

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 936 523

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 09 04206

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 L 77/00 (2006.01), C 08 K 5/5313, 5/521, 5/5399,
5/3492, 7/14, C 09 K 21/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.09.09.

③0 Priorité : 29.09.08 JP 2008249710.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.04.10 Bulletin 10/13.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : FUJI ELECTRIC FA COMPONENTS
& SYSTEMS CO., LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : SUGATA YOSHINOBU et KANNO
TOSHIYUKI.

⑦3 Titulaire(s) : FUJI ELECTRIC FA COMPONENTS &
SYSTEMS CO., LTD..

⑦4 Mandataire(s) : CABINET FLECHNER.

⑤4 COMPOSITION DE RESINE IGNIFUGE.

⑤7 Cette composition de résine ignifuge, comprend:
un agent (A) ignifuge non-halogénée contenant un
phosphinate de métal (a) un agent (b) ignifuge organique
phosphoré; un isocyanurate (B) ayant un ou plusieurs glyci-
dyle dans sa structure moléculaire; et une résine (C) ther-
moplastique.

FR 2 936 523 - A1



Composition de résine ignifuge.

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

5

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à une composition de résine ignifuge, utilisée par exemple dans
10 des composants électriques et des composants électroniques, et plus particulièrement une composition de résine ignifuge non-halogénée, qui ne contient pas d'halogène.

15 Description de la technique apparentée

Comme les résines thermoplastiques, telles que le polyester et le polyamide, et les résines thermodurcissables, telles que la résine époxy, ont une
20 remarquable aptitude au moulage, une remarquable résistance mécanique et de remarquables propriétés électriques, en vue d'être utilisées comme résines à tout usage et comme matières plastiques d'ingénierie, elles sont très utilisées dans divers domaines, tels que les
25 domaines de l'électricité et de l'électronique. Des articles moulés en résine obtenus en traitant et/ou en moulant ces résines doivent avoir une grande résistance aux flammes du point de vue de la sécurité, en vue de prévenir des incendies provoquées par des températures
30 hautes, et on a établi des normes, telles que UL94, comme degrés d'ignifugation.

D'une manière générale, les substances halogénées sont connues comme étant efficaces pour rendre ignifuges
35 ces articles moulés en résine et l'on rend les articles moulés en résine ignifuges, en ajoutant des agents

ignifuges halogénés à ces résines. Le mécanisme de l'ignifugation apporté par ces agents ignifuges halogénés impliqueraient la formation de radicaux halogénés provenant principalement d'une décomposition thermique et, en conséquence des radicaux halogénés formés, il y aurait une capture des sources de combustion sous la forme de radicaux organiques, la réaction en chaîne de combustion serait ainsi interrompue, ce qui donnerait une grande ignifugation.

10

Mais des agents ignifuges contenant de grande quantité de composés halogénés peuvent produire des dioxines suivant les conditions de combustion, et il y a depuis peu un besoin croissant de réduire les taux d'halogène, du point de vue de la réduction de la charge sur l'environnement. On a ainsi effectué des études sur divers types d'agents ignifuges non-halogénés, qui ne contiennent pas de substances halogénées.

20 Les exemples connus d'agents ignifuges non-halogénés englobent par exemple des agents ignifuges organiques phosphorés, tels que des esters de l'acide phosphorique.

25 Mais, comme des agents ignifuges organiques phosphorés sont des composés organiques, ils se décomposent facilement sous l'effet de la chaleur pendant le moulage ou le malaxage et sous l'action de divers types de constituants présents dans les compositions de résine, ce qui se traduit par une plus grande susceptibilité à porter atteinte à l'aptitude au moulage et à l'aptitude au malaxage. Comme cette sensibilité à l'aptitude au malaxage empêche en particulier de disperser uniformément des agents ignifuges, des additifs et analogues dans la résine, ces résines, outre qu'elles sont inaptes à présenter une ignifugation adéquate, sont

susceptibles aussi d'avoir une résistance médiocre à la chaleur.

En outre, il faut incorporer des agents ignifuges non-halogénés dans des résines en des quantités plus grandes que des agents ignifuges halogénés habituels. En conséquence, l'aptitude au malaxage de la composition de résine devient médiocre et l'aptitude au moulage diminue facilement. Il devient en outre difficile de disperser uniformément des agents ignifuges, des additifs et analogues dans la résine, ce qui se traduit par une grande possibilité de variations des propriétés physiques des articles moulés obtenus, telles que de la résistance mécanique, des propriétés électriques de l'ignifugation et analogue. Lorsque l'on utilise en particulier des résines thermoplastiques, la résistance à la chaleur décroît facilement par rapport à celle de résines thermodurcissables.

D'autre part, pour améliorer la résistance à la chaleur des articles moulés en résine qui sont obtenus, on a décrit une amélioration de la résistance à la chaleur dans la demande de brevet japonais n° H10-212407 et dans la demande de brevet japonais n° 2004-203948, en ajoutant aux résines un isocyanurate ayant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire.

Mais, même dans le cas de l'addition d'un isocyanurate ayant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire, à une résine, comme décrit dans la demande de brevet japonais n° H10-212407 et dans la demande de brevet japonais n° 2004-203948 mentionnées ci-dessus, l'aptitude au malaxage et l'aptitude au moulage de la composition de résine obtenue contenant un agent ignifuge ne conviennent pas, de sorte que les propriétés d'ignifugation et de résistance à la chaleur des articles

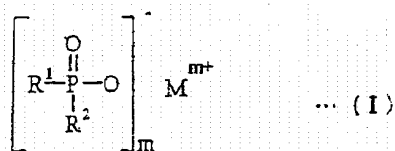
moulés en résine obtenus ne peuvent pas être considérées comme adéquates.

5

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention vise une composition de résine ignifuge, qui utilise un agent ignifuge non-halogéné comme agent ignifuge, qui permet d'obtenir des articles traités en résine, ayant une résistance aux flammes et une résistance à la chaleur, qui sont remarquables.

On y parvient, suivant l'invention, par une composition de résine ignifuge, qui comprend un agent (A) ignifuge non-halogéné contenant un phosphinate de métal (a) représenté par la formule (I) suivante et un agent (b) ignifuge organique phosphoré, un isocyanurate (B) ayant un ou plusieurs groupes glycidyle dans sa structure moléculaire et une résine (C) thermoplastique.



(dans laquelle R¹ et R² représentent respectivement un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant 12 atomes de carbone ou moins que 12 atomes de carbone, M représente le calcium, l'aluminium ou le zinc, m = 3 lorsque M est l'aluminium et m = 2 lorsque M est autre que l'aluminium).

30

Le phosphinate de métal (a) mentionné ci-dessus s'évapore à une température d'environ 300 à 400°C et se décompose facilement en ions d'oxyde de phosphine et en

ions métalliques. En conséquence, dans les articles moulés en résine, obtenus en moulant une composition de résine contenant ce composé, les ions oxydes de phosphine migrent à la surface de l'article traité en résine pendant une combustion. En outre, des composés d'étain sont formés et se déposent à la surface des articles traités en résine accompagnant la décomposition de la résine pendant une combustion et analogue, ce qui se traduit par la formation de produit carbonisé (résidu de décomposition thermique), qui est renforcée par une incorporation d'ions métallique et a de grands effets de blocage de la chaleur et de l'oxygène. En outre, des composés phosphorés précipitent sur la couche superficielle de ce produit carbonisé. En conséquence, dans des articles traités en résine, obtenus en utilisant ce phosphinate de métal (a) dans la composition de résine, il se forme une couche de diffusion ayant de grands effets d'ignifugation (couche ignifuge) par les composés de phosphate, ce qui permet d'obtenir une ignifugation remarquable.

En outre, l'utilisation combinée du phosphinate de métal (a) et de l'agent (b) ignifuge organique phosphoré permet d'obtenir des effets de synergie, ce qui rend possible d'obtenir une grande ignifugation, même si on les utilise en des quantités petites.

