(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 125 534**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 07911**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 77/06*** *(2020.12), C 09 J 177/06, B 29 C 45/14, H 01 M 10/052*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Composition polyamide.

(22) **Date de dépôt :** 22.07.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.01.23 Bulletin 23/04.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 25.10.24 Bulletin 24/43.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *BOSTIK SA Société Anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** HABRANT Héloïse et JARNIAS Stéphane.

(73) **Titulaire(s) :** BOSTIK SA Société Anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** Arkema France.

FR 3 125 534 - B1

Description

Titre de l'invention : Composition polyamide

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne une composition polyamide, ses utilisations, ainsi qu'un article moulé en dérivant et son procédé de fabrication.

[0002] La composition polyamide est particulièrement adaptée comme adhésif thermofusible pour le surmoulage à basse pression et à basse température d'une batterie thermosensible, par exemple une batterie lithium-polymère.

Arrière-plan technique

[0003] De nombreux dispositifs électroniques nomades sont équipés de batteries, permettant leur utilisation sans nécessiter d'être branchés sur le réseau de fourniture d'électricité. Afin de leur conférer une résistance suffisante, de les protéger des conditions environnementales, et d'éviter toute manipulation inappropriée par l'utilisateur, les batteries sont généralement conditionnées dans un boitier protecteur. De manière générale, les boitiers des batteries peuvent être formés par surmoulage à partir de matières plastiques, par exemple à partir de polyamides, injectés à basse pression.

[0004] Bien que des batteries présentant une performance satisfaisante soient déjà disponibles, par exemple les batteries lithium-ion, de nouvelles contraintes techniques (autonomie, performance, poids, etc.), industrielles (matières premières, etc.) et/ou réglementaires (interopérabilité, recyclabilité, etc.) nécessitent le développement de technologies alternatives telles que les batteries lithium-polymère.

[0005] Les batteries lithium-polymère (ou batteries ion lithium-polymère) – également dénommées LiPo, LIP, Li-poly, lithium-poly – sont des batteries rechargeables utilisant un électrolyte polymère, au lieu d'un électrolyte liquide. Ces batteries sont avantageuses en ce qu'elles peuvent être remplacées, sans détruire ou détériorer les dispositifs électroniques les contenant. Cela permet d'augmenter la durée de vie des dispositifs électroniques. En outre, cela permet le recyclage de la batterie, lorsque les dispositifs électroniques les contenant sont hors d'usage. Enfin, ces batteries présentent une performance satisfaisante. A contrario, ces batteries ont l'inconvénient d'être sensibles à la température et à la pression. Les procédés conventionnels de surmoulage à basse pression utilisés par exemple pour les batteries lithium-ion ne sont pas adaptés, en ce qu'ils utilisent des matières plastiques, par exemple des polyamides, devant être injectés à des températures élevées, généralement supérieures à 200°C, en raison notamment de leurs viscosités élevées.

[0006] Des procédés de surmoulage et/ou différentes compositions de polyamides sont bien connus.

[0007] Cependant, il existe un réel besoin de fournir de nouvelles compositions adhésives polyamide étant adaptées aux procédés d'injection à basse pression et à basse température. En particulier, il existe le besoin de fournir des compositions polyamides, adaptées aux procédés de surmoulage d'éléments thermosensibles, en particulier les batteries lithium-polymère.

[0008] Il existe notamment le besoin de fournir des compositions polyamides pouvant être injectées et moulées à des températures plus basses que les procédés de surmoulage conventionnels, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

[0009] Il existe aussi le besoin de fournir des compositions polyamides qui, après avoir été injectées et moulées sur des dispositifs thermosensibles, peuvent être recyclées facilement.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0010] La présente invention concerne une composition polyamide comprenant un polyamide étant le produit de polycondensation d'un composant acide et d'un composant amine,

[0011] le composant acide comprenant, par mole de composant acide :

[0012] - de 30 à 50 moles % de dimère(s) d'acides gras ;

[0013] - de 30 à 50 moles % de diacide(s) aliphatique(s) ;

[0014] - de 0 à 10 moles % de limiteur(s) de chaine ;

[0015] le composant amine comprenant, par mole de composant amine :

- de 10 à 40 moles % de diamine(s) cycloaliphatique(s) ; et

[0016] - de 50 à 80 moles % de diamine(s) aliphatique(s) comprenant de 3 à 12 atomes de carbone ;

[0017] - de 0 à 15 moles % de polyétheramine(s) ;

[0018] ladite composition polyamide ayant :

[0019] - une viscosité inférieure ou égale à 4 Pa.s à 185°C ; et

[0020] - une température de ramollissement allant de 150°C à 170°C.

