Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très

variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

On peut aussi faire réagir du polyétherdiamine, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant
5 essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

La quantité de blocs polyéther dans ces copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers représente en général 10 à 70% en poids du
10 copolymère.

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des
15 précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

Parmi les polymères à fonctions amide commerciaux, on peut par exemple citer les PEBA[®], VESTAMID[®] qui sont des PEBA.

20

A titre d'agent de dispersion, on peut citer les copolymères à blocs polyester et blocs polyéthers sont des polyétheresters à blocs. Ils sont constitués de blocs polyéthers souples qui sont les restes de polyétherdiols et de segments rigides (blocs polyester) qui résultent de la réaction d'au moins
25 un diacide carboxylique avec au moins un motif diol court allongeur de chaîne. Les blocs polyester et les blocs polyéthers sont reliés par des liaisons esters résultant de la réaction des fonctions acides de l'acide avec les fonctions OH du polyétherdiol. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du neopentylglycol, du cyclohexanediméthanol et des glycols
30 aliphatiques de formule $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10. Avantagement les diacides sont des acides dicarboxyliques aromatiques ayant de 8 à 14 atomes de carbone. Jusqu'à 50 % en mole de

l'acide aromatique dicarboxylique peut être remplacé par au moins un autre acide aromatique dicarboxylique ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et/ou jusqu'à 20 % en mole peut être remplacé par un acide aliphatique dicarboxylique ayant de 2 à 12 atomes de carbone.

5 A titre d'exemple d'acides aromatiques dicarboxyliques on peut citer l'acide téréphtalique, isophtalique, bibenzoïque, naphthalène dicarboxylique, l'acide 4,4'-diphénylenedicarboxylique, le bis(p-carboxyphényl) méthane, l'éthylène bis p-benzoïque acide, l'acide 1-4 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide éthylène bis (para oxybenzoïque), l'acide 1,3-
10 triméthylène bis (p-oxybenzoïque). A titre d'exemple de glycols on peut citer l'éthylène glycol, le 1,3 triméthylène glycol, le 1,4-tétraméthylèneglycol, le 1,6-hexaméthylène glycol, le 1,3 propylène glycol, le 1,8 octaméthylèneglycol, le 1,10-decaméthylène glycol et le 1,4-cyclohexane diméthanol. Les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéther sont par exemple des copolymères ayant
15 des motifs polyéthers dérivés de polyétherdiols tels que le PEG, le PPG ou le PTMG, des motifs diacide carboxylique tels que l'acide téréphtalique et des motifs glycol (éthane diol) ou butane diol, 1-4. L'enchaînement des polyéthers et des diacides forme les segments souples alors que l'enchaînement du glycol ou du butane diol avec les diacides forme les segments rigides du
20 copolyétherester. De tels copolyétheresters sont par exemple décrits dans les brevets EP 402 883 et EP 405 227. Ces polyétheresters sont des élastomères thermoplastiques ; ils peuvent contenir des plastifiants.

Parmi les poly éther ester à blocs commerciaux, on peut par exemple citer ainsi que les ARNITEL®, HYTREL®, LOMOD®.

25 Le pré-mélange peut être réalisé par voie solvant ou par voie fondue.

La voie solvant consiste à solubiliser l'agent de dispersion dans un solvant et à incorporer les NTC dans cette solution. A partir de cette solution contenant des NTC en dispersion, on peut préparer tout type d'objets de forme et de taille choisies, notamment de films, par remplissage par exemple d'un
30 moule de dimensions choisies et évaporation du solvant.

A titre d'exemples de solvants des PEBA, on peut par exemple citer les mélanges d'au moins un solvant des blocs polyéthers, tel que benzène,

chloroforme, dichlorométhane, éthanol et tétrahydrofurane, et d'au moins un solvant des blocs polyamides, tels que diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, hexafluoroisopropanol (HFIP), crésol.

La solution d'agent de dispersion, de solvant et de NTC est préparée à
5 des températures pouvant généralement aller de 0 à 100 °C, de préférence proches de la température ambiante (pour des raisons économiques) et inférieures aux températures d'ébullition des solvants ou des mélanges de solvants mis en œuvre.