En outre, comme la composition contient l'isocyanurate (B), la résistance à la chaleur de l'article traité en résine, obtenu peut être améliorée.

Comme combiner l'utilisation du phosphinate de métal (a), de l'agent (b) ignifuge organique phosphoré et de l'isocyanurate (B) réduit la quantité de gaz engendré lorsque l'on malaxe la composition de résine, l'aptitude au malaxage s'améliore et l'agent ignifuge peut être

dispersé plus uniformément dans la résine. En conséquence, l'article moulé en résine, qui est obtenu, n'a pas de variation des propriétés physiques, telles que des propriétés mécaniques, des propriétés électriques et
5 de l'ignifugation, tout en ayant un aspect satisfaisant. De plus, comme la température de traitement pendant le moulage peut être abaissée, on peut empêcher l'évaporation de l'agent ignifuge en permettant ainsi à l'agent ignifuge de présenter des effets d'ignifugation
10 remarquables.

En outre, dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention, l'agent (b) ignifuge organique phosphoré est de préférence un agent ignifuge
15 organique phosphoré réactif ayant un groupe insaturé à son extrémité. Comme les agents ignifuges organiques phosphorés réactifs se lient à des résines lorsqu'ils sont exposés à de la chaleur ou à du rayonnement, en faisant que la résine se réticule en une structure
20 réticulée en trois dimensions, on peut obtenir des articles traités en résine ayant une stabilité chimique, une résistance à la chaleur, des propriétés mécaniques, des propriétés électriques, une stabilité de dimension, une ignifugation et une aptitude au moulage, qui sont
25 remarquables, en pouvant améliorer, en particulier, la résistance à la chaleur et la résistance mécanique. En outre, ces agents ignifuges organiques phosphorés permettent aussi d'avoir une pièce moulée à paroi mince. Comme le constituant ignifuge est stable au sein de la
30 résine, l'agent ignifuge est moins susceptible de sinter hors de la résine et on peut donner une ignifugation remarquable pendant une longue durée par seulement une quantité petite d'agent ignifuge.

35 En outre, dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention, la teneur totale en le

phosphinate de métal (a) et en l'agent (b) ignifuge organique phosphoré est de préférence comprise entre 5 et 30% en poids.

5 En outre, dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention l'isocyanurate (B) est de préférence un composé ayant un ou plusieurs groupes glycidyle et un ou plusieurs groupes allyle et/ou groupes méthallyle au sein de sa structure moléculaire. Suivant
10 cet aspect de la présente invention, comme des groupes allyles et/ou des groupes méthallyle dans le composé (B) isocyanurate se lient à de la résine lors d'une exposition à un rayonnement ou à de la chaleur, ce qui fait que la résine se réticule en une structure réticulée
15 en trois dimensions, on peut obtenir des articles traités en résine ayant une stabilité chimique, une résistance à la chaleur, des propriétés mécaniques, des propriétés électriques, une stabilité de dimension, une ignifugation et une aptitude au moulage qui sont remarquables, en
20 particulier améliorer la résistance à la chaleur et à la résistance mécanique.

 En outre, dans la composition de résine ignifuge de la présente invention, l'isocyanurate (B) est contenue
25 de préférence à raison de 0,5 à 10% en poids.

 En outre, dans la composition de résine ignifuge de la présente invention, la résine (C) thermoplastique est de préférence une résine de polyamide ayant une masse
30 moléculaire moyenne en nombre de 10.000 à 30.000. Suivant cet aspect de la présente invention, la résistance à la chaleur et l'ignifugation de l'article en résine moulée, qui est obtenu, peuvent être encore améliorées.

35 Comme la composition en résine ignifuge suivant la présente invention a une aptitude au malaxage et au

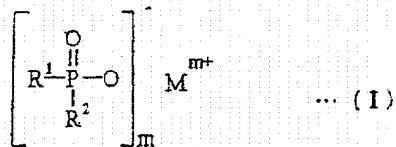
moulage remarquable, ce qui permet de disperser uniformément un agent ignifuge dans une résine, on peut obtenir des articles traités en résine ayant des propriétés physiques remarquables, telles que des propriétés mécaniques, des propriétés électriques, de l'ignifugation et de la résistance à la chaleur, ainsi q'un aspect satisfaisant.

DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION PREFERES

10

La composition de résine ignifuge suivant la présente invention est une composition de résine comprenant : un agent (A) ignifuge non-halogéné contenant un phosphinate de métal (a) représenté par la formule (I) générale suivante et un agent (b) ignifuge organique phosphoré un isocyanurate (B) ayant un ou plusieurs groupes glycidyle dans sa structure moléculaire et une résine (C) thermoplastique :

20



(dans laquelle R¹ et R² représentent respectivement un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant 12 atomes de carbone ou moins que 12 atomes de carbone, M représente le calcium, l'aluminium ou le zinc, m = 3 lorsque M est l'aluminium et m = 2 lorsque M est autre que l'aluminium).

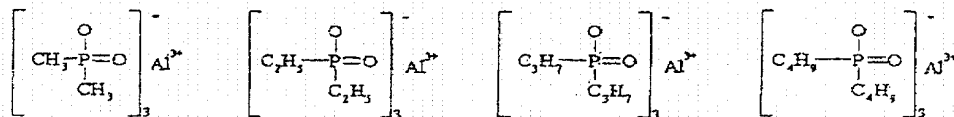
Comme le phosphinate de métal (a) mentionné ci-dessus et utilisé dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention, s'évapore à une température d'environ 300 à 400°C et se décompose facilement en des ions oxyde de phosphine et en des ions

métalliques, il se décompose facilement en des ions oxyde de phosphine et en des ions métalliques pendant une combustion et les ions oxyde de phosphine migrent facilement à la surface. En conséquence, dans des articles traités en résine obtenus en moulant une composition de résine, le phosphinate de métal (a), les ions oxyde de phosphine précipitent sélectivement sur la couche de surface, ce qui se traduit par la formation de produits carbonisés (résidus de décomposition thermique) ayant une couche de diffusion (couche ignifuge) constituée d'un composé phosphoré et ayant un effet extrêmement grand d'arrêt de la chaleur et de l'oxygène. En outre, comme des ions métalliques produits par une décomposition pendant une combustion peuvent faire que ce produit carbonisé est plus fort, on obtient une grande ignifugation.

En outre, comme le phosphinate de métal (a) présente le danger d'une accumulation dans la résine se traduisant par une susceptibilité accrue au suintement si son poids moléculaire est excessivement grand, R^1 et/ou R^2 dans la formule (I) mentionnée ci-dessus est de préférence un groupe choisi dans le groupe consistant en méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, tert-butyle, n-pentyle, phényle et benzyle et, de préférence, ce sont des groupes méthyle et éthyle.

Des exemples précis du phosphinate de métal (a) englobent les composés de (I-1) à (I-30) indiqués ci-dessous.