[0021] La viscosité est mesurée selon la norme ASTM D3236-15 (2021), à l'aide d'un équipement Brookfield et d'une aiguille SC4-A27.

[0022] La composition polyamide selon l'invention a de préférence une viscosité à 185°C allant de 0,5 à 4 Pa.s, de préférence encore de 1 à 4 Pa.s, et encore plus préférentiellement de 2 à 3,5 Pa.s.

[0023] Le point de ramollissement peut être mesuré selon la norme ASTM D3461-18 (2018), en utilisant un équipement « Cup&Ball » et une rampe de température de 2°C/min.

[0024] La composition polyamide a de préférence une température de ramollissement allant de 150°C à 165°C, encore plus préférentiellement de 155°C à 165°C.

Dimères d'acides gras

[0025] Le composant acide peut comprendre, par mole de composant acide, de 40 à 50 moles %, de préférence de 42 à 49 moles %, et encore plus préférentiellement de 44 à 49 moles % de dimère(s) d'acides gras.

[0026] Les dimères d'acides gras sont des acides gras polymérisés qui désignent les composés produits à partir de réactions de couplage d'acides gras insaturés qui conduisent à des mélanges de produits portant deux fonctions acides. Le dimère d'acides gras peut être obtenu par réaction de dimérisation d'acides monocarboxyliques insaturés. Le dimère d'acides gras est donc le produit de réaction de couplage d'acides monocarboxyliques insaturés. Les acides monocarboxyliques insaturés peuvent être choisis parmi les acides monocarboxyliques insaturés comprenant de 10 à 22 atomes de carbones (C_{10} à C_{22}) ; préférentiellement parmi les acides monocarboxyliques insaturés comprenant de 12 à 18 atomes de carbones (C_{12} à C_{18}) ; très préférentiellement parmi les acides monocarboxyliques insaturés comprenant de 16 à 18 atomes de carbone (C_{16} à C_{18}).

[0027] Les dimères d'acides gras peuvent être obtenus, à partir d'acides monocarboxyliques insaturés, par des procédés bien connus tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet US 2,793,219 et US 2,955,121. Les acides monocarboxyliques insaturés peuvent être choisis parmi l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et leurs mélanges.

[0028] Selon qu'ils sont bruts ou distillés, les dimères d'acides gras peuvent présenter une teneur en dimères allant de 75 % à plus de 98 %, en mélange avec des quantités plus ou moins importantes de monomères, trimères et homologues supérieurs selon les grades commerciaux.

[0029] Des dimères d'acides gras sont disponibles commercialement sous les dénominations Radiacid® de Oleon, Pripol® de Croda, ou Unydime® de Kraton.

Diacides aliphatiques

[0030] Dans toute la description, les expressions « diacide » ou « diacide carboxylique » ou « acide dicarboxylique » désignent le même produit.

[0031] Le composant acide peut comprendre, par mole de composant acide, de 35 à 50 moles %, de préférence de 39 à 50 moles %, et encore plus préférentiellement de 42 à 48 moles % de diacide(s) aliphatique(s).

[0032] Le diacide aliphatique peut être choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés, de préférence parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés linéaires ou ramifiés.

[0033] Les acides dicarboxyliques peuvent être choisis dans le groupe constitué de l'acide succinique (acide butanedioïque) (C_4), l'acide glutarique (acide pentanedioïque) (C_5),

l'acide adipique (acide hexanedioïque) (C_6), l'acide pimélique (acide heptanedioïque) (C_7), l'acide subérique (acide octanedioïque) (C_8), l'acide azélaïque (acide nonanedioïque) (C_9), l'acide sébacique (acide décanedioïque) (C_{10}), l'acide undécanedioîque (C_{11}), l'acide dodécanedioïque (C_{12}), l'acide brassylique (acide tridécanedoïque) (C_{13}), acide tétradécanedioïque (C_{14}), l'acide pentadécanedioïque (C_{15}), l'acide thapsique (acide héxadécanedioïque) (C_{16}), et leurs mélanges ; encore plus préférentiellement parmi l'acide azélaïque (C_9), l'acide sébacique (C_{10}), l'acide dodécanedioïque (C_{12}) et de leurs mélanges.

[0034] De préférence, les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés comprennent de 4 à 22 atomes de carbone (C_{4-22}), encore plus préférentiellement de 6 à 20 (C_{6-20}), et encore plus préférentiellement de 9 à 18 (C_{9-18}).

[0035] Selon un mode de réalisation, l'acide sébacique (C10) ou l'acide dodécanedioïque (C_{12}) représente au moins 75 mole % des acides dicarboxyliques aliphatiques, de préférence au moins 80 mole %.