La quantité de solvant mise en œuvre dépend de la solubilité de l'agent
10 de dispersion et peut représenter jusqu'à 90 parties en poids de la masse totale de la solution. On préfère cependant ne pas trop « diluer » les solutions d'agent de dispersion dans la mesure où l'étape suivante va consister à éliminer le solvant.

Les dispersions de NTC dans les solutions d'agent de dispersion sont
15 stables en durée et en température (plusieurs mois à température ambiante), ce qui est un avantage en cas de stockage avant incorporation de ces dispersions dans des matériaux polymères.

La seconde façon de préparer le pré-mélange selon l'invention consiste à
20 opérer par voie fondue : on chauffe l'agent de dispersion jusqu'à fusion complète et on introduit simultanément et/ou après sa fusion les NTC.

A titre d'exemples d'appareillage, on peut citer tout appareil de
mélangeage utilisable pour les agents de dispersion selon l'invention, tel que malaxeur, mélangeur interne, extrudeuse mono ou double vis, bus, les
25 mélangeur de type ultraturax, mélangeur à ultrasons ou tout type d'outil de mélange connu par l'homme de l'art.

La présente invention a également pour objet les matériaux polymères
comprenant au moins un pré-mélange tel que défini précédemment et une
30 matrice polymère.

Avantageusement la proportion de NTC dans le matériau polymère
mélange est de 1 à 20 parties en poids.

Par matrice polymère on entend toute composition à base de polymère(s) de toute nature : thermoplastique ou thermodurcissable, rigide ou élastomérique, amorphe, cristalline et/ou semi-cristalline, homopolymère, copolymère, ...qui sont compatibles avec au moins l'un des blocs de l'agent de dispersion ; ces compositions peuvent être des mélanges d'un ou plusieurs différents polymères avec divers additifs, adjuvants et/ou charges classiquement ajoutés aux polymères, tels que stabilisants, plastifiants, catalyseurs de polymérisation, colorants, pigments, lubrifiants, ignifugeants, renforts et/ou charges, solvants de polymérisation,...

La présente invention concerne également le procédé de préparation des matériaux polymères comprenant le pré-mélange selon l'invention décrit ci-dessus avec une matrice polymère compatible avec ledit pré-mélange. On peut opérer par exemple par voie fondue ou par voie solvant.

Le procédé de préparation peut utiliser différentes technologies telles que celles utilisées pour les caoutchoucs, les polymères, les liquides, selon la nature des polymères présents dans le matériau polymère final. On peut citer les mélangeurs internes, les extrudeuses mono ou double vis, les bus, les mélangeurs du type ultraturax, les mélangeurs à ultrasons ou tout type d'outil de mélange connu par l'homme de l'art.

Les matériaux polymères précédemment décrits peuvent être obtenus directement par mélange à l'état fondu du ou des matrices polymères et du pré-mélange, ce dernier faisant office de mélange-maître ou master batch comme décrit dans WO 91/03057 ou US 5.646.990, EP 692.136 ou US 5.591.382 US 5.643.502 ou US 5.651.922, US 6.221.283.

Les matériaux polymères précédemment décrits peuvent également être obtenus par voie solvant, en solubilisant le pré-mélange et la matrice polymère dans un ou plusieurs solvants suivie d'une étape d'élimination du ou des solvants, par exemple par évaporation.

A titre d'exemple de polymères compatibles avec les agents de dispersion, on peut citer

o **les polymères à fonctions amide**, on peut citer les polymères issus de la condensation :

5 - d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque (PA-11) et amino-12-dodécanoïque (PA-12) d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame (PA-6), oenantholactame et lauryllactame ;

10 - d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles que l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique ;

15 - ou des mélanges de certains de ces monomères ce qui conduit à des copolyamides, par exemple le PA-6/12 par condensation du caprolactame et du lauryllactame.