5



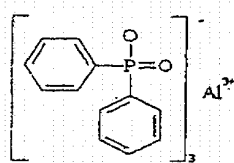
(I - 1)

(I - 2)

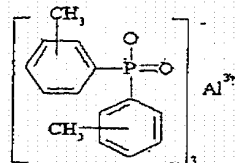
(I - 3)

(I - 4)

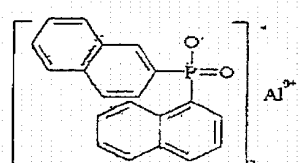
10



(I - 5)

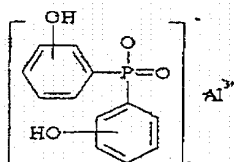


(I - 6)

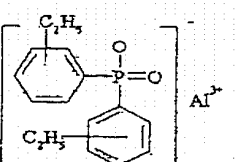


(I - 7)

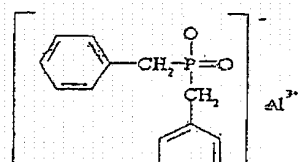
15



(I - 8)



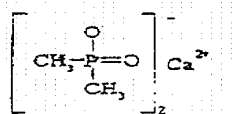
(I - 9)



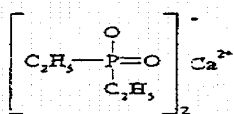
(I - 10)

20

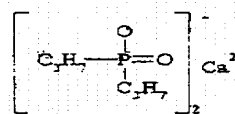
25



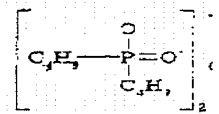
(I - 11)



(I - 12)

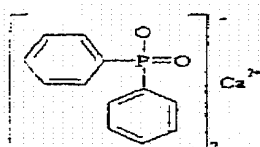


(I - 13)

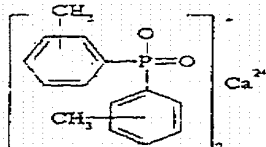


(I - 14)

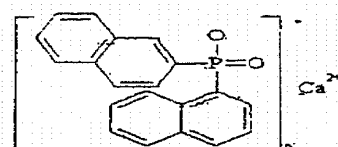
30



(I - 15)

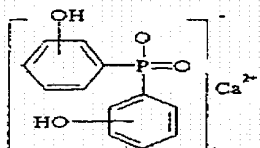


(I - 16)

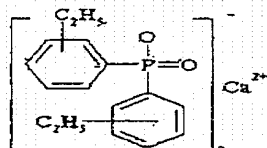


(I - 17)

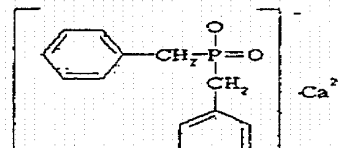
35



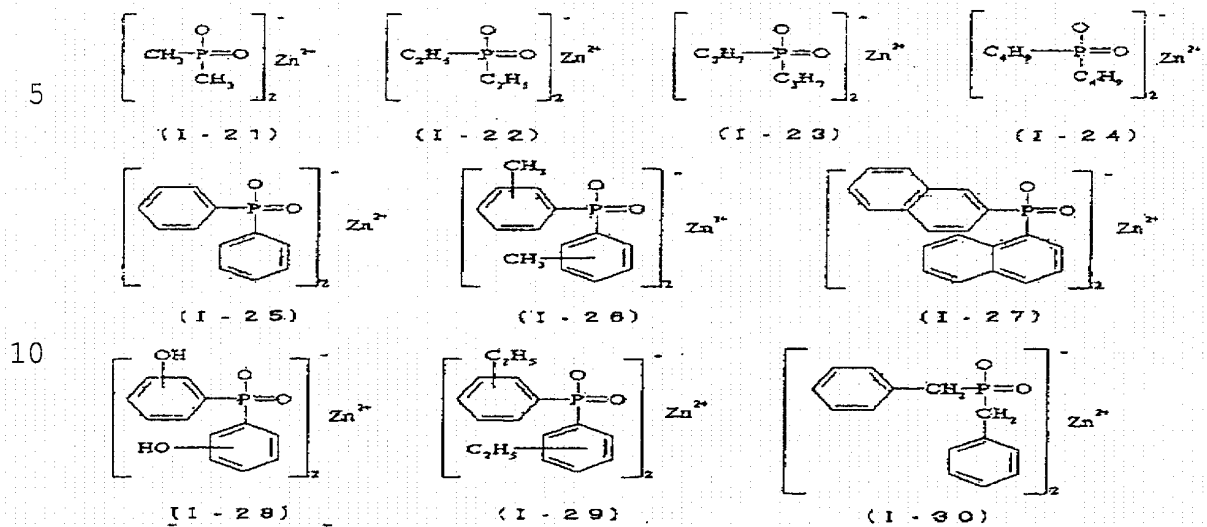
(I - 18)



(I - 19)



(I - 20)



15

Le phosphinate de métal (a) est contenu de préférence dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention en un pourcentage supérieur ou égal à 5% en poids et, mieux, à raison de 5 à 20% en poids. Si la teneur en phosphinate de métal (a) est plus petite que 5% en poids, on ne peut pas obtenir d'une manière adéquate une ignifugation.

On peut en outre utiliser un produit disponible dans le commerce pour ce type de phosphinate de métal et comme exemple de produit qui peut être utilisé, on peut citer « OP-1230 » (nom de commerce, Clariant Corp.).

En outre, il n'y a pas de limitation particulière de l'agent (b) ignifuge organique phosphoré à utiliser dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention et comme exemples on peut citer 1) des esters de l'acide monophosphorique, tels que le phosphate de triphényle ou le phosphate de tricrésyle, 2) des esters d'acide phosphorique, tels que le bis(diphényl) phosphate de bisphénol A ou le bis(diphényl)phosphate de la

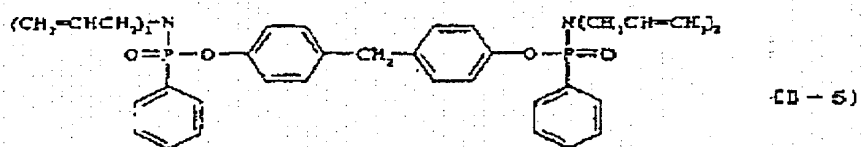
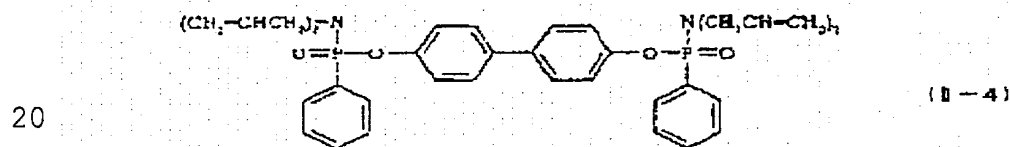
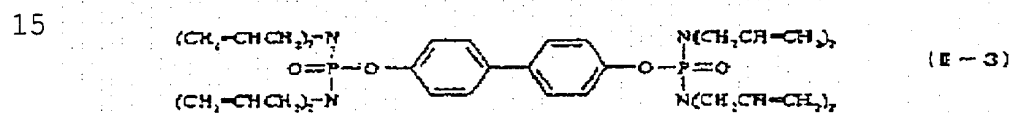
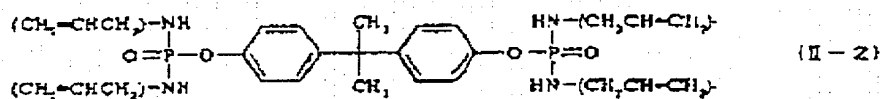
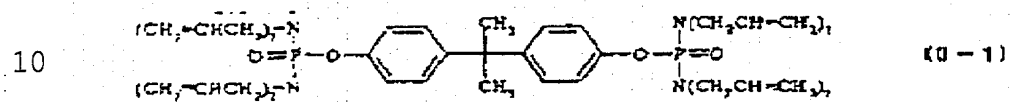
résorcine, 3) des phosphates, tels que le polyphosphate d'ammonium et le polyphosphate d'amide, le phosphate de guanidine ou le polyphosphate de mélamine, et 4) des agents ignifuges organiques phosphorés réactifs, ayant un groupe insaturé à l'extrémité. On peut utiliser ces agents ignifuges organiques phosphorés seuls ou on peut en utiliser deux types ou plusieurs types en combinaison.

