

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 096 684**

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

②1 N° d'enregistrement national : **19 05746**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 G 81/00** (2019.01), C 08 G 63/08, C 08 G 69/00,  
C 08 G 65/00, C 08 L 53/00

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 Copolymère à blocs à résistance améliorée au sébum.

②2 Date de dépôt : 29.05.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 04.12.20 Bulletin 20/49.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 04.03.22 Bulletin 22/09.

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) : *ARKEMA FRANCE Société  
Anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *TESTUD Blandine et PINEAU  
Quentin.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

**FR 3 096 684 - B1**



## Description

### Titre de l'invention : Copolymère à blocs à résistance améliorée au sébum

#### Domaine de l'invention

- [0001] L'invention concerne des polymères thermoplastiques élastomères (TPE), copolymères à blocs, notamment à blocs rigides polyamide et à blocs souples, présentant une résistance au sébum améliorée.
- [0002] Ceux-ci présentent un intérêt dans tout équipement susceptible d'être au contact de la peau, de manière plus ou moins prolongée ou répétée.

#### Arrière-plan technique

- [0003] Les élastomères thermoplastiques constituent une classe de matériaux présentant une combinaison unique de propriétés. Ces matériaux peuvent être formulés de manière à être à la fois souples et résistants, tout en ayant des caractéristiques élastiques. De manière particulièrement avantageuse, ces matériaux peuvent également être traités à l'état fondu en raison de leur nature thermoplastique. En outre, contrairement à leurs homologues en caoutchouc réticulé, les élastomères thermoplastiques peuvent être recyclés et retraités.
- [0004] Les élastomères thermoplastiques sont utilisés dans de nombreuses applications. Les matériaux TPE peuvent par exemple être moulés, ils peuvent également être surmoulés, ce qui permet de former une couche supplémentaire sur une pièce initialement moulée. En raison de leur nature flexible et élastique, les élastomères thermoplastiques sont couramment utilisés dans les applications où le matériau subit une déformation constante ou répétée ou est en contact avec d'autres pièces mobiles.
- [0005] La résistance au sébum est une propriété importante d'une composition d'élastomère thermoplastique utilisée pour la fabrication d'articles en contact permanent ou répété avec le corps humain, tels que des poignées, des boutons ou encore des éléments de protection d'articles, par exemple électroniques, informatiques et/ou téléphoniques. Le contact répété avec le sébum peut entraîner la coloration ou la décoloration de certains élastomères, mais aussi leur perte de propriétés mécaniques, voire leur déformation ou leur gonflement. La peau humaine sécrète du sébum, qui est connu pour attaquer les chaînes de polymères et réduire leur poids moléculaire. De plus, du sébum artificiel peut être appliqué sur la peau. Il est composé de produits chimiques naturels et artificiels tels que les acides gras insaturés et saturés, par exemple acide oléique, acide stéarique, acide palmitique.
- [0006] Il s'avère qu'une composition d'élastomère thermoplastique est toujours susceptible de se dégrader lors de la mise en contact répétée avec du sébum dans certaines ap-

plications.

[0007] Par exemple, l'un des freins à l'utilisation des TPE pour des objets au contact de la peau, notamment dans les marchés de l'électronique, est leur mauvaise résistance au sébum. En cause, les blocs souples, notamment polyéther, par exemple PTMG, de nature lipophile. Les grades souples, copolymères à blocs comportant majoritairement des blocs souples, sont les plus concernés, puisque ces copolymères sont souvent très riches en polyéther.

[0008] La présente invention a donc pour but de fournir des compositions polymères thermoplastiques élastomères (abrégé « TPE ») présentant une résistance améliorée au sébum.

### **Résumé de l'invention**

[0009] La demanderesse a maintenant trouvé que l'utilisation de polycaprolactone en tant que bloc souple permettait l'obtention de toute une gamme de TPEs particulièrement résistants au sébum, y-compris pour les grades les plus souples de dureté shore D inférieure à 50 shD, de préférence dureté shore D inférieure 40 shore D).