A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :

20 - le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodécanedioïque,

A titre d'exemples de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et des aminoacides on peut citer :

25 - le PA 6/6,6/12 résultant de la condensation de caprolactame et d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique et de lauryllactame

30 Le polymère à fonctions amide peut être plastifié. S'agissant du ou des plastifiants, ils sont en général choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA), l'éthyl toluène sulfonamide ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2 hexyle et le

parahydroxybenzoate de décyl-2 hexyle ; les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool ; et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tels que l'oligoéthylèneoxy malonate. Un plastifiant particulièrement préféré est le n-
5 butyl benzène sulfonamide (BBSA). Le ou les plastifiants peuvent être introduits dans le polyamide pendant la polycondensation ou ultérieurement. La proportion de plastifiant peut en général aller jusqu'à 30 % en poids du polymère à fonctions amide.

Le polymère à fonctions amide peut également être un copolymère à
10 blocs polyamides et blocs polyéthers (PEBA) tel que défini précédemment.

o **des polyuréthanes**, constitués de blocs polyéthers souples qui sont des restes de polyétherdiols et de blocs rigides (polyuréthanes) qui résultent de la réaction d'au moins un diisocyanate avec au moins un diol court. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi parmi les glycols cités plus haut dans la
15 description des polyétheresters. Les blocs polyuréthanes et les blocs polyéthers sont reliés par des liaisons résultant de la réaction des fonctions isocyanates avec les fonctions OH du polyétherdiol.

On peut encore citer les polyesteruréthanes par exemple ceux comprenant des motifs diisocyanates, des motifs dérivés de polyesters diols
20 amorphes et des motifs dérivés d'un diol court allongeur de chaîne. Ils peuvent contenir des plastifiants.

A titre d'exemple de polyuréthanes thermoplastiques commerciaux, on peut par exemple citer les ELASTOLLAN® de Elastogran Bayer.

o **des polymères à fonctions éther**, on peut citer les polyoxyalkylènes et
25 notamment le polyoxyméthylène (POM), les copolymères à blocs poly-(oxyde propylène- oxyde éthylène) et le polyphénylèneoxyde (PPO).

On peut également citer les polyalkylène glycols qui sont des polyéthers terminés par des fonctions hydroxyle, tel que le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol (PTMG) ainsi que les
30 copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers définis précédemment.

Parmi les polymères à fonctions éther commerciaux, on peut par exemple citer les ALCON®, HOSTAFORM qui sont du POM, les ARNITEL®,

HYTREL®, LOMOD® qui sont des poly éther ester à blocs ainsi que les PEBAX®, VESTAMID® qui sont des poly éther ester amide à blocs.

- **des polymères à fonctions dérivés d'acide de type ester**, et notamment les polymères de type (alkyl) acrylate ou polymères acryliques, les homo-et copolymères d'un ou plusieurs (alkyl)acrylates d'alkyle, qui sont
5 notamment décrits dans KIRK OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^{ème} édition, vol 1, pages 292-293 et vol 16, pages 475-478 et notamment les (co)polymères de méthacrylate de méthyle (PMMA).

On peut aussi citer les copolymères d'un ou plusieurs (alkyl)acrylates d'alkyle et d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le butadiène, le styène, l'isoprène.
10

On peut aussi citer les polymères contenant des motifs dérivés d'un ou plusieurs esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle. On peut par exemple citer les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, commercialisés notamment sous les
15 dénominations EVATANE®, ELVAX®, ULTRATHENE®.

- **des polycarbonates**
- **les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber) et les les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène) éventuellement maléisés,**
20
- **les copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, ou caoutchouc nitrile (NBR) comprenant éventuellement des fonctions carboxyliques,**
- **des polymères à fonctions vinyle**, homo- et copolymères, qui dérivent notamment de monomère(s) vinylique(s), tel que le chlorure de vinyle. A titre
25 d'exemple de polymères vinyliques on peut citer le polychlorure de vinyle (PVC), le PVC surchloré, éventuellement plastifiés, etc