Dans la présente invention, l'agent (b) ignifuge organique phosphoré a de préférence un agent ignifuge organique phosphoré réactif ayant un groupe insaturé à l'extrémité et, d'une manière particulièrement préférée, c'est un agent ignifuge organique phosphoré ayant au moins un groupe allyle d'extrémité dans sa structure moléculaire. Comme des agents ignifuges organiques phosphorés réactifs, ayant un groupe insaturé à l'extrémité se lient à de la résine lorsqu'ils sont soumis à de la chaleur ou à du rayonnement, en faisant que la résine se réticule en une structure en trois dimensions, on peut améliorer les propriétés mécaniques, les propriétés thermiques et les propriétés électriques lorsqu'on les utilise dans un article traité en résine. Comme l'agent ignifuge se lie à de la résine et est stable au sein de la résine, l'agent ignifuge est moins susceptible de suinter hors de la résine. En utilisant en combinaison le phosphinate de métal (a) mentionné ci-dessus, on peut donner une grande ignifugation due à effet de synergie, même si l'on ajoute seulement une quantité petite de l'agent ignifuge.

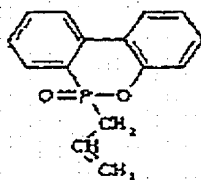
30

Des exemples d'agent ignifuge organiques phosphorés réactifs (II-1) à (II-22) sont indiqués ci-dessous. Les composés ayant trois groupes allyle ou plus de groupes et un ou plusieurs groupes hydrocarbonés aromatiques ayant 20 atomes de carbone au moins au sein de la structure moléculaire sont particulièrement préférés.

5

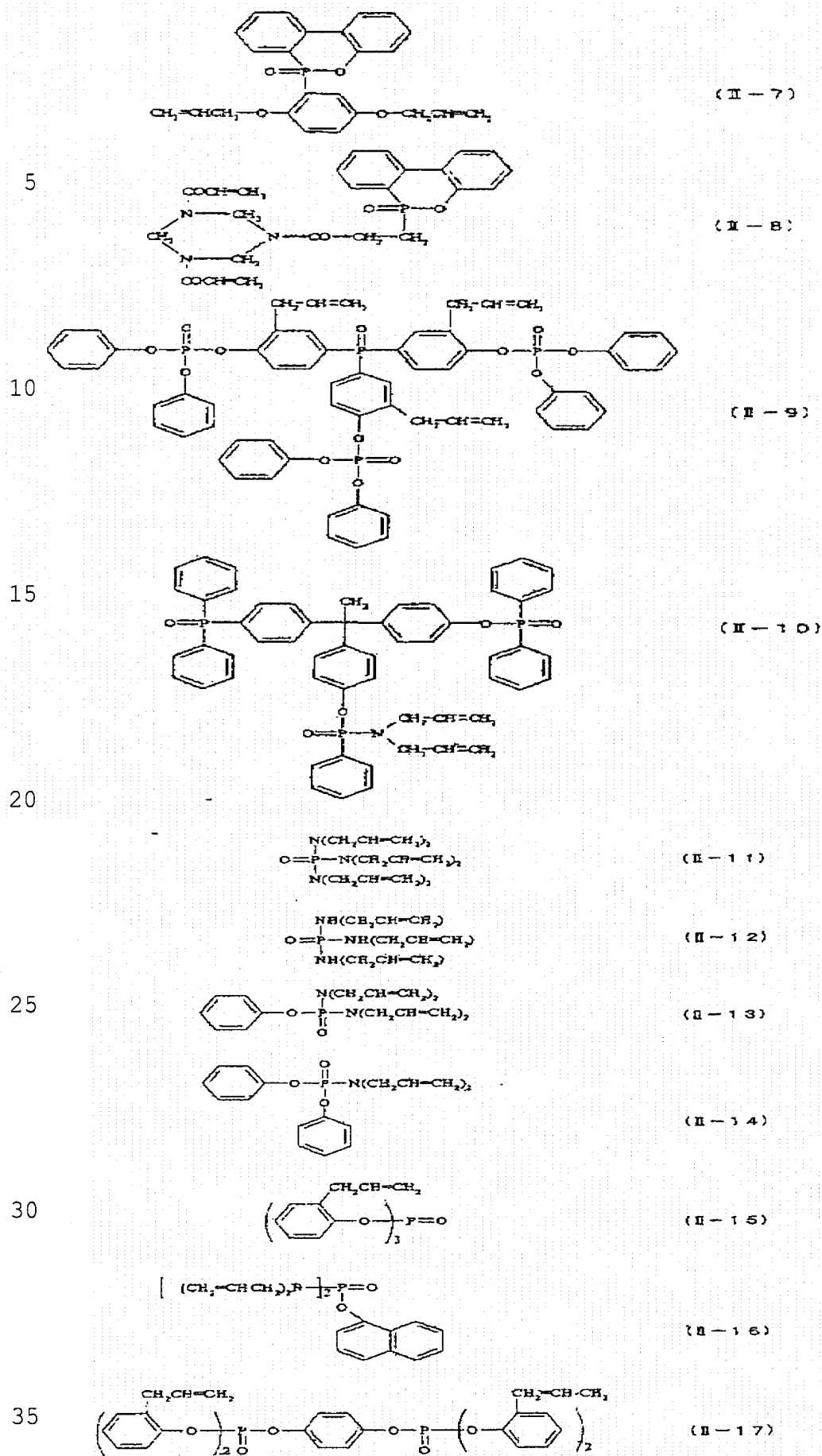


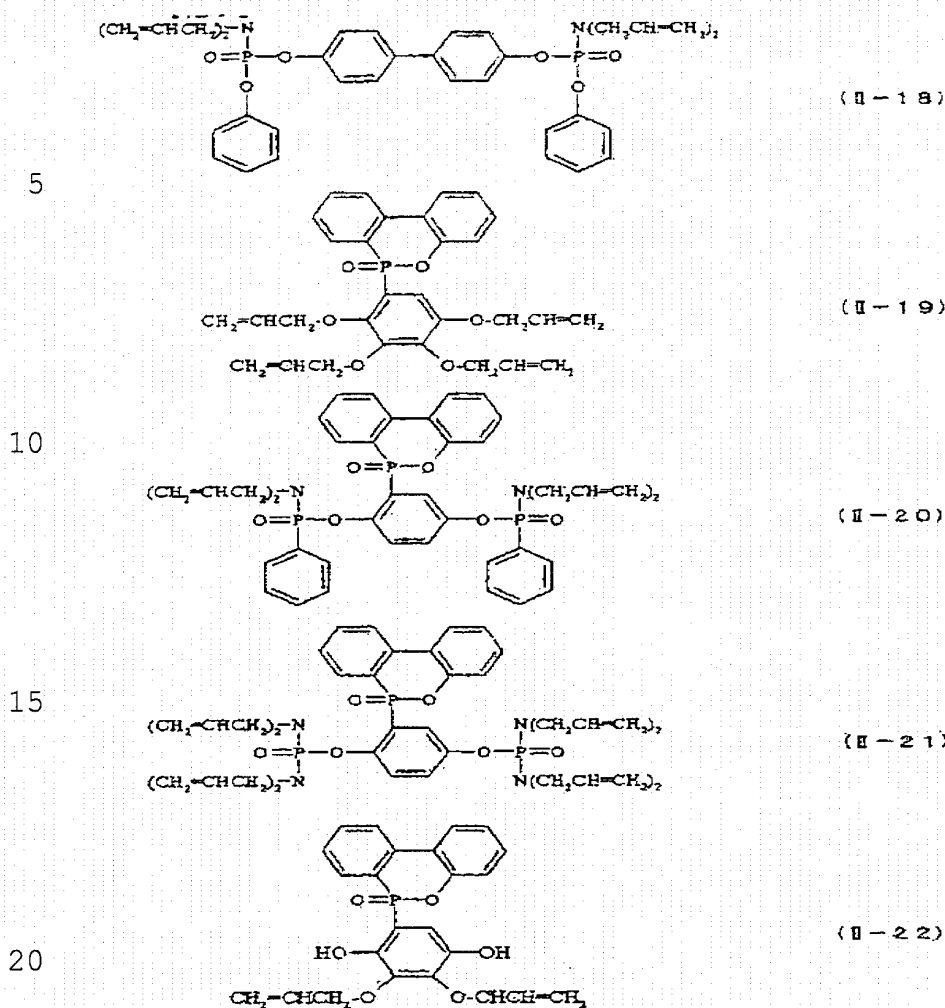
25



30

35





On peut obtenir les composés mentionnés ci-dessus
 25 dans le cas du composé (II-1) par exemple en ajoutant de
 l'oxychlorure de phosphore à du diméthylacétoamide (DMAC)
 en faisant s'écouler goutte à goutte une solution de DMAC
 dans laquelle est dissous de 2, 2'
 bis(4hydroxyphényl)propane et de la triéthylamine, dans
 30 cette solution et en laissant réagir et en faisant réagir
 un mélange sur de la diallylamine.