[0010] De manière inattendue, les TPEs obtenus selon l'invention présentent en outre de très bonnes propriétés mécaniques en traction : modules d'Young et déformation (allongement) à la rupture (selon la norme ISO 527-2: 2012-1A), comparables à celles des TPE à base de blocs souples polyéther, à la différence près que ces propriétés mécaniques, dans le cas des TPE selon l'invention, sont conservées même après un contact prolongé et/ou répété avec du sébum.

[0011] A partir d'une certaine teneur en PCL utilisée dans les blocs souples, on observe même une amélioration de la déformation (allongement) à la rupture (mesurée selon la norme ISO 527-2: 2012-1A) de ces TPE au contact du sébum.

### **Description détaillée de l'invention**

[0012] La présente invention a donc pour objet l'utilisation de polycaprolactone (abrégée PCL) dans la fabrication d'un copolymère à blocs rigides et blocs souples pour augmenter la résistance au sébum dudit copolymère à blocs.

[0013] La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. Ce polymère semi-cristallin est non toxique.

[0014] Par polycaprolactone (PCL), on entend en particulier les polycaprolactones de fonctionnalité 2, 3 ou 4, de préférence polyols, et de masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  comprise dans la gamme de 400 à 10000 g/mol.

[0015] Les polycaprolactones au sens de l'invention sont avantageusement des polycaprolactones polyols produites par polymérisation d'addition par ouverture de cycle de l'épsilon-caprolactone avec des groupes hydroxyles d'un initiateur.

[0016] La caprolactone, en particulier l'épsilon-caprolactone, est une lactone disponible

dans le commerce. La réaction est effectuée à une température comprise dans la gamme de 100 à 230°C, de préférence en présence d'un catalyseur. Les documents de brevet US3021309 et US3021317 décrivent de telles réactions de polymérisation d'esters cycliques. L'épsilon-caprolactone peut être remplacée par l'acide 6-hydroxycaproïque.

- [0017] Les polyols utilisables comme initiateur peuvent être représentés par la formule générale:  $R-(OH)_x$  dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné aromatique ayant 1 ou 2 cycles aromatiques, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 4 à 37 atomes de carbone, un groupe aliphatique saturé ou insaturé ayant 1 à 30 atomes de carbone, un résidu polyester polyol ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 6000 g / mol ou un résidu de polyalkylène glycol ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 6000 g / mol et x représente un entier de 2 à 4.
- [0018] Des exemples d'initiateurs comprennent le résorcinol, le pyrocatechol, l'hydroquinone, le pyrogallol, le phloroglucinol, le bisphénol A, le bisphénol F et leurs produits d'addition avec l'éthylène, le diméthylolbenzène, le cyclohexanediméthanol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol, le di-propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,3-butanediol, le 2-méthyl-1,3-propylène glycol, le néopentylglycol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le glycérol, le triméthylolpropane ou le pentaérythritol; des polyesterpolyols ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 6000 g / mol formés à partir d'un acide dicarboxylique tel que l'acide téréphtalique, isophtalique, adipique, sébacique, undécanedioïque, dodécanedioïque ou un dimère d'acide gras, et un diol tel que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol, 1,4-butanediol, néopentyl glycol, 1,5-pentanediol ou 1,6-hexanediol; le polyéthylène glycol, le propylène glycol et le polytétraméthylène glycol ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 6000 g/mol; des copolymères séquences ou statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène; et des copolymères séquences ou statistiques d'oxyde d'éthylène et de tétrahydrofurane.
- [0019] Les polycaprolactones polyols comprennent de préférence au moins deux groupes hydroxyles terminaux.
- [0020] Les polyols préférés comme initiateur sont notamment ceux choisis parmi : néopentylglycol, butanediol, diéthylèneglycol, éthylèneglycol, hexanediol, polytétraméthylène glycol, dimère d'acide gras diol ou encore polyester comprenant au moins un dimère d'acide gras diol.
- [0021] Des PCL polyols particulièrement adaptées pour être utilisées dans la présente invention peuvent être également choisies parmi les séries CAPA d'Ingevity ou Priplast XL de Croda. Les Priplast XL sont notamment décrites dans le document de brevet US2016/0229946.
- [0022] De préférence, la PCL représente au moins 10%, de préférence au moins 15%, de

préférence au moins 20%, de préférence au moins 25%, de préférence au moins 30%, de préférence au moins 35%, de préférence au moins 40%, de préférence au moins 45%, de préférence au moins 50%, de préférence au moins 55%, de préférence au moins 60%, de préférence au moins 65%, de préférence au moins 70%, de préférence au moins 75%, de préférence au moins 80%, de préférence au moins 85%, de préférence au moins 90%, de préférence au moins 95%, de préférence au moins 98%, de préférence au moins 99%, en poids des blocs souples, sur le poids total de blocs souples représentant 100%.