Les matériaux polymères selon l'invention peuvent avantageusement remplacer les matériaux polymères contenant des NTC de l'état de la technique et être utilisés dans de nombreux domaines, notamment en électronique (selon
30 la température et leur structure, ils peuvent être conducteurs, semi-conducteurs ou isolants), en mécanique, par exemple pour le renfort des matériaux

composites (les NTC sont cent fois plus résistants et six fois plus légers que l'acier) et électromécanique (ils peuvent s'allonger ou se contracter par injection de charge) On peut par exemple citer les matériaux destinés par exemple à l'emballage de composants électroniques, au blindage électromagnétique et à la dissipation antistatique, tels que les boîtiers de téléphone portable, les ordinateurs, les appareils électroniques embarqués sur les véhicules automobiles, ferroviaires et aériens, les instruments médicaux, les conduites d'essence (fuel line), les revêtements ou coating antistatiques, des thermistors, des électrodes, notamment pour supercapacités, etc.

10

Exemples

Les produits suivants ont été mis en œuvre :

Agent de dispersion

PEBA1 comprenant des blocs polyéther en PTMG (2000g/mol) et des blocs PA-12 (600g/mol) sous forme de granulés de taille millimétrique

PEBA2 comprenant des blocs polyéther en PTMG (1000g/mol) et des blocs PA-11 (2000g/mol) sous forme de granulés de taille millimétrique

Particules de carbone

On utilise des nanotubes de carbone obtenus selon le procédé décrit dans WO 03/002456 A2. Ces nanotubes ont un diamètre compris entre 10 et 30 nm et une longueur $> 0,4 \mu\text{m}$. Ils sont de type multiparois (MWT) non purifiés et non fonctionnalisés et se présentent en totalité ou à plus de 98% sous forme distincte c'est-à-dire non agrégée.

25

Matériau Polymère:

PA-12 de $T_g = 35 \text{ °C}$ et de $T_f = 180 \text{ °C}$

PA-11 de $T_g = 45 \text{ °C}$ et de $T_f = 190 \text{ °C}$

(T_g , T_f : température de transition vitreuse et température de fusion mesurées par analyse enthalpique différentielle DSC)

30

Préparation des pré-mélanges :

Par voie solvant Dans un flacon contenant du CH_2Cl_2 , on introduit 10% en masse d'agent de dispersion 1/ ou 2/ et on laisse sous agitation à température ambiante jusqu'à ce que les granulés soient bien gonflés. Puis ensuite on ajoute du HFIP goutte à goutte jusqu'à ce que les granulés d'agent
5 de dispersion se solubilisent.

Pour le PEBA1, le ratio molaire du mélange de solvants CH_2Cl_2 /HFIP est 9/1, il est égal à 3/1 pour le PEBA 2/.

On disperse ensuite les NTC dans la solution d'agent de dispersion préparée précédemment. Dans tout ce qui suit, la concentration massique en
10 NTC est toujours exprimée par rapport à la quantité d'agent de dispersion qui représente 10 parties en poids de la masse totale de la solution.

Ainsi une solution dite à « 10 % en poids en NTC » contient un pré-mélange contenant 10 % en poids en.

Les dispersions qui ont été préparées sont à 0, 5, 10 et respectivement
15 20 % en poids en NTC.

Chaque dispersion ainsi obtenue est introduite dans un flacon fermé et laissée au repos plusieurs semaines à température ambiante de manière à suivre sa stabilité à long terme.

Au bout de 3 mois, toutes les dispersions restent visuellement stables.

20 Préparation de films par voie solvant

Ces dispersions stables de nanotubes sont versées dans des moules en Teflon® d'environ 5 cm de diamètre puis le solvant est évaporé sous atmosphère saturée en solvant . On obtient des films d'épaisseur moyenne variant entre 100 et 200 μm .

25 Aspect visuel des films Dès des concentrations très faibles en nanotubes, c'est-à-dire 1 % en poids de NTC dans le pré-mélange, les films présentent une teinte grise ; au-delà de 1 %, ils ne sont plus transparents. Pour des concentrations entres 1 et 5 % les films sont noirs, brillants, opaques et souples ; à partir de 10 % en poids de NTC, on observe une rugosité de surface
30 importante et ils perdent de ce fait un peu de leur brillance.