On peut obtenir en outre le composé de (II-9) en
 ajoutant du diméthylformamide (DMF) à du [tris(3-allyl-4-
 35 hydroxyphényle) phosphine oxyde], en faisant tomber
 goutte à goutte une solution de DMF dans laquelle est

dissout du chlorure de phosphate de diphenyle dans cette solution et en laissant reagir.

On peut obtenir en outre le compose de (II-10) en
5 faisant s'ecouler goutte a goutte une solution de DMF
dans laquelle est dissout du monochlorure de phosphate de
diphenyle dans une solution de chloroforme distillee dans
laquelle est dissout du 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane
et de la triethylamine, puis en faisant s'ecouler goutte
10 a goutte dans une solution de DMF, dans laquelle est
dissout du monochlorure de phenyl phosphonate mono(N,N-
diallyl)amide et en laissant reagir.

On peut obtenir en outre le compose (II-20) en
15 faisant s'ecouler goutte a goutte dans de la
dichlorophenylphosphine, une solution tetrahydrofuranique
dans laquelle est dissout de la 10-(2,5-dihydroxyphenyl)-
9-oxo-10-phospho-9, 10-dihydroxyphenanthren-10-one et de
la triethylamine et en laissant reagir.

20

On peut synthetiser en outre les autres composees sur
la base de procedes semblables a ceux decrits ci-dessus
ou sur la base de procedes decrits par exemple dans la
demande de brevet japonais n°2004-315672.

25

L'agent (b) ignifuge organique est contenu de
preference dans la composition de resine ignifuge suivant
la presente invention a raison de 1 a 20% en poids, et
mieux, a raison de 1 a 15% en poids.

30

En outre, la teneur totale en le phosphinate de
metal (a) et en l'agent (b) ignifuge organique phosphore
de la composition de resine ignifuge represente de
preference de 5 a 30% en poids et mieux de 10 a 22% en
35 poids, et mieux encore de 14 a 18% en poids. Si la teneur
totale mentionnee ci-dessus est plus petite que 5% en

poids, on ne peut pas obtenir d'une manière adéquate une ignifugation des articles traités en résine, qui sont obtenus. En outre, si la teneur totale dépasse 30% en poids, l'ignifugation devient excessive, ce qui fait
5 courir le danger que le constituant ignifuge suinte, que du gaz de décomposition soit produit par l'agent ignifuge ou que les propriétés mécaniques d'articles traités en résine diminuent.

10 L'isocyanurate (B) contenant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire, utilisé dans la composition ignifuge suivant la présente invention, est de préférence celui qui contient un groupe glycidyle ainsi qu'un groupe allyle et/ou un groupe méthallyle dans
15 sa structure moléculaire. Comme l'isocyanurate (B) est contenu dans la composition de résine, on peut améliorer la résistance à la chaleur de l'article traité en résine, qui est obtenu. En outre, dans le cas où l'isocyanurate (B) contient un groupe allyle et/ou un groupe méthallyle,
20 comme le groupe allyle et/ou le groupe méthallyle se lie à une résine par exposition de la chaleur ou du rayonnement, ce qui fait que la résine se réticule en une structure réticulée en trois dimensions, on peut obtenir un article traité en résine ayant une stabilité chimique,
25 une résistance à la chaleur, des propriétés mécaniques, des propriétés électriques, une stabilité de dimension, une ignifugation, une aptitude au moulage, qui sont remarquables en pouvant améliorer en particulier l'ignifugation et la résistance mécanique. Bien que la
30 raison n'en soit pas élucidée, comme l'utilisation combinée du phosphinate de métal (a), de l'agent (b) ignifuge organique phosphoré et de l'isocyanurate (B) réduit la quantité de gaz engendrée pendant le malaxage de la composition de résine, l'aptitude au malaxage
35 s'améliore et l'agent ignifuge peut être dispersé plus uniformément dans la résine. En conséquence, les articles

moulés obtenus n'ont pas de variation de diverses propriétés, telles que les propriétés mécaniques, les propriétés électriques, l'ignifugation, la résistance à la chaleur, tout en ayant aussi un aspect satisfaisant.

5 En outre, comme la température de traitement pendant le moulage est abaissée, on peut empêcher l'agent ignifuge de s'évaporer, en permettant ainsi à l'agent ignifuge d'avoir des effets ignifuges remarquables.

10 Comme exemples précis de l'isocyanurate (B) mentionnés ci-dessus, on peut citer l'isocyanurate de monoglycidyle, l'isocyanurate de diglycidyle, l'isocyanurate de monoallyl diglycidyle et l'isocyanurate de diallyl monoglycidyle, avec l'isocyanurate de monoallyl diglycidyle et l'isocyanurate de diallyl monoglycidyle
15 étant préféré.

On peut utiliser en outre un produit disponible dans le commerce pour l'isocyanurate (B) ayant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire, un exemple d'un
20 produit qui peut être utilisé étant le « DA-MGIC » (non de commerce Shikoku Chemicals Corp.).

Il n'y a pas de limitation particulière de la résine
25 (C) thermoplastique utilisée dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention et des exemples englobent des résines de polyester, telles que des résines de polyamide, des résines de poly(téréphtalate de butylène) ou des résines de
30 poly(téréphtalate d'éthylène), des résines de polystyrène, telles que des résines polyacrylique, des résines de polyimide, des résines de polycarbonate, des résines de polyuréthane, du polystyrène, des copolymères d'acrylonitrile et de styrène ou des copolymères
35 d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène et des résines de polyacétal, des résines de polyoléfine, des

résines de poly(oxyde de phénylène), des résines de poly(sulfure de phénylène) et des résines de polybutadiène. On préfère en particulier des résines de polyamide, des résines de poly(téréphtalate de butylène),
5 des résines de poly(téréphtalate d'éthylène), des résines de polycarbonate, des résines polyacrylique, des résines de polyacétal et des résines de poly(oxyde de phénylène) du point de vue des propriétés mécaniques et de la résistance à la chaleur et des résines de polyamide ayant
10 une masse moléculaire en nombre de 10.000 à 30.000 sont préférées tout particulièrement. L'utilisation d'une résine de polyamide ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 10.000 à 30.000 donne des propriétés mécaniques satisfaisantes et une résistance à la chaleur
15 satisfaisante de l'article traité en résine, qui est obtenu.

En outre la composition de résine ignifuge suivant la présente invention peut contenir une charge, en plus
20 de l'agent (A) ignifuge de non-halogéné, de l'isocyanurate (B) ayant un ou plusieurs groupes glycidyle dans sa structure moléculaire et de la résine (C) thermoplastique.

25 On peut améliorer par une charge la résistance mécanique, la résistance à la chaleur et la stabilité de dimension des articles traités en résine, qui sont obtenus.