[0036] Le composant acide comprend au total au moins 70 moles %, de préférence au moins 80 moles %, et encore plus préférentiellement au moins 90 moles % de dimère(s) d'acide gras et de diacide(s) aliphatique(s).

Limiteurs de chaîne

[0037] Le polyamide peut être synthétisé en présence d'un ou plusieurs limiteur(s) de chaîne.

[0038] Le limiteur de chaine peut être choisi parmi les acides monocarboxyliques pouvant comporter au moins un hétéroatomes (O, S, Cl, F) ou les esters correspondant, ou les mono-isocyanates.

[0039] De préférence, le limiteur de chaine est un acide monocarboxylique.

[0040] L'acide monocarboxylique peut être choisi parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques, les acides alicycliques, les acides aromatiques monocarboxyliques et leurs mélanges.

[0041] L'acide monocarboxylique peut être un acide monocarboxylique aliphatique choisi parmi l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide pivalique, l'acide isobutyrique ou leurs mélanges.

[0042] L'acide alicyclique peut être un acide cyclohexanecarboxylique.

[0043] L'acide aromatique monocarboxylique peut être choisi parmi l'acide benzoïque, l'acide toluique, l'acide α-naphthalènecarboxylique, l'acide β-naphthalènecarboxylique, l'acide méthylnaphthalène carboxylique, l'acide phénylacétique et leurs mélanges.

[0044] De préférence, le limiteur de chaine est un acide monocarboxylique aliphatique.

[0045] On peut par exemple citer les Radiacid® disponibles commercialement chez Oleon.

[0046] Le composant acide peut comprendre, par mole de composant acide, de 1 à 10 moles % de limiteur(s) de chaine, de préférence de 3 à 10 moles %, et encore plus préférentiellement de 4 à 8 moles %.

Diamines aliphatiques

[0047] Le composant amine peut comprendre, par mole de composant amine, de 50 à 75 moles %, de préférence de 55 à 75 moles %, et encore plus préférentiellement de 55 à 70 moles % de diamine(s) aliphatique(s) comprenant de 3 à 12 atomes de carbone.

[0048] La diamine aliphatique peut être choisie parmi les diamines aliphatiques saturées linéaires ou ramifiée comprenant de 3 à 12 atomes de carbone.

[0049] Parmi les diamines aliphatiques ramifiées d'intérêt figurent la 2-méthylpentaméthylènediamine, la 1,3-pentanediamine, la méthylpentanediamine et la triméthylhexaméthylènediamine.

[0050] De préférence, la diamine aliphatique est choisie parmi les diamines aliphatiques linéaires saturées de formule H_2N-$(CH_2)_n$-NH_2 avec n allant de 3 à 12.

[0051] La diamine aliphatique peut être dans le groupe constitué de la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, la decanediamine et de leurs mélanges.

[0052] De préférence encore, la diamine aliphatique est l'hexanediamine.

Diamines cycloaliphatiques

[0053] Le composant amine peut comprendre, par mole de composant amine, de 20 à 40 moles %, de préférence de 25 à 40 moles %, et encore plus préférentiellement de 25 à 35 moles % de diamine(s) cycloaliphatique(s).

[0054] La diamine cycloaliphatique peut être choisie parmi la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-méthane, la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-éthane, la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-propane, la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)-butane, la bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), la p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (PACM), l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (PACP), l'isophoronediamine, la pipérazine, l'amino-éthylpipérazine, la dimethylpiperazine, la 4,4′-triméthylènedipiperidine, la 1,4-cyclohexanediamine, une diamine cycloaliphatique ayant un squelette carboné (par exemple le norbornyl méthane, le cyclohexylméthane, le dicyclohexylpropane, le di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane), et leurs mélanges.

[0055] De préférence, la diamine cycloaliphatique est la pipérazine.

[0056] Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication « Cycloaliphatic amines » (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-

Othmer, 4th Edition (1992), pp.386-405).

Polyétheramines

[0057] Le composant amine peut comprendre, par mole de composant amine, de 2 à 15 moles %, de préférence de 5 à 15 moles %, et encore plus préférentiellement de 5 à 12 moles % de polyétheramine(s).

[0058] La polyétheramine peut être choisie parmi les polyoxyalkylène diamines de masse moléculaire en nombre (Mn) allant de 200 à 4000 g/mole.

[0059] De préférence, il s'agit d'une chaîne polyoxyalkylène portant un groupe amine en fin de chaîne.

[0060] La polyétheramine peut être choisie parmi les polyoxypropylènediamines, les polyoxybutylènediamines, le bis-(diaminopropyl)-polytetrahydrofurane et leurs mélanges.