Propriétés mécaniques : Des petites éprouvettes parallélépipédiques ($17*5*0,3 \text{ mm}^3$) sont découpées pour tester les propriétés mécaniques du

matériau par analyse mécanique dynamique (DMA) à l'aide d'un appareil TA instrument (on travaille en tension dynamique à la fréquence de 1 Hz, avec une amplitude de déformation de 30 μm et une force de pré-charge de 0,02 N. L'intervalle de températures va de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- 5 Les valeurs du module de conservation (E') pour les pré-mélanges à base de PEBA2 sont données dans le tableau ci-dessous (en MPa)

	Pré-mélange PEBA2		
	0% NTC	1% NTC	10 %NTC
$E'(-120^{\circ}\text{C})$	2900	3700	2900
$E'(0^{\circ}\text{C})$	220	360	360
$E'(+120^{\circ}\text{C})$	57	65	80

- 10 Conductivité : on mesure la conductivité des pré-mélanges à base de PEBA1 et de PEBA2 ; on réalise des échantillons de 5 mm de largeur et d'épaisseur variant entre 100 et 400 μm . A chaque extrémité, les échantillons sont serrés entre 2 plaques de cuivre, de manière à laisser un entrefer de longueur 12,2 mm. Les plaques de cuivre sont reliées 2 à 2 à un générateur de courant qui délivre un courant continu de tension 9 V ; on mesure l'intensité du
- 15 courant traversant le circuit à l'aide d'un ampèremètre.

Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous.

Teneur en NTC	Pré-mélange PEBA1 Conductivité (S.m)	Pré-mélange PEBA2 Conductivité (S.m)
0%	10^{-7}	10^{-7}
5%	$8 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}
10%	10^{-1}	10^0
20%	10^0	10^0

- 20 Préparation de films par voie fondue

Les granulés d'agent de dispersion sont d'abord introduits dans une mini-extrudeuse 3g de DACA suivis des nanotubes à l'aide d'un piston, et le tout est mélangé pendant environ 2 min. La vitesse est ajustée à 100 trs/min et la température à 150°C pour les pré-mélanges à base de PEBA1 et à 180°C pour

25 les pré-mélanges à base de PEBA2.

Aspect visuel des joncs et films réalisés à partir des joncs :

Au toucher, tous les joncs sont brillants, souples et semblent homogènes.

- 5 Les films sont noirs, brillants, opaques et souples ; à partir de 10 % en poids de NTC, ils deviennent plus ternes.

Dispersion des pré-mélanges dans des matériaux polymères

10 A l'aide d'une mini extrudeuse 3g de DACA à 195 °C et avec un taux de cisaillement de 100 trs/min pendant 2 min, on extrude des joncs obtenus à partir de 10 parties en poids de film d'un des pré-mélanges à base PEBA1 décrit précédemment préalablement coupé en morceaux et de 90 parties en poids PA-12 ; les joncs sont parfaitement homogènes, lisses et brillants et présentent de bonnes propriétés mécaniques.

15 Dans des conditions opératoires similaires (température de l'extrudeuse 200 °C), on extrude des joncs à partir de 10 parties en poids de film d'un des pré-mélanges à base PEBA2 décrit précédemment préalablement coupé en morceaux et de 90 parties en poids de PA-11 ; les joncs sont également parfaitement homogènes, lisses et brillants et présentent de bonnes propriétés
20 mécaniques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dispersion de nanotubes de carbone (NTC) au sein
5 d'une matrice polymère consistant à :
- a) disperser et enrober les NTC par pré-mélange des NTC avec au moins un agent de dispersion.
 - b) introduire le pré-mélange issu de l'étape a) dans une matrice polymère.
- 10 2. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de dispersion est choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers (PEBA) et/ou les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers.
- 15 3. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les NTC représentent de 0,1 à 70 parties en poids, et avantageusement de 0,1 à 30 parties en poids, et encore plus avantageusement de 0,5 à 20 parties en poids de la masse totale du pré-mélange.
- 20 4. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pré-mélange est préparé par solubilisation du ou des agents de dispersion dans un ou plusieurs solvants simultanément ou préalablement à l'introduction des NTC dans la solution, suivie de l'élimination du ou des solvants.
- 25 5. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le pré-mélange est préparé par mélange des NTC avec le ou les agents de dispersion à l'état fondu suivie d'une étape de refroidissement du pré-mélange obtenu.
- 30 6. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice polymère est une matrice polymère à base de polymère(s) compatibles avec au moins l'un des blocs d'au moins un agent de dispersion, seuls ou en mélange, et contenant éventuellement un ou plusieurs additifs, adjuvants et/ou