[0023] De préférence, la PCL représente 100% desdits blocs souples.

[0024] Avantageusement, la PCL représente de 50 à 100%, de préférence de 80 à 100%, en poids des blocs souples, sur le poids total de blocs souples représentant 100%. Dans ces proportions, l'utilisation de PCL dans un copolymère à blocs rigides et blocs souples selon l'invention permet d'augmenter la résistance au sébum dudit copolymère à blocs sans altérer ses propriétés mécaniques en traction.

[0025] Selon un autre mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, on utilise la PCL dans un copolymère à blocs rigides et blocs souples pour augmenter à la fois :

- [0026] – la résistance au sébum dudit copolymère à blocs et
- l'allongement à la rupture dudit copolymère lorsqu'il est en contact avec du sébum,

[0027] la PCL représentant de 50 à 100%, de préférence de 80 à 100%, de préférence de 90 à 100%, en poids des blocs souples, sur le poids total de blocs souples représentant 100%.

[0028] La présente invention a également pour objet un copolymère à blocs résistant au sébum, caractérisé en ce qu'il comporte des blocs rigides et des blocs souples comprenant au moins

[0029] 50% en poids de PCL, de préférence de 50 à 100% en poids de PCL, de préférence de 50 à 90%, de préférence plus de 50% en poids de PCL, de préférence au moins 55% en poids de PCL, de préférence au moins 60% en poids de PCL, de préférence au moins 65% en poids de PCL, de préférence au moins 70%, de préférence au moins 75%, de préférence au moins 80%, de préférence de 80 à 90%, en poids de PCL, sur le poids total de blocs souples représentant 100%.

[0030] Par copolymère à blocs selon l'invention, on entend les polymères thermoplastiques élastomères (TPE), qui comprennent, en alternance, des blocs ou segments dits durs ou rigides (au comportement plutôt thermoplastique) et des blocs ou segments dits souples ou flexibles (au comportement plutôt élastomère). Un bloc est dit « souple » s'il présente une faible température de transition vitreuse (Tg). Par faible température de transition vitreuse, on entend une température de transition vitreuse Tg inférieure à 15

°C, de préférence inférieure à 0°C, avantageusement inférieure à -15°C, encore plus avantageusement à -30°C, éventuellement inférieure à -50°C.

- [0031] Avantageusement, ledit au moins un copolymère à blocs comprend au moins un bloc choisi parmi : les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs polyamide, les blocs polyuréthane, et leurs mélanges.
- [0032] Par blocs souples ou mous envisageables dans le copolymère selon l'invention, on entend notamment ceux comprenant en outre, en plus de PCL, au moins l'un des polymères suivants : polyéther, polyester, polysiloxane, tels que polydiméthylsiloxane ou PDMS, polyoléfine, polycarbonate, et leurs mélanges. Les blocs souples sont décrits par exemple dans le document de brevet français FR2941700 page 32 ligne 3 à page 38 ligne 23. Pour la présente invention, on préfère le polyéther dans le cas où les blocs souples comprennent au moins un autre polymère en plus de la PCL. A titre d'exemple, le polyéther est choisi parmi : le poly(éthylène glycol) (PEG), le poly(1,2-propylène glycol) (PPG), le poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), le poly(tétraméthylène glycol) (PTMG), et leurs copolymères ou mélanges.
- [0033] Les blocs rigides du copolymère selon l'invention peuvent être à base de polyamide, de polyuréthane, de polyester ou d'un mélange de ces polymères. Ces blocs sont notamment décrits dans la demande de brevet français FR2936803. Les blocs rigides sont de préférence à base de polyamide.
- [0034] A titre d'exemple de copolymère à blocs rigides et blocs souples, on peut citer respectivement (a) les copolymères à blocs polyester et blocs polyéther (appelés aussi COPE ou copolyétheresters), (b) les copolymères à blocs polyuréthane et blocs polyéther (appelés aussi TPU abréviation de polyuréthanes thermoplastiques) et (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther (appelés aussi PEBA selon l'IUPAC, ou encore polyéther-bloc-amide).
- [0035] De préférence, ledit au moins un copolymère à blocs (A) comprend un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther (PEBA).
- [0036] Les blocs polyamide (abrégé PA) peuvent comporter des homopolyamides ou des copolyamides. Les blocs polyamide envisageables dans la composition de l'invention sont notamment ceux définis dans la demande FR0950637 de la page 27 ligne 18 à la page 31 ligne 14. La norme NF EN ISO 1874-1 : 2011 définit une nomenclature des polyamides.
- [0037] Le terme « monomère » dans la présente description des polyamides doit être pris au sens d' « unité répétitive ». A noter que le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple « diamini-diacide », dit aussi « XY », en quantité équimolaire qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une

unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à polymériser.

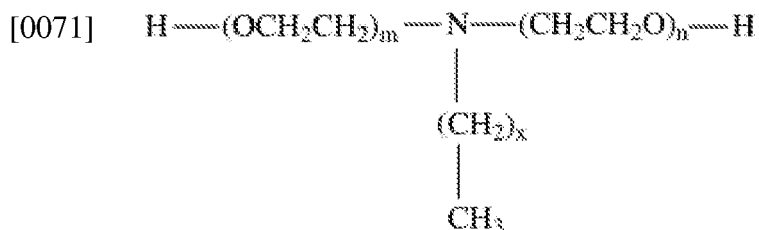
- [0038] Dans les copolymères à blocs selon l'invention, les blocs PA sont de préférence à extrémités acide carboxylique, on parle alors de PA diacide. Les liaisons entre les blocs durs BD (ici PA) et les blocs mous (BM) sont donc généralement des liaisons ester. Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.
- [0039] Trois types de polyamides peuvent entrer dans la composition de ces blocs PA.
- [0040] Selon un premier type, les blocs polyamide proviennent de la condensation d'au moins un diacide carboxylique (aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique), en particulier ceux ayant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone, et d'au moins une diamine (aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique) choisie en particulier parmi celles ayant de 2 à 36 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 12 atomes de carbone.
- [0041] A titre d'exemples de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butanedioïque, adipique, subérique, azélaïque, sébacique, dodécanedicarboxylique, myristique, tétradécanedicarboxylique, hexadécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides gras dimérisés.
- [0042] A titre d'exemples de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique.
- [0043] A titre d'exemples de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T), isophtalique (I) et le sel de sodium, potassium ou lithium de l'acide 5-sulfo isophtalique.
- [0044] A titre d'exemples de diamines aliphatiques, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine.
- [0045] A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM ou PACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM ou MACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).
- [0046] Avantagusement, le copolymère selon l'invention comprend au moins un bloc PA à base de PA 44, PA 46, PA 49, PA 410, PA 412, PA 413, PA 414, PA 416, PA 418, PA 436, PA 64, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 614, PA 616, PA 618, PA 636, PA 94, PA 96, PA 910, PA 912, PA 913, PA 914, PA 916, PA 918, PA 936, PA 104, PA 106, PA 109, PA 1010, PA 1012, PA 1013, PA 1014, PA 1016, PA 1018, PA 1036, PA 10T, PA 10I, PA BMACM4, PA BMACM6, PA BMACM9, PA BMACM10, PA BMACM12, PA BMACM13, PA BMACM14, PA BMACM16, PA

BMACM18, PA BMACM36, PA PACM4, PA PACM6, PA PACM9, PA PACM10, PA PACM12, PA PACM13, PA PACM14, PA PACM16, PA PACM18, PA PACM36, PA Pip4, PA Pip6, PA Pip9, PA Pip10, PA Pip12, PA Pip13, PA Pip14, PA Pip16, PA Pip18 et/ou PA Pip36, et leurs copolymères.