[0061] De préférence, la polyétheramine est une polyoxypropylènediamine.

[0062] Des polyétheramines sont disponibles commercialement sous les dénominations Jeffamine® de Huntsman et Baxxodur® de BASF.

Polyamide

[0063] Selon un mode de réalisation, le composant amine ne comprend pas de dimère d'amines grasses.

[0064] De préférence, le composant amine ne comprend pas d'éthylènediamine (EDA). Les inventeurs ont avantageusement montré que les compositions polyamides présentaient de bonnes propriétés d'injection, de démoulage et confèrent aux articles moulés des propriétés mécaniques suffisantes, et ce malgré l'absence de l'éthylène diamine.

[0065] Le polyamide peut avoir une masse moléculaire moyenne en poids allant de 5 000 à 200 000 g/mol, de préférence de 10 000 à 150 000 g/mol, encore plus préférentiellement de 30 000 à 100 000 g/mol.

[0066] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) du polyamide peut être mesurée par chromatographie par perméation de gel (CPG).

[0067] Le ratio molaire -COOH / (-NH et/ou $-NH_2$) dans le polyamide peut aller de 0,95 à 1,30, de préférence de 0,98 à 1,20, préférentiellement de 1,00 à 1,15.

[0068] Le ratio molaire -COOH / (-NH et/ou $-NH_2$) entre les fonctions carboxyliques et les fonctions amines primaires et/ou secondaires, dont les teneurs sont exprimées en mg KOH/g, est déterminé par potentiométrie.

[0069] Le polyamide peut être terminé soit par un acide, soit par une amine ou par un mélange d'acide et d'amine. De préférence, le polyamide est terminé par un acide.

[0070] Le polyamide selon l'invention peut avoir un indice d'acide IA allant de 0,28 à 17 mg KOH/g, de préférence de 0,5 à 15 mgKOH/g, très préférentiellement de 1 à 12 mgKOH/g.

[0071] L'Indice d'Acide (IA), déterminé par potentiométrie selon la norme ASTM D 4662 et

la norme ISO 2114, représente la quantité de groupes fonctionnels carboxyliques exprimé en milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 gramme de polyamide (mg KOH/g) .

[0072] Selon un mode de réalisation, le polyamide est le produit de polycondensation d'un composant acide et d'un composant amine,

[0073] le composant acide comprenant, par mole de composant acide:

- de 42 à 49 moles % de dimère(s) d'acides gras ;

[0074] - de 39 à 50 moles % de diacide(s) aliphatique(s) ;

[0075] - de 3 à 10 moles % de limiteur(s) de chaine ;

[0076] le composant amine comprenant, par mole de composant amine :

[0077] - de 25 à 40 moles % de diamine(s) cycloaliphatique(s) ; et

[0078] - de 55 à 75 moles % de diamine(s) aliphatique(s) comprenant de 3 à 12 atomes de carbone ;

[0079] - de 5 à 15 moles % de polyétheramine(s),

[0080] le ratio molaire -COOH / (-NH et/ou $-NH_2$) allant de préférence de 0,98 à 1,20, encore plus préférentiellement de 1,00 à 1,15.

[0081] Le polyamide peut avoir une viscosité inférieure ou égale à 4 Pa.s à 185°C, de préférence allant de 0,5 à 4 Pa.s, de préférence encore de 1 à 4 Pa.s, et encore plus préférentiellement de 2 à 3,5 Pa.s.

[0082] Le polyamide peut avoir une température de ramollissement allant de 150°C à 170°C.

[0083] Le polyamide peut être obtenu par polycondensation du composant acide et du composant amine selon un procédé conventionnel. Le polyamide peut notamment être préparé par mélange des réactifs, puis chauffage jusqu'à une température supérieure ou égale à 100°C, de préférence supérieure ou égale à 150°C, et encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 200°C.

[0084] La réaction peut être réalisée sous atmosphère inerte tel que par exemple sous azote.

[0085] Une seconde étape de chauffage à une pression comprise entre 500 et 50 000 Pa (5 et 500 mbar) peut être mise en œuvre pour permettre l'élimination de traces d'eau, et de tous composés volatils.

Composition polyamide

[0086] La composition polyamide est de préférence une composition adhésive thermofusible.

[0087] La composition polyamide peut comprendre plus de 90% en poids de polyamide susmentionné, de préférence plus de 92% en poids, et encore plus préférentiellement plus de 95% en poids, par rapport au poids total de ladite composition polyamide.

[0088] La composition polyamide peut comprendre, outre le polyamide obtenu par polycondensation du composant acide et du composant amine, au moins un additif.