charges classiquement ajoutés aux polymères, tels que stabilisants, plastifiants, catalyseurs de polymérisation, colorants, pigments, lubrifiants, ignifugeants, renforts et/ou charges, solvants de polymérisation.

7. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon
5 l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice polymère est à base d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les polymères à fonctions amides et/ou les polyuréthanes et/ou les polymères à fonctions éther et/ou les polymères à fonctions dérivés d'acide de type ester et/ou les polycarbonates et/ou les élastomères EPR et/ou élastomères EPDM
10 (éventuellement maléisés) et/ou les caoutchoucs nitriles (NBR) comprenant éventuellement des fonctions carboxyliques et/ou les polymères à fonctions vinyle,

8. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que
15 l'introduction du pré-mélange dans la matrice polymère est réalisée par voie fondue.

9. Procédé de dispersion de NTC au sein d'une matrice polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'introduction du pré-mélange dans la matrice polymère est réalisée par voie
20 solvant, par solubilisation/dispersion du ou des pré-mélanges et de la matrice polymère dans un ou plusieurs solvants, suivie de l'élimination du ou des solvants.

10. Pré-mélange susceptible d'être obtenu selon l'une des revendications 4 ou 5.

25 11. Matériau polymère susceptible d'être obtenu selon l'une des revendications 1 à 9.

12. Utilisation d'un matériau polymère tel que défini à la revendication 11 comme agent de renfort et /ou comme modifiant des propriétés conductrices et/ou thermiques.

30 13. Utilisation d'un matériau polymère selon la revendication 12 pour la réalisation :

- d'emballages de composants électroniques, le blindage électromagnétique et à la dissipation antistatique, tels que boîtiers de téléphone portable, ordinateurs, pour des appareils électroniques embarqués sur les véhicules automobiles, ferroviaires et aériens,

5

- d'instruments médicaux,
- de conduites d'essence (fuel line),
- des revêtements ou coating antistatiques,
- de thermistors,
- d'électrodes, notamment pour supercapacités.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/001426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L67/00 C08L71/00 C08J3/20 C08J5/06 C08L77/00
 C01B31/02 H01B1/24

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)
 C08J C08L H01B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/131147 A1 (BRULE BENOIT) 16 June 2005 (2005-06-16) * revendications 1-5 et 8; paragraphes 1-6, 8, 12, 46, 91, 160-161, exemples *	1-13
X	& EP 1 449 885 A (ATOFINA [FR]) 25 August 2004 (2004-08-25) cited in the application	1-13
X	WO 2005/035651 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY; NAGASAKI, YUKIO; KATAOKA, KAZUNOR) 21 April 2005 (2005-04-21) * see abstract *	1-13
	----- -/--	

 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 document 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