- [0047] Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou de plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 36 atomes de carbone.
- [0048] A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.
- [0049] A titre d'exemples d'acide alpha omega amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.
- [0050] Avantagement, les blocs polyamides du deuxième type sont en polyamide 11, en polyamide 12 ou en polyamide 6.
- [0051] Selon un troisième type, les blocs polyamide résultent de la condensation d'au moins un monomère du premier type avec au moins un monomère du deuxième type. En d'autres termes, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), avec au moins une diamine et un diacide carboxylique.
- [0052] Dans ce cas, on prépare les blocs PA par polycondensation :
- [0053] - de la ou des diamines aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;
- [0054] - du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
- [0055] - du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone ;
- [0056] - en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ou d'un excès de diacide utilisé comme unité structurale;
- [0057] Avantagement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.
- [0058] Selon une autre variante de copolyamides, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques différents ou d'au moins deux lactames différents ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne.
- [0059] A titre d'exemples de blocs polyamides, on peut citer ceux formés par les polyamides (copolyamides) suivants:



- [0060] · PA 6/12 dans laquelle 6 désigne du caprolactame et 12 désigne du lauryllactame.
- [0061] · PA 11/12 dans laquelle 11 désigne l'acide amino-11-undécanoïque, et 12 désigne du lauryllactame.
- [0062] · PA 6/11 dans laquelle 6 désigne du caprolactame et 11 désigne l'acide amino-11-undécanoïque.
- [0063] · PA 6/6.6 dans lequel 6 désigne du caprolactame et 6.6 désigne un monomère résultant de la condensation de l'hexaméthylènediamine avec de l'acide adipique.
- [0064] A titre d'exemples, on peut encore citer le PA 1010/11, PA 610/11, PA1012/11, PA 1010/11/12, PA 610/1010/11, PA 610/612/11, PA 610/612/1010, PA 11/636, PA 11/1036, PA 1010/1036.
- [0065] A titre d'exemples de blocs polyamides préférés selon l'invention, on peut citer ceux comprenant au moins une des molécules suivantes: PA12, PA11, PA1010, PA610, PA6, PA6/12, et/ou ceux comprenant au moins un des monomères suivants : 6, 11, 12, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 64, 66, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T et leurs mélanges ou copolyamides.
- [0066] De préférence, la masse molaire en nombre  $M_n$  des blocs polyamide est comprise dans la gamme allant de 400 à 20000 g/mol, de préférence de 500 à 10000 g/mol, et de préférence encore de 600 à 5000 g/mol.
- [0067] Par blocs souples ou mous envisageables dans les TPE selon l'invention, on entend notamment ceux choisis parmi les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs polysiloxane, tels que les blocs polydiméthylsiloxane ou PDMS, les blocs polyoléfine, les blocs polycarbonate, et leurs mélanges. De préférence les blocs souples comprennent des blocs polyéther.
- [0068] Par blocs polyéther (ci-après abrégé PE) au sens de l'invention on entend les polyoxyalkylènes, tels que les polyalkylènes éthers polyols, notamment des polyalkylènes éther diols. Les blocs PE du copolymère de l'invention comprennent au moins une molécule choisie parmi le poly(éthylène glycol) (PEG), le poly(1,2-propylène glycol) (PPG), le polytétraméthylène glycol (PTMG), le polyhexaméthylène glycol, le poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), les poly(3-alkyl tétrahydrofurane) en particulier le poly(3-méthyltétrahydrofurane (poly(3MeTHF))), et leurs mélanges. On peut également envisager un bloc PE de type «copolyéther» alterné, statistique ou à blocs, contenant un enchaînement d'au moins deux types de PE cités ci-dessus.
- [0069] Les blocs polyéther peuvent également comprendre des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphénols, tels que par exemple le bisphénol-A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP613919.
- [0070] Les blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des amines primaires éthoxylées. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :



[0072] dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

[0073] De préférence, le bloc BM comprend du PTMG, en plus de la PCL.