[0089] L'additif peut être choisi parmi les charges, les antioxydants ou stabilisateurs, les agents de démoulage, les tensioactifs, les pigments et leurs mélanges.

[0090] Parmi les agents de démoulage, on peut par exemple citer l'éthylène bis-stéaramide.

[0091] Parmi les pigments, on peut par exemple citer le noir de carbone.

[0092] Parmi les antioxydants, on peut par exemple citer les composés aminés, phénoliques ou phosphorés.

[0093] La composition polyamide peut comprendre de 0 à 10 %, de préférence de 1 à 8 % d'additifs, et encore plus préférentiellement de 1 à 6 % par rapport au poids total de ladite composition adhésive.

[0094] Dans un mode de réalisation, la composition polyamide est dépourvue de résine tackifiante.

[0095] La composition polyamide peut être obtenue par simple mélange des ingrédients, par exemple par mélange du polyamide tel que défini ci-dessus avec éventuellement un ou plusieurs additifs.

[0096] La composition polyamide peut avoir une température de transition vitreuse Tg allant de 0°C à -67°C, de préférence de -10°C à -60°C, et encore plus préférentiellement de -40°C à -60°C.

[0097] La température de transition vitreuse de la composition peut être mesurée par calorimétrie différentielle à balayage, notamment selon la méthode suivante : première étape de chauffe de -70°C à 250°C à 30K/min, puis refroidissement de 250°C à -70°C à 10K/min, maintien à -70°C pendant 10min, puis chauffe jusqu'à 250°C à 15K/min, le tout sous atmosphère inerte.

[0098] De manière surprenante, les inventeurs ont démontré que la composition polyamide selon la présente invention est particulièrement adaptée à la fabrication de boitiers de batteries, notamment de batteries lithium-polymère. En effet, la composition polyamide peut être injectée à basse pression et à basse température, notamment à une température inférieure ou égale à 185°C, ce qui est particulièrement adapté au surmoulage d'éléments thermosensibles, notamment les batteries thermosensibles. En outre, bien que la viscosité et le point de ramollissement de la composition polyamide soient inférieurs aux viscosités et aux points de ramollissement de compositions polyamide connues utilisées dans les procédés de surmoulage de batteries, le boitier ainsi obtenu par surmoulage présente des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes, notamment une résistance satisfaisante aux chocs (allongement à la rupture, et résistance à la traction notamment), à des gradients élevés de température à l'usage (par exemple en fonction des saisons et de la chauffe de dispositif électronique). Par ailleurs, les compositions polyamide présentent avantageusement de bonnes propriétés d'injection, et de démoulage. Enfin, l'adhésion de la composition polyamide injectée et moulée à différents types de substrat (par exemple un substrat Aluminium-Polyester)

est satisfaisante.

[0099] La composition polyamide conduit avantageusement à une résistance à la traction supérieure ou égale à 3 MPa. La résistance à la traction peut être mesurée selon la norme ISO 527 en préparant des éprouvettes de type 1A et en tractionnant ces éprouvettes à l'aide d'un dynamomètre, à une vitesse de 50 mm/min.

[0100] La composition polyamide peut présenter en outre un allongement à la rupture supérieur ou égal à 80 %, de préférence supérieur ou égal à 90%, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 100% L'allongement à la rupture peut être mesuré selon la norme ISO 527 en préparant des éprouvettes de type 1A et en tractionnant ces éprouvettes à l'aide d'un dynamomètre, à une vitesse de 50 mm/min.

[0101] La composition polyamide peut présenter en outre une dureté Shore D de supérieure ou égale à 20, de préférence supérieure ou égale à 25. La dureté Shore D peut être mesurée selon la norme ISO 868, en utilisant un duromètre avec un relevé de valeurs immédiatement et après 15 sec.

Article moulé

[0102] La présente invention concerne en outre un article moulé comprenant un insert et la composition polyamide telle que définie ci-dessus, ledit insert étant surmoulé en moins en partie par la composition polyamide. Ledit insert peut être une batterie, préférentiellement une batterie thermosensible, très préférentiellement une batterie lithium-polymère.

[0103] L'article moulé peut comprendre en outre un substrat. Le substrat peut être obtenu à partir de matériaux choisis parmi le plastique, le métal, le verre, la céramique ou toute autre matière appropriée, préférentiellement le plastique.

[0104] En particulier, le plastique peut être un complexe Aluminium-Polyester.

[0105] Dans un mode de réalisation, la composition polyamide peut être injectée entre l'insert et le substrat, afin d'assurer l'adhésion des deux pièces ensemble, l'étanchéité et la protection aux chocs. Dans cette configuration, le substrat forme le boitier extérieur de l'article moulé. Dans un autre mode de réalisation, la composition polyamide peut être injectée autour de l'insert, et du substrat si présent. Dans cette configuration, la composition polyamide surmoulée forme le boitier extérieur de l'article moulé. Toute configuration alternative est envisageable.