27 October 2006

Date of mailing of the international search report

03/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Okunowski, Françoise

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/001426

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 01 996 A1 (TUHH-TECHNOLOGIE-GMBH; TECHNISCHE UNIVERSITAET HAMBURG-HARBURG) 29 July 2004 (2004-07-29) * revendications 1-22; paragraphes 2-10, 20 , 41 et 47 *	1-13
X	US 2003/093107 A1 (PARSONAGE EDWARD ET AL) 15 May 2003 (2003-05-15) * revendications 1, 16-29 , 34 et 44-45; paragraphes 27, 29, 33, 36-48; exemple 7 *	1-13
X	EP 0 692 136 B (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC) 24 March 2004 (2004-03-24) cited in the application * revendications 1, 4-5 et 7; paragraphes 31-32 et 36; exemples *	1-13
X	WO 02/076888 A (UNIV BEN GURION [IL]; YERUSHALMI-ROZEN RACHEL [IL]; REGEV OREN [IL]) 3 October 2002 (2002-10-03) * cf. revendications 1-22; page 3, ligne 20 à page 4, ligne 15; page 7, lignes 17-24; page 8, lignes 11-15; exemples *	1-13
X	JP 2004 244490 A (TORAY INDUSTRIES) 2 September 2004 (2004-09-02) * see abstract *	1-13
X	KANG Y-AND TATON T-A: "Micelle-Encapsulated Carbon Nanotubes: A Route to Nanotube Composites" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 125, no. 19, 19 April 2003 (2003-04-19), pages 5650-5651, XP002988094 ISSN: 0002-7863 * document en entier *	1-13
X	SHVARTZMAN-COHEN R ET AL: "Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction" LANGMUIR, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 20, 2004, pages 6085-6088, XP002988093 ISSN: 0743-7463 * document en entier *	1-13
P,X	WO 2005/073305 A (UNIV BEN GURION [IL]; YERUSHALMI-ROZEN RACHEL [IL]) 11 August 2005 (2005-08-11) * revendications 12 et 23 *	1-13

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/001426

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2005/081781 A (ENTEGRIS, INC; BHATT, SANJIV, M) 9 September 2005 (2005-09-09) * revendications 1-4, 10-13 et 36-40; page 10, lignes 1-7; page 13, ligne 10 à page 14, ligne 14 * -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/001426

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005131147	A1	16-06-2005	CN 1539882 A EP 1449885 A1 JP 2004250707 A	27-10-2004 25-08-2004 09-09-2004
EP 1449885	A	25-08-2004	CN 1539882 A JP 2004250707 A US 2005131147 A1	27-10-2004 09-09-2004 16-06-2005
WO 2005035651	A	21-04-2005	CA 2542049 A1 EP 1672025 A1	21-04-2005 21-06-2006
DE 10301996	A1	29-07-2004	NONE	
US 2003093107	A1	15-05-2003	NONE	
EP 0692136	B	24-03-2004	AT 262724 T AU 692767 B2 AU 6418694 A BR 9405848 A CA 2159208 A1 DE 69433642 D1 DE 69433642 T2 EP 0692136 A1 ES 2217264 T3 JP 8508534 T JP 2004263191 A NZ 263476 A US 5591382 A WO 9423433 A1 US 5643502 A ZA 9402250 A	15-04-2004 18-06-1998 24-10-1994 26-12-1995 13-10-1994 29-04-2004 03-02-2005 17-01-1996 01-11-2004 10-09-1996 24-09-2004 24-03-1997 07-01-1997 13-10-1994 01-07-1997 01-11-1994
WO 02076888	A	03-10-2002	CA 2441560 A1 EP 1373138 A1 JP 2004531442 T US 2004131859 A1	03-10-2002 02-01-2004 14-10-2004 08-07-2004
JP 2004244490	A	02-09-2004	NONE	
WO 2005073305	A	11-08-2005	NONE	
WO 2005081781	A	09-09-2005	US 2005186378 A1	25-08-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/001426

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L67/00 C08L71/00 C08J3/20 C08J5/06 C08L77/00 C01B31/02 H01B1/24						
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) C08J C08L H01B						
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, PAJ, WPI Data, INSPEC						
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS						
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées				
X	US 2005/131147 A1 (BRULE BENOIT) 16 juin 2005 (2005-06-16) * revendications 1-5 et 8; paragraphes 1-6, 8, 12, 46, 91, 160-161, exemples *	1-13				
X	& EP 1 449 885 A (ATOFINA [FR]) 25 août 2004 (2004-08-25) cité dans la demande	1-13				
X	WO 2005/035651 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY; NAGASAKI, YUKIO; KATAOKA, KAZUNOR) 21 avril 2005 (2005-04-21) * see abstract *	1-13	-/--			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><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		"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				
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		"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				
"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)		"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				
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		"&" document qui fait partie de la même famille de brevets				
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée						
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 octobre 2006</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">03/11/2006</div>				
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Okunowski, Françoise</div>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/001426