[0074] Par blocs polyester (ci-après abrégé PES) au sens de l'invention, on entend les polyesters habituellement fabriqués par polycondensation entre un acide dicarboxylique et un diol. Les acides carboxyliques appropriés comprennent ceux mentionnés ci-dessus utilisés pour former les blocs polyamide à l'exception des acides aromatiques, comme l'acide téréphtaliques et isophtaliques. Les diols appropriés comprennent les diols aliphatiques linéaires tels que l'éthylène glycol, le 1,3-propylène glycol, le 1,4-butylène glycol, le 1,6-hexylène glycol, les diols branchés tel que le néopentylglycol, le 3-méthylpentane glycol, le 1,2-propylène glycol, et les diols cycliques tels que le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane et le 1,4-cyclohexane-diméthanol.

[0075] On entend également par polyesters, les PES à base de dimères d'acide gras, en particulier les produits de la gamme PRIPLAST® de la société Croda, ou de la gamme NOURACID® de la société Oléon.

[0076] On peut également envisager un bloc PES de type «copolylester» alterné, statistique ou à blocs, contenant un enchaînement d'au moins deux types de PES cités ci-dessus.

[0077] Par bloc polysiloxane (ci-après abrégé PSi) au sens de l'invention, on entend tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée obtenu par polymérisation de silanes fonctionnalisés et constitué pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels des atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane Si-O-Si), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en C1-C10 et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényls et en particulier vinyle ; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements amines substitués ou non, les groupements amides, les

radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou betaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, et leurs mélanges, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

[0078] De préférence, lesdits blocs polysiloxane comprennent du polydiméthylsiloxane (ci-après abrégé blocs PDMS), du polyméthylphénylsiloxane, et/ou du polyvinylsiloxane.

[0079] Par bloc polyoléfine (ci-après abrégé bloc PO) au sens de l'invention, on entend tout polymère comprenant comme monomère une alpha-oléfine, c'est-à-dire les homopolymères d'une oléfine ou les copolymères d'au moins une alpha-oléfine et d'au moins un autre monomère copolymérisable, l'alpha-oléfine ayant avantageusement de 2 à 30 atomes de carbone.

[0080] A titre d'exemple d'alpha-oléfine, on peut citer l'éthylène, le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1-eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1-octacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou plus de deux.

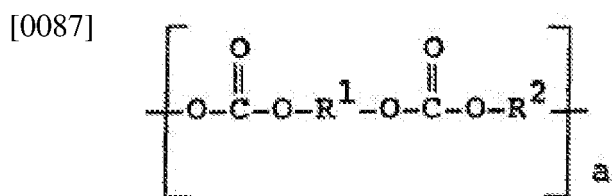
[0081] A titre d'exemples, on peut citer :

- [0082] – les homopolymères et copolymères de l'éthylène, en particulier le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), le polyéthylène très basse densité (VLDPE), le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène ;
- les homopolymères et copolymères du propylène,
- [0083] – les polyalphaoléfines essentiellement amorphes ou atactiques (APAO),
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les élastomères EPR (éthylène-propylène-rubber), et EPDM (éthylène-propylène-diène), et les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM,
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), et styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, l'alkyle pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle, et les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène ou le polybutadiène.

[0084] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention ledit au moins un bloc polyoléfine comprend du polyisobutylène et/ou du polybutadiène.

[0085] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le copolymère à blocs selon l'invention comporte au moins un bloc souple polyoléfine (bloc PO) et au moins un bloc dur hydrophile (ci après abrégé BDh) comprenant à la fois du polyamide et du polyéther, tel qu'un bloc polyétheramide, un bloc polyétheresteramide, et/ou un bloc polyétheramideimide, etc... Ledit bloc PO comprend de préférence une polyoléfine comportant des groupements terminaux acides, alcools ou amines. De préférence, le bloc PO est obtenu par dégradation thermique de polyoléfines de haut poids moléculaire pour former des polyoléfines de plus faible masse et fonctionnalisées (méthode de référence : Japanese Kokai Publication Hei-03-62804). En ce qui concerne le bloc BDh, il peut comprendre en outre au moins un polymère choisi parmi: des polymères cationiques, de type amine quaternaire et/ou dérivés phosphorés ; et/ou des polymères anioniques, de type diacide modifié, comportant un groupement sulfonate et susceptible de réagir avec un polyol. L'ajout de sel organique est alors envisageable dans la préparation du bloc BDh ou lors de la réaction entre le bloc PO et le bloc BDh. Le document US6552131 décrit la synthèse et les différentes structures possibles pour le copolymère à blocs PO et à blocs BDh, celles-ci étant bien entendu envisageables dans le procédé selon l'invention.