30 Dans la présente invention, il n'y a pas de limitation particulière portant sur la matière dont est constituée la charge et, comme exemples précis, on peut citer un gel de silice, de l'alumine, du noir de carbone, du cuivre, du fer, du nickel, du zinc, de l'étain, de
35 l'acier inoxydable, de l'aluminium, de l'or, de l'argent et d'autres poudres métalliques, de la silice fumée, du

silicate d'aluminium, du silicate de calcium, de l'acide silicique, du silicate de calcium hydraté, du silicate d'aluminium hydraté, des perles de verres, de la poudre de quartz, du mica, du talc, de l'argile, de l'oxyde de titane, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de zinc, du carbonate de calcium, du carbonate de calcium, du carbonate de magnésium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de calcium, du sulfate de magnésium, du titanate de potassium et de la terre de diatomée.

10

Lorsqu'une charge est présente, la teneur en la charge de la composition de résine ignifuge est comprise de préférence entre 1 et 40% en poids et, mieux, entre 1 et 25% en poids. Si cette teneur est inférieure à 1% en poids, les effets de renfort de la charge ne sont guère obtenus, tandis que si la teneur dépasse 40% en poids, l'article traité en résine, qui est obtenu, tend à devenir fragile.

20

En outre, la composition de résine ignifuge suivant la présente invention peut contenir une fibre de renfort. Lorsqu'elle contient une fibre de renfort, on peut améliorer aussi la résistance mécanique des articles moulés obtenus, ainsi que la stabilité de dimension.

25

Comme exemples de fibres de renfort, on peut citer la fibre de verre, la fibre de carbone et la fibre métallique, la fibre de verre étant utilisée de préférence du point de vue de la résistance organique et de l'adhérence entre la fibre et la charge minérale. On peut utiliser ces fibres de renfort seules ou on peut utiliser deux types ou plusieurs types de fibre dans un renfort en combinaison. On peut en outre traiter les fibres de renfort par un agent de traitement de surface connu, tel qu'un agent de couplage silanique.

En outre, la fibre de verre est, de préférence, celle qui a été traitée en surface et, en outre, enrobée de résine. Cela rend possible d'améliorer encore l'adhérence à des polymères thermoplastique.

5

On peut utiliser un agent de couplage silanique connu comme agent de traitement de surface utilisé pour traiter la surface de fibres de verre et, comme exemples précis on peut citer des agents de couplage silanique
10 ayant au moins un type de groupe alcoxy choisi dans le groupe consistant des groupes méthoxy et des groupes éthoxy et au moins un type de groupe fonctionnel réactif choisi dans le groupe consistant en un groupe amino, en un groupe vinyle, en un groupe acrylique, en un groupe
15 méthacrylique, en un groupe époxy, en un groupe mercapto, en un atome d'halogène et en un groupe isocyanate.

En outre, il n'y a pas de limitation particulière portant sur la résine utilisée pour enrober les fibres de
20 verre et, comme exemples de ces résines, on peut citer une résine d'uréthane et une résine époxy.

Lorsqu'il y a une fibre de renfort, la teneur en fibre de renfort de la composition de résine ignifuge
25 représente de préférence de 5 à 40% du poids et, mieux, de 10 à 35% du poids. Si cette teneur est plus petite que 5% en poids, les effets de renfort de la fibre de renfort ne peuvent guère être obtenu, tandis que si la teneur dépasse 40% en poids, le moulage en des articles traités
30 en résine tend à être difficile.

En outre, dans la composition de résine ignifuge suivant la présente invention, lorsqu'elle contient respectivement une charge et une fibre de renfort, la
35 teneur totale en la charge et en la fibre de renfort représente de préférence une proportion inférieure ou

égale à 65% en poids et, mieux, inférieure ou égale à 55% en poids. Si la teneur totale en la charge et en la fibre de rendort dépasse 65% en poids, l'aptitude au moulage diminue en raison d'une réduction de la proportion du
5 constituants de résine ou les articles traités en résine, qui sont obtenus, deviennent fragiles, ce qui se traduit par une diminution des propriétés physiques, ce qui rend cela peu souhaitable.

10 En outre, on peut utiliser divers types de constituants utilisés d'une manière routinière en addition à ceux décrits ci-dessus, y compris des additifs tel qu'un agent de nucléation de cristal, un colorant, un anti-oxydant, un agent de démoulage, un plastifiant, un
15 agent de stabilisation à la chaleur, un lubrifiant, un agent de réticulation ou un agent anti-ultraviolet, en les ajoutant à la composition de résine ignifuge suivant la présente invention en une quantité qui ne porte pas atteinte au but de la présente invention, à savoir aux
20 propriétés physiques, telles que la résistance à la chaleur, la résistance aux intempéries ou la résistance aux chocs.

Bien qu'il n'y ait pas de limitation particulière
25 pour le colorant, on préfère ceux qui ne se colore pas en étant soumis à un rayonnement que l'on décrira ultérieurement et, comme exemples de colorant utilisés de préférence, on peut citer l'oxyde de fer rouge, l'oxyde fer noir, le noir de carbone et le jaune de chrome ainsi
30 que des complexes métalliques, telles que la phthalocyanine.

On peut utiliser la composition de résine ignifuge suivant la présente invention pour obtenir des articles
35 traités en résine, en transformant la composition de résine en pastilles, en utilisant une extrudeuse à vis

unique ou à vis double, un mélangeur banbury, un malaxeur, un rouleau de mélange ou d'autres machines habituelles de traitement par fusion et par malaxage, puis en les mettant en une forme prescrite par moulage par injection, par un moulage par extrusion, par un moulage sous vide ou par soufflage et analogue. On peut choisir d'une manière appropriée la température de malaxage suivant le type de la résine thermoplastique et, dans le cas d'une résine de polyamide, on effectue de préférence le malaxage par exemple entre 240 et 280°C. On peut en outre fixer de manière appropriée les conditions de moulage en fonction de la résine et il n'y a pas de limitation particulière à ce sujet. En outre, comme la réticulation n'a pas encore progressée à ce stade, un excès pendant le moulage peut être recyclé en tant que résine thermoplastique.

En outre, lorsque l'on ajoute un composé ayant un groupe insaturé à l'extrémité à la composition de résine ignifuge suivant la présente invention, on effectue de préférence une exposition à de la chaleur ou à du rayonnement après avoir mis à une forme prescrite, afin de réticuler le composé avec la résine. Comme le groupe insaturé réagit sur la résine en raison de l'exposition à de la chaleur ou à du rayonnement, la résistance à la chaleur et analogue de la résine est améliorée.

Dans le cas où l'on utilise de la chaleur comme moyen pour faire réagir la résine sur le composé ayant un groupe insaturé à l'extrémité, la température à laquelle on les fait réagir est et de préférence une température plus haute d'au moins 5°C et, mieux, plus haute d'au moins 10°C que la température de moulage de la résine.

En outre, lorsque l'on utilise du rayonnement comme moyen pour faire réagir la résine sur le composé ayant un

groupe insaturé à l'extrémité on peut utiliser un faisceau d'électrons, de rayons α , de rayons γ , de rayons X ou de rayons ultraviolets et analogue. En outre, dans la présente invention, on utilise le mot « rayonnement »
5 au sens large et il englobe précisément des faisceaux de particules, tels qu'un faisceau d'électrons ou de rayons γ , ainsi que des ondes électromagnétiques, telles que rayons X ou des rayons ultraviolets.

10 Parmi les formes ci-dessus de rayonnement, on préfère une exposition par un faisceau d'électrons ou par des rayons γ . On peut utiliser un accélérateur d'électrons et analogue connu pour exposer à un faisceau d'électrons et l'énergie d'accélération est de préférence
15 supérieure ou égale à 2,5 MeV. Un dispositif d'exposition utilisant une source connue au cobalt 60 et analogue peut être utilisé pour une exposition à des rayons γ .