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	DE 103 01 996 A1 (TUHH-TECHNOLOGIE-GMBH; TECHNISCHE UNIVERSITAET HAMBURG-HARBURG) 29 juillet 2004 (2004-07-29) * revendications 1-22; paragraphes 2-10, 20 , 41 et 47 *	1-13
X	US 2003/093107 A1 (PARSONAGE EDWARD ET AL) 15 mai 2003 (2003-05-15) * revendications 1, 16-29 , 34 et 44-45; paragraphes 27, 29, 33, 36-48; exemple 7 *	1-13
X	EP 0 692 136 B (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC) 24 mars 2004 (2004-03-24) cité dans la demande * revendications 1, 4-5 et 7; paragraphes 31-32 et 36; exemples *	1-13
X	WO 02/076888 A (UNIV BEN GURION [IL]; YERUSHALMI-ROZEN RACHEL [IL]; REGEV OREN [IL]) 3 octobre 2002 (2002-10-03) * cf. revendications 1-22; page 3, ligne 20 à page 4, ligne 15; page 7, lignes 17-24; page 8, lignes 11-15; exemples *	1-13
X	JP 2004 244490 A (TORAY INDUSTRIES) 2 septembre 2004 (2004-09-02) * see abstract *	1-13
X	KANG-Y AND TATON-T A: "Micelle-Encapsulated Carbon Nanotubes: A Route to Nanotube Composites" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 125, no. 19, 19 avril 2003 (2003-04-19), pages 5650-5651, XP002988094 ISSN: 0002-7863 * document en entier *	1-13
X	SHVARTZMAN-COHEN R ET AL: "Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction" LANGMUIR, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 20, 2004, pages 6085-6088, XP002988093 ISSN: 0743-7463 * document en entier *	1-13
P,X	WO 2005/073305 A (UNIV BEN GURION [IL]; YERUSHALMI-ROZEN RACHEL [IL]) 11 août 2005 (2005-08-11) * revendications 12 et 23 *	1-13

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2006/001426

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	<p>WO 2005/081781 A (ENTEGRIS, INC; BHATT, SANJIV, M) 9 septembre 2005 (2005-09-09) * revendications 1-4, 10-13 et 36-40; page 10, lignes 1-7; page 13, ligne 10 à page 14, ligne 14 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/001426

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005131147	A1	16-06-2005	CN 1539882 A EP 1449885 A1 JP 2004250707 A	27-10-2004 25-08-2004 09-09-2004
EP 1449885	A	25-08-2004	CN 1539882 A JP 2004250707 A US 2005131147 A1	27-10-2004 09-09-2004 16-06-2005
WO 2005035651	A	21-04-2005	CA 2542049 A1 EP 1672025 A1	21-04-2005 21-06-2006
DE 10301996	A1	29-07-2004	AUCUN	
US 2003093107	A1	15-05-2003	AUCUN	
EP 0692136	B	24-03-2004	AT 262724 T AU 692767 B2 AU 6418694 A BR 9405848 A CA 2159208 A1 DE 69433642 D1 DE 69433642 T2 EP 0692136 A1 ES 2217264 T3 JP 8508534 T JP 2004263191 A NZ 263476 A US 5591382 A WO 9423433 A1 US 5643502 A ZA 9402250 A	15-04-2004 18-06-1998 24-10-1994 26-12-1995 13-10-1994 29-04-2004 03-02-2005 17-01-1996 01-11-2004 10-09-1996 24-09-2004 24-03-1997 07-01-1997 13-10-1994 01-07-1997 01-11-1994
WO 02076888	A	03-10-2002	CA 2441560 A1 EP 1373138 A1 JP 2004531442 T US 2004131859 A1	03-10-2002 02-01-2004 14-10-2004 08-07-2004
JP 2004244490	A	02-09-2004	AUCUN	
WO 2005073305	A	11-08-2005	AUCUN	
WO 2005081781	A	09-09-2005	US 2005186378 A1	25-08-2005