[0086] Par bloc polycarbonate (ci-après abrégé bloc PC) au sens de l'invention, on entend plus particulièrement tout polycarbonate aliphatique. Les polycarbonates aliphatiques sont décrits par exemple dans les documents DE2546534 et JP1009225. De tels polycarbonates homopolymères ou copolymères sont également décrits dans le document US471203. Les demandes WO92/22600 et WO95/12629 décrivent des copolymères comprenant des blocs polycarbonate ainsi que leurs procédés de synthèse. Les blocs (et leur synthèse) décrits dans ces documents sont parfaitement envisageables pour la synthèse d'un copolymère à blocs PC selon l'invention. De préférence, les blocs polycarbonate des copolymères selon l'invention ont pour formule :



[0088] dans laquelle a est un nombre entier de 2 à 300; R1 et R2, qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne droite ou ramifiée, aliphatique ou alicyclique possédant de 2 à 18 atomes de carbone, ou bien représentent un groupement polyoxy-alkylène ou encore représentent un groupement polyester.

[0089] Les polycarbonates dans lesquels R1 et R2 sont choisis parmi les groupements

hexylène, décylène, dodécylène, 1,4-cyclohexylène, 2,2-diméthyl-1,3-propylène, 2,5-diméthyl-2,5-hexylène ou polyoxyéthylène sont préférés.

- [0090] Si les copolymères à blocs décrits ci-dessus comprennent généralement au moins un bloc rigide polyamide et au moins un bloc souple, il est évident que la présente invention couvre en fait tous les copolymères comprenant deux, trois, quatre (voire plus) blocs différents choisis parmi ceux décrits dans la présente description, dès l'instant qu'il contient au moins un bloc souple comprenant de la PCL, et au moins un bloc rigide. De manière avantageuse, dans le copolymère selon l'invention, les blocs souples (BS) comprennent en plus de la PCL, au moins un des polymères suivants en proportion en poids minoritaire (moins de 50% en poids) sur le poids total du bloc souple : polyéther ; polyester ; polysiloxane, tels que polydiméthylsiloxane ; polyoléfine ; polycarbonate ; et leurs mélanges.
- [0091] De préférence, les blocs souples comprennent du polyéther.
- [0092] Ces proportions dans le bloc souple font que les copolymères selon l'invention sont résistants au sébum et présentent en outre de très bonnes propriétés mécaniques en traction (modules d'Young et déformation à la rupture) conservées même après un contact prolongé et/ou répété avec du sébum.
- [0093] Avantageusement, le copolymère selon l'invention comprend un copolymère segmenté à blocs comprenant trois types de blocs différents (nommé «tribloc» dans la présente description de l'invention), qui résulte de la condensation d'au moins un bloc PCL, d'au moins un (autre) bloc souple et d'au moins un bloc rigide tels que définis plus haut.
- [0094] Avantageusement, les blocs rigides comme les blocs mous peuvent être issus de matières renouvelables et/ou de matières d'origine fossile. De manière avantageuse, lesdits blocs rigides et/ou les blocs mous sont issus au moins partiellement de matières renouvelables. Selon un mode particulièrement avantageux de la présente invention, les blocs polyamide et/ou les blocs polyéther et/ou les blocs polyester et/ou les blocs polysiloxane et/ou les blocs polyoléfine et/ou les blocs polycarbonate sont issus en totalité de matières renouvelables.
- [0095] Un matériau d'origine renouvelable, appelé aussi biomatériau, est un matériau organique dans lequel le carbone provient de CO<sub>2</sub> fixé récemment (à l'échelle humaine) par photosynthèse à partir de l'atmosphère. Sur terre, ce CO<sub>2</sub> est capté ou fixé par les plantes. En mer, le CO<sub>2</sub> est capté ou fixé par des bactéries ou du plancton procédant à une photosynthèse. Un biomatériau (100% de carbone origine naturelle) présente un ratio isotopique <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C supérieur à 10<sup>-12</sup>, typiquement de l'ordre de 1,2 x 10<sup>-12</sup>, tandis qu'un matériau fossile a un ratio nul. En effet, l'isotope <sup>14</sup>C se forme dans l'atmosphère et est ensuite intégré par photosynthèse, selon une échelle de temps de quelques dizaines d'années au plus. La demi-vie du <sup>14</sup>C est de 5730 ans. Donc les matériaux