[0106] L'insert, autour duquel la composition polyamide est surmoulée, peut être tout insert adapté, notamment une batterie, en particulier une batterie rechargeable, par exemple les batteries utilisées dans les dispositifs électroniques tels que les téléphones, les ordinateurs portables et les véhicules électriques. Dans un mode de réalisation préféré, l'insert est une batterie polymère-lithium.

[0107] L'article moulé peut être obtenu à partir de tout procédé de moulage adapté, par exemple par extrusion, moulage par coulée, moulage par injection, moulage par com-

pression ou moulage par transfert.

[0108] Dans un mode de réalisation préféré, l'article moulé est obtenu par un procédé par injection à basse température et à basse pression, tel que décrit ci-dessous.

Procédé de fabrication d'un article moulé

[0109] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article moulé.

[0110] Le procédé par injection à basse température et à basse pression peut comprendre les étapes suivantes :

[0111] - fourniture d'un moule ;

[0112] - insertion des pièces à coller (insert) dans le moule, préférentiellement une batterie lithium-polymère ;

[0113] - chauffage de la composition polyamide à une température de 185°C ou moins, préférentiellement de 175°C ou moins, et encore plus préférentiellement d'environ 150°C, pour obtenir une composition polyamide fondue ;

[0114] - injection de la composition polyamide fondue à une pression de $0{,}5.10^5$ à 50.10^5 Pa, préférentiellement de 2.10^5 à 40.10^5 Pa ;

[0115] - refroidissement de la composition polyamide injectée;

[0116] - optionnellement démoulage de l'article moulé obtenu.

[0117] Suivant la configuration, le moule peut faire partie intégrante de l'article moulé (par exemple si la composition polyamide est injectée entre l'insert et le substrat) ou peut être retiré après le surmoulage de la composition polyamide.

[0118] L'utilisation de la composition polyamide pour l'obtention d'articles moulés est particulièrement avantageuse en ce qu'elle est peut être moulée à basse pression, en ce qu'elle présente des propriétés d'écoulement satisfaisantes à des températures de moulage de 185°C ou moins et en ce qu'elle présente une résistance à la température satisfaisante à l'état moulé. Ces propriétés sont adaptées au moulage de dispositifs électroniques sensibles aux températures élevées et générateurs de chaleur, notamment les batteries lithium-polymère.

Utilisation

[0119] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition polyamide telle que définie ci-dessus, comme adhésif thermofusible pour le surmoulage à basse pression d'une batterie thermosensible, préférentiellement une batterie lithium-polymère, et optionnellement de son substrat.

Exemple

[0120] L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

Matériaux utilisés

[0121] Dimère d'acides gras : Radiacid 0970® (dimère d'acide gras, raffiné, haute pureté)

de Oleon ;

[0122] Monoacide gras : Radiacid 0411® (monoacide gras) de Oleon ;

[0123] Diacide gras 1 : acide sébacique de Casda Biomaterials;

[0124] Diacide gras 2 : acide dodécanedioïque de Chematek;

[0125] Diacide gras 3 : acide azélaïque de Emery;

[0126] Diamine aliphatique : hexanediamine de BASF;

[0127] Diamine cyclique : pipérazine de BASF;

[0128] Polyétheramine : Jeffamine D2000® (polyoxypropylènediamine) de Huntsman ;

[0129] Antioxydant : Irganox 1010 de BASF ;

[0130] Pigment : composition liquide Habisol Schwarz H28596 à base de noir de carbone (taux de noir de carbone 2,5–10%) de Habich;

[0131] Agent de démoulage : Crodamide EBS de Croda (Ethylène bis-Stéaramide).

[0132] Mesure dureté shore D :

[0133] Les duretés shore D ont été mesurées selon la norme ISO 868.

[0134] La composition a été coulée dans une capsule en polyéthylène, d'au moins 5 mm de hauteur. Sur le duromètre choisi (D), la valeur de mesure a été relevée au bout de 15 secondes. Plusieurs mesures ont été effectuées, et une moyenne a été calculée.

[0135] Les tests de performances mécaniques intrinsèques ont été réalisés selon la norme ISO 527-2017).

[0136] La mesure de l'élongation à la rupture (ou allongement à la rupture ou « elongation at break » en anglais) par essai de traction a été effectuée selon le protocole décrit ci-après.