Un dispositif d'exposition utilisant une source
20 connue au cobalt 60 et analogue peut être utilisé pour une exposition à des rayons γ . Bien que l'on préfère une exposition à des rayons γ , puisque l'exposition est uniforme à raison du degré plus puissant de pénétration des rayons γ par rapport à un faisceau d'électrons, en
25 raison d'une grande intensité de l'exposition, il est nécessaire de se rendre maître de la dose pour empêcher une exposition excessive.

La dose d'exposition au rayonnement est, de
30 préférence, supérieure ou égale à 10 kGy et, mieux, est comprise entre 10 et 45 kGy. Si la dose est dans cette plage, on peut obtenir par réticulation un article traité en résine ayant de remarquables propriétés physiques, comme décrit précédemment. Si la dose d'exposition est
35 inférieure à 10 kGy, la formation de la structure réticulée en trois dimensions par réticulation devient

inégale et de l'agent de réticulation inaltéré peut
suinter, ce qui n'est pas souhaitable. En outre, si la
dose dépasse 45 kGy, une contrainte interne reste au sein
de l'article traité en résine, contrainte provoquée par
5 des produits de décomposition par oxydation et cela
provoque une déformation et un retrait et analogue, ce
qui n'est pas souhaitable.

Un article en résine traitée ainsi obtenu a des
10 propriétés mécaniques, des propriétés électriques, une
stabilité dimensionnelle, une aptitude au moulage, qui
sont remarquables, en sus de la remarquable résistance à
la chaleur et ignifugation. Ainsi, on peut utiliser de
préférence un article en résine traitée de ce genre dans
15 des composants électriques ou électroniques exigeant de
hauts niveaux de résistance à la chaleur et
d'ignifugation et dans des composants automobiles et des
composants, y compris des éléments pour un support de
contact de commutateurs électromagnétiques et de coupe-
20 circuit, des plaquettes, telles que les plaquettes à
circuit imprimé, des boîtiers de circuit intégré et des
boîtiers de composants électriques.

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

En outre, on peut utiliser aussi, de préférence, ces
35 articles traités en résine comme composants automobiles,
tels que comme ventilateurs de refroidissement, pare-

chocs, garnitures de frein, panneaux et autres articles d'intérieur, ainsi que comme pièces coulissantes, capteurs et moteurs.

5 En plus d'être utilisé sous la forme d'articles moulés, ces articles traités en résine peuvent être utilisés aussi en tant que film ignifuge revêtu pour les articles moulés, fibres et autres mentionnés ci-dessus.

10 En outre, l'utilisation de ces articles traités en résine comme boîtier, revêtement ou isolant de composants électriques ou électroniques, tels que les dispositifs à semi-conducteur mentionnés ci-dessus, rend possible de leur donner une résistance à la chaleur et une
15 ignifugation qui sont remarquables. En effet, en encapsulant par la composition de résine mentionnée ci-dessus, en durcissant la résine, puis en la faisant réagir par exposition de la chaleur ou à du rayonnement comme décrit précédemment, on peut utiliser la
20 composition de résine pour encapsuler, d'une manière ignifuge, des composants électroniques ou des éléments électriques, tels que des puces à semi-conducteur ou des condensateurs en céramique. Comme exemples de procédé d'encapsulation qui peuvent être utilisés, on peut citer
25 le moulage par injection, l'enrobage, le moulage par transfert, le moulage par injection et le moulage par compression. En outre, bien qu'il n'y ait pas de limitation particulière concernant les composants électroniques ou les composants électriques que l'on peut
30 enrober, on peut citer comme exemple un cristal liquide, des circuits intégrés, des transistors, des thyristors, des diodes et des condensateurs.

Bien que ce qui suit donne une explication plus
35 détaillée de la présente invention en utilisant des exemples, la présente invention n'est pas limitée à ces

exemples.

(Exemple 1)

On obtient une composition de résine ignifuge en
5 mélangeant 49,5 parties en poids de la résine (C)
thermoplastique sous la forme de nylon 66 (Ube
Industries, Ltd. : 2020B), 25 parties en poids de fibre
de renfort sous la forme de fibre de verre, ayant une
longueur de fil d'environ 3 mm, traitée en surface par un
10 agent de couplage silanique (Asahi Fiber Glass Co.,
Ltd. : 03.JAFT2Ak25), 0,2 partie en poids de colorant
sous la forme de noir de carbone, 0,3 partie en poids
d'antioxydant (Ciba Speciality Chemicals, Inc. : Irganox
1010), 8 parties en poids de charge sous la forme de
15 silice synthétique en poudre finement divisée (Fuji
Siysia Chemical Ltd. : Sylusia 530), 12 parties en poids
de phosphinate de métal (a) représenté par la formule (I)
(nom de commerce : Exolit OP1230, Clariant Corp.), 3
parties en poids d'agent (b) ignifuge organique phosphoré
20 sous la forme du composé représenté par la formule (II-3)
mentionné ci-dessus et 2 parties en poids d'isocyanurate
(B) contenant un groupe glycidyle dans sa structure
moléculaire (non de commerce : DA-MGIC, Shikoku Chemical
Corp.). On malaxe cette composition de résine ignifuge à
25 270°C par une extrudeuse à vis double à écoulement
latéral (Japan Steel Works, Ltd.) pour obtenir des
pastilles de résine et, après séchage pendant 4 heures à
115°C, on moule les pastilles de résine en utilisant une
machine de moulage par injection (Fanuc, Ltd. : α 50C)
30 dans les conditions d'une température de la résine de
265°C et d'une température du moule de 80°C pour obtenir
un article traité en résine.

(Exemple 2)

35

On obtient une composition de résine ignifuge en

mélangeant 51,5 parties en poids de la résine (C) thermoplastique sous la forme de nylon 66 (Ube Industries, Ltd. : 2020B), 25 parties en poids de fibre de renfort sous la forme d'une fibre de verre ayant une
5 longueur de fil d'environ 3 mm, traitée en surface par un agent de couplage silanique (Asahi Fiber Glass Co., Ltd. : 03.JAFT2Ak25), 0,2 partie en poids de colorant sous la forme de noir de carbone, 0,3 partie en poids d'un antioxydant (Ciba Speciality Chemicals, Inc. :
10 Irganox 1010), 8 parties en poids de charge sous la forme de silice synthétique en poudre finement divisée (Fuji Siysia Chemical Ltd. : Sylsya 530), 10 parties en poids de phosphinate de métal (a) représentées par la formule (I) (nom de commerce : Exolit OP1230, Clariant corp.), 3
15 parties en poids d'agent (b) ignifuge organique phosphoré sous la forme du composé représenté par la formule (II-3), mentionnée ci-dessus et deux parties en poids d'isocyanurate (B) contenant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire (nom de commerce : DA-MGIC, Shikoku
20 Chemicals Corp.). On malaxe cette composition de résine ignifuge à 270°C avec une extrudeuse à deux vis et à écoulement latéral (Japan Steel Works, Ltd.) pour obtenir des pastilles de résine et après séchage pendant 4 heures à 115°C, on moule les pastilles de résine en utilisant
25 une machine de moulage par injection (Fanuc, Ltd. : α 50C) dans des conditions d'une température de la résine de 265°C et d'une température du moule de 80°C pour obtenir un article en résine traitée.

30 (Exemple comparatif 1)

On obtient une composition de résine ignifuge de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est que l'on mélange
2 parties en poids d'un isocyanurate ne contenant pas un
35 groupe glycidyle sous la forme de TAIC (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), au lieu de l'isocyanurate (B)

contenant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire utilisé à l'exemple 1. On malaxe cette composition de résine ignifuge à 280°C avec une extrudeuse à deux vis et à écoulement latéral (Japan Steel Works, Ltd.) pour obtenir des pastilles de résine et, après séchage pendant 4 heures à 115°C, on moule les pastilles de résine en utilisant une machine de moulage par injection (Fanuc, Ltd. : α 50C) dans des conditions d'une température de la résine de 265°C et d'une température du moule de 80°C pour obtenir un article en résine traitée.

(Exemple comparatif 2)

On obtient une composition de résine ignifuge de la même façon qu'à l'exemple 1, si ce n'est que l'on mélange 2 parties en poids d'un isocyanurate ne contenant pas un groupe glycidyle sous la forme de TAIC (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), au lieu de l'isocyanurate (B) contenant un groupe glycidyle dans sa structure moléculaire utilisé à l'exemple 2. On malaxe cette composition de résine ignifuge à 280°C avec une extrudeuse à deux vis et à écoulement latéral (Japan Steel Works, Ltd.) pour obtenir des pastilles de résine et, après séchage pendant 4 heures à 115°C, on moule les pastilles de résine en utilisant une machine de moulage par injection (Fanuc, Ltd. : α 50C) dans des conditions d'une température de la résine de 265°C et d'une température du moule de 80°C pour obtenir un article en résine traitée.

<Exemples test>

On fabrique des éprouvettes satisfaisant à un test d'inflammabilité sous la forme d'UL-94 (5 pouces de longueur, 1/2 pouce de largeur, 3,2 mm d'épaisseur), des

épreuves de filament incandescent satisfaisant à IEC60695 procédé 2 (GWFI) (60 mm d'un côté, 3,2 mm d'épaisseur), et des éprouvettes de choc Izod (80 mm de longueur, 4 mm de largeur, 10 mm d'épaisseur) pour les articles traités en résine des exemples 1 et 2 et des exemples comparatifs 1 et 2, et on effectue un test suivant UL94, un test de filament incandescent (conformément à IEC), et un test de choc Izod (conformément à JIS) et un test de stockage dans une ambiance à haute température et à grande humidité (45°C, 90%, 100 heures). Les résultats sont résumés au tableau 1.

En outre, dans le test effectué suivant UL94, on fixe l'éprouvette verticalement et on enregistre la durée de combustion après mise en contact avec une flamme pendant 10 secondes à l'aide d'un bec Bunsen. En outre, on enregistre à nouveau la durée de combustion après mise en contact avec une flamme pendant 10 secondes une deuxième fois après l'extinction. On évalue l'ignifugation sur la base de la durée totale de combustion, de la durée de combustion incandescente après la deuxième extinction et de la présence ou de l'absence de débris qui mettent le feu à du coton. On effectue ce mode opératoire sur cinq éprouvettes. On effectue en outre le test du filament incandescent, en utilisant un filament de nichrome ayant un diamètre de 4 mm courbé de sorte que son extrémité n'est pas fendue pour le filament incandescent (constituants : 80% de nickel, 20% de chrome), en utilisant un thermocouple de type K (chromel-alumel) ayant un diamètre de 0,5 mm pour le thermocouple utilisé pour mesurer la température et en effectuant l'essai à une charge de serrage du thermocouple de $1,0 \pm 0$ N et à une température de 850°C. On évalue en outre l'ignifugation (GWFI) sur la base de critères consistant en ce que la durée de combustion après contact soit

inférieure à 30 secondes et en ce que le papier en tissu en dessous de l'échantillon ne s'allume pas. On effectue en outre le test au choc Izod conformément à JIS K 7110, le test étant effectué sur cinq éprouvettes, chacune 5 utilisant une profondeur d'encoche de 2 mm et les résultats du test sont exprimés par les valeurs moyennes. On évalue en outre visuellement l'aspect moulé.

	Test d'ignifugation (UL-94)						Test du filament incandescent	Test du choc Izod (kJ/m ²)	Aspect
	Evaluation	Durée totale de combustion (sec)	Durée de combustion Min. (sec)	Durée de combustion Max. (sec)	Etincelles atteignant la pince	Allumage du coton absorbant par des débris qui tombent			
Ex. 1	V-0	30	1	4	aucune	aucun	passe	5,73	lustre
Ex. 2	V-0	48	0	8	aucune	aucun	passe	6,16	lustre
Ex. Comp. 1	V-0	48	0	10	aucune	aucun	passe	5,10	peu de lustre
Ex. Comp. 2	V-1	87	7	19	aucune	aucun	passe	5,34	peu de lustre

Suivant les résultats du tableau 1, les articles traités en résine des exemples 1 et 2 s'avèrent avoir une remarquable ignifugation évaluée par V-0 et tous les échantillons passent aussi le test du filament 5 incandescent.

En revanche, dans les articles traités en résine des exemples comparatifs 1 et 2, auxquels on n'a pas ajouté un isocyanurate (B) contenant un groupe glycidyle dans sa 10 structure moléculaire, bien que l'inflammabilité soit évaluée par V-0 ou V-1, il y a de grandes variations de la durée de combustion. En outre, les valeurs de choc Izod diminuent aussi. De plus, les aspects des articles moulés présentent peu de lustre. En outre, les 15 compositions de résine ignifuge des exemples comparatifs 1 et 2 présentent une aptitude médiocre au malaxage et la température de la résine pendant le moulage est plus haute de 5 à 10°C que celles des compositions de résine ignifuge des exemples 1 et 2.

20

On peut utiliser de préférence la présente invention dans des articles moulés en résine, tels que des composants électriques et des composants électroniques.

REVENDEICATIONS

5

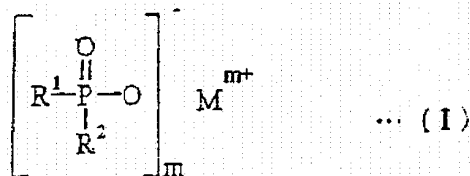
1. Composition de résine ignifuge, caractérisée en ce qu'elle comprend :

un agent (A) ignifuge non-halogénée contenant un phosphinate de métal (a) représenté par la formule (I) suivante et un agent (b) ignifuge organique phosphoré ;

un isocyanurate (B) ayant un ou plusieurs glycidyle dans sa structure moléculaire ; et

une résine (C) thermoplastique :

15



(dans laquelle R¹ et R² représentent respectivement un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant 12 atomes de carbone ou moins que 12 atomes de carbone, M représente le calcium, l'aluminium ou le zinc, m = 3 lorsque M est l'aluminium et m = 2 lorsque M est autre que l'aluminium).

2. Composition de résine ignifuge suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent (b) ignifuge organique phosphoré est un agent ignifuge organique phosphoré réactif, ayant un groupe insaturé à son extrémité.

3. Composition de résine ignifuge suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur totale en le phosphinate (a) de métal et en l'agent (b)

ignifuge organique phosphoré est de 5 à 30 % en poids.

4. Composition de résine ignifuge suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'isocyanurate (B) est un composé ayant un ou plusieurs groupes glycidyle et un ou plusieurs groupes allyle et/ou groupes méthallyle dans sa structure moléculaire.

5. Composition de résine ignifuge suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'isocyanurate (B) est contenu à raison de 0,5 à 10 % en poids.

6. Composition de résine ignifuge suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la résine (C) thermoplastique est une résine de polyamide, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 10000 à 30000.

20

25



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

FR 0904206

établi sur la base des dernières revendications déposées
avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DE 19827845 A1 (BASF AG [DE]) 30 décembre 1999 (1999-12-30) * Document entier *	1-6	C08L77/00 C08K5/5313 C08K5/521 C08K5/5399
Y	WO 9833849 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US]) 6 août 1998 (1998-08-06) * Document entier *	1-6	C08K5/3492 C08K7/14 C09K21/12
Y	JP2004203948 A (SHIKOKU CHEM [JP]) 22 juillet 2004 (2004-07-22) * Abrégé *	1-6	
A	US 2006/0058431 A1 (HERVE CARTIER et AL) 16 mars 2006 (2006-03-16) * Document entier *	1-6	
A	EP 0919591 A1 (POLYPLASTICS CO LTD [JP]) 2 juin 1999 (1999-06-02) * Document entier *	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES
			C08L C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16/02/2010		DB Recherche	
CATEGORIES DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			