issus de la photosynthèse, à savoir les végétaux de manière générale, ont nécessairement une teneur maximale en isotope  $^{14}\text{C}$ .

- [0096] La teneur en biomatériau ou teneur en biocarbone est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). La norme ASTM D 6866 a pour objet "Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis", tandis que la norme ASTM D 7026 a pour objet "Sampling and Reporting of Results for Determination of Biobased Content of Materials via Carbon Isotope Analysis". La seconde norme renvoie dans son premier paragraphe à la première.
- [0097] La première norme décrit un test de mesure du ratio  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  d'un échantillon et le compare avec le ratio  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  d'un échantillon référence d'origine 100% renouvelable, pour donner un pourcentage relatif de C d'origine renouvelable dans l'échantillon. La norme est basée sur les mêmes concepts que la datation au  $^{14}\text{C}$ , mais sans faire application des équations de datation.
- [0098] Le ratio ainsi calculé est désigné comme le "pMC" (percent Modern Carbon). Si le matériau à analyser est un mélange de biomatériau et de matériau fossile (sans isotope radioactif), alors la valeur de pMC obtenu est directement corrélée à la quantité de biomatériau présent dans l'échantillon. La valeur de référence utilisée pour la datation au  $^{14}\text{C}$  est une valeur datant des années 1950. Cette année a été choisie en raison de l'existence d'essais nucléaires dans l'atmosphère qui ont introduit des grandes quantités d'isotopes dans l'atmosphère après cette date. La référence 1950 correspond à une valeur pMC de 100. Compte tenu des essais thermonucléaires, la valeur actuelle à retenir est d'environ 107,5 (ce qui correspond à un facteur de correction de 0,93). La signature en carbone radioactif d'un végétal actuel est donc de 107,5. Une signature de 54 pMC et de 99 pMC correspondent donc à une quantité de biomatériau dans l'échantillon de 50% et de 93%, respectivement.
- [0099] La norme ASTM D 6866 propose trois techniques de mesure de la teneur en isotope  $^{14}\text{C}$ :
- [0100] - LSC (Liquid Scintillation Counting) spectrométrie à scintillation liquide. Cette technique consiste à compter des particules "Bêta" issues de la désintégration du  $^{14}\text{C}$ . On mesure le rayonnement Bêta issu d'un échantillon de masse connue (nombre d'atomes C connu) pendant un certain temps. Cette "radioactivité" est proportionnelle au nombre d'atomes de  $^{14}\text{C}$ , que l'on peut ainsi déterminer. Le  $^{14}\text{C}$  présent dans l'échantillon émet des rayonnements  $\beta$ , qui au contact du liquide scintillant (scintillateur) donnent naissance à des photons. Ces photons ont des énergies différentes (comprises entre 0 et 156 keV) et forment ce que l'on appelle un spectre de  $^{14}\text{C}$ . Selon deux variantes de cette méthode, l'analyse porte soit sur le  $\text{CO}_2$  préalablement produit par l'échantillon carboné dans une solution absorbante appropriée, soit sur le

benzène après conversion préalable de l'échantillon carboné en benzène. La norme ASTM D 6866 donne donc deux méthodes A et C, basées sur cette méthode LSC.

- [0101] - AMS/IRMS (Accelerated Mass Spectrometry couplé avec Isotope Radio Mass Spectrometry). Cette technique se base sur la spectrométrie de masse. L'échantillon est réduit en graphite ou en CO<sub>2</sub> gazeux, analysé dans un spectromètre de masse. Cette technique utilise un accélérateur et un spectromètre de masse pour séparer les ions <sup>14</sup>C des <sup>