[0137] Le principe de la mesure consiste à étirer dans une machine de traction, dont la mâchoire mobile se déplace à une vitesse constante égale à 50 mm/minute, une éprouvette standard constituée de l'article moulé (cf. ci-après) et à enregistrer, au moment où se produit la rupture de l'éprouvette, la contrainte de traction maximale (en MPa) ainsi que l'allongement (élongation) de l'éprouvette (en %). L'éprouvette standard est en forme d'haltère, comme illustré dans la norme internationale ISO 527. La partie étroite de l'haltère utilisée a pour longueur 80 mm, pour largeur 10 mm et pour épaisseur 4 mm.

Procédé de préparation du polyamide

[0138] Dans un réacteur adapté équipé de mélangeur, l'ensemble des réactifs est chargé puis chauffé sous azote pendant 4h30 jusqu'à une température de 225°C. Ensuite, le réacteur est maintenu à cette température pendant 2h30 puis mis sous vide à une pression comprise entre 1000 et 5000 Pa pendant 1h.

Polyamides

[0139] [Tableaux1]

	P1 invention	P2 invention	P3 comparatif
Composant acide (moles %)			
Dimères d'acides gras	47	46	47,6
Diacide gras 1	39	-	47,6
Diacide gras 2	-	46	-
Diacide gras 3	9	-	-
Monoacide gras	5	8	4,8
Composant amine (moles %)			
Diamine aliphatique (moles %)	60	60	30
Diamine cycloaliphatique	33	33	60
Polyétheramine	7	7	10

[0140] Procédé de préparation des compositions polyamides

[0141] Dans le réacteur précédemment cité, une fois que le polyamide a atteint les spécifications requises, maintenir la température à 225°C et ajouter les additifs sous agitation.

Composition polyamide

[0142] [Tableaux2]

Compositions	C1 invention	C2 invention	C3 comparative
Polyamide	P1	P2	P3
Teneur polyamide (% massique par rapport à la composition totale)	96,1	96,1	97,9
Antioxydant	2,10	2,10	2,10
Pigment	0,8	0,8	-
Agent de démoulage	1	1	-
Ratio terminaisons acide (COOH) : amine (primaire et/ou secondaire)	1,08	1,0	1,0
Indice d'acide (mg KOH/g)	7,3	4,4	3,8

Préparation de l'article moulé

[0143] Une fois que la composition polyamide a atteint les spécifications requises, l'échantillon est prêt à être soutiré. La composition polyamide est transférée dans un pistolet chauffant afin d'être injectée dans un moule à haltère de type 1A pour mesure des propriétés mécaniques. Quelques secondes après l'injection, le moule est ouvert et les éprouvettes sont retirées du moule. Les éprouvettes sont stockées pendant 3 jours en sache aluminium thermoscellée afin d'éviter la reprise d'humidité. A l'issue des 3 jours, les éprouvettes sont tractionnées à l'aide d'un dynamomètre (cf méthode ci-dessus).

Résultats

[0144] [Tableaux3]

Compositions	C1 invention	C2 invention	C3 comparative
Viscosité (185°C) (mPa.s)	2 800	3 300	4 060
Point de ramollissement (°C)	154,9	161,3	115,20
Résistance à la traction (MPa)	4,4	5,0	Nd
Allongement à la rupture (%)	93	100	Nd
Dureté Shore D	28	29	Nd

[0145] La composition comparative C3 ne permet pas le démoulage de l'article quelques secondes après l'injection, ce qui rend la préparation d'haltère impossible pour mesure des propriétés mécaniques. En effet, le produit est mou et manque de cohésion. Le surmoulage de pièces électroniques, et donc de batteries, est également impossible.

[0146] Les compositions C1 et C2 (selon l'invention), comprenant respectivement les polyamides P1 à P2, ont une viscosité et un point de ramollissement particulièrement adaptés à leur utilisation comme adhésif thermofusible dans des procédés de surmoulage d'inserts thermosensibles, en particulier les batteries lithium-polymère, et permettent d'obtenir des articles moulés aux propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes. En effet, les compositions C1 et C2 conduisent avantageusement à un article moulé présentant une résistance à la traction de 4,4 MPa (C1) à 5,0 (C2), et un allongement à la rupture satisfaisant : 93% (C1) à 100% (C2).

Revendications

[Revendication 1] Composition polyamide comprenant un polyamide étant le produit de polycondensation d'un composant acide et d'un composant amine,
le composant acide comprenant, par mole de composant acide :
- de 30 à 50 moles % de dimère(s) d'acides gras ;
- de 30 à 50 moles % de diacide(s) aliphatique(s) ;
- de 0 à 10 moles % de limiteur(s) de chaine ;
le composant amine comprenant, par mole de composant amine :
- de 10 à 40 moles % de diamine(s) cycloaliphatique(s) ; et
- de 50 à 80 moles % de diamine(s) aliphatique(s) comprenant de 3 à 12 atomes de carbone ;
- de 0 à 15 moles % de polyétheramine(s) ;
ladite composition polyamide ayant :
- une viscosité inférieure ou égale à 4 Pa.s à 185°C ; et
- une température de ramollissement allant de 150°C à 170°C.

[Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité à 185°C allant de 0,5 à 4 Pa.s, de préférence de 1 à 4 Pa.s, et encore plus préférentiellement de 2 à 3,5 Pa.s.

[Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle a une température de ramollissement allant de 150°C à 165°C, de préférence de 155°C à 165°C.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le dimère d'acides gras est le produit de réaction de couplage d'acides monocarboxyliques insaturés, de préférence choisis parmi les acides monocarboxyliques insaturés comprenant de 10 à 22 atomes de carbones (C_{10} à C_{22}).

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le diacide aliphatique est choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés, de préférence parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés linéaires ou ramifiés.

[Revendication 6] Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'acide sébacique (C10) ou l'acide dodécanedioïque (C_{12}) représente au moins 75 mole % des acides dicarboxyliques aliphatiques, de préférence au moins 80 mole %.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le limiteur de chaine est choisi parmi les acides monocarboxyliques pouvant comporter au moins un hétéroatomes (O, S,

Cl, F) ou les esters correspondant, ou les mono-isocyanates, le limiteur de chaine étant de préférence un acide monocarboxylique aliphatique.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la diamine aliphatique est choisie parmi les diamines aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées comprenant de 3 à 12 atomes de carbone,

- les diamines aliphatiques ramifiées étant de préférence choisies parmi la 2-méthylpentaméthylènediamine, la 1,3-pentanediamine, la méthylpentanediamine et la triméthyl-hexaméthylènediamine ;
- les diamine aliphatiques étant de préférence choisies parmi les diamines aliphatiques linéaires saturées de formule $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ avec n allant de 3 à 12.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la diamine aliphatique est l'hexanediamine.

[Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la diamine cycloaliphatique est choisie parmi la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-méthane, la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-éthane, la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)-propane, la bis-(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)-butane, la bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), la p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (PACM), l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (PACP), l'isophoronediamine, la pipérazine, l'amino-éthylpipérazine, la dimethylpiperazine, la 4,4′-triméthylènedipiperidine, la 1,4-cyclohexanediamine, une diamine cycloaliphatique ayant un squelette carboné (par exemple le norbornyl méthane, le cyclohexylméthane, le dicyclohexylpropane, le di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane), et leurs mélanges, la diamine cycloaliphatique étant de préférence la pipérazine.

[Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en que le composant amine ne comprend pas d'éthylènediamine (EDA).

[Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en que le ratio molaire -COOH / (-NH et/ou $-NH_2$) dans le polyamide va de 0,95 à 1,30, de préférence de 0,98 à 1,20, préféren-

tiellement de 1,00 à 1,15.

[Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en que le polyamide est le produit de polycondensation d'un composant acide et d'un composant amine,
le composant acide comprenant, par mole de composant acide:
- de 42 à 49 moles % de dimère(s) d'acides gras ;
- de 39 à 50 moles % de diacide(s) aliphatique(s) ;
- de 3 à 10 moles % de limiteur(s) de chaine ;
le composant amine comprenant, par mole de composant amine :
- de 25 à 40 moles % de diamine(s) cycloaliphatique(s) ; et
- de 55 à 75 moles % de diamine(s) aliphatique(s) comprenant de 3 à 12 atomes de carbone ;
- de 5 à 15 moles % de polyétheramine(s),
le ratio molaire -COOH / (-NH et/ou $-NH_2$) allant de préférence de 0,98 à 1,20, encore plus préférentiellement de 1,00 à 1,15.

[Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en qu'elle comprend plus de 90% en poids de polyamide tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, de préférence plus de 92% en poids, et encore plus préférentiellement plus de 95% en poids, par rapport au poids total de ladite composition polyamide.

[Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en que c'est une composition adhésive thermofusible.

[Revendication 16] Article moulé comprenant un insert, préférentiellement une batterie lithium-polymère, et la composition polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, ledit insert étant surmoulé en moins en partie par la composition polyamide.

[Revendication 17] Utilisation de la composition polyamide selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, comme adhésif thermofusible pour le surmoulage à basse pression d'une batterie thermosensible.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 0 965 627 A1 (HENKEL KGAA [DE])
22 décembre 1999 (1999-12-22)

US 2012/175817 A1 (BECKER BETTINA [DE] ET AL)
12 juillet 2012 (2012-07-12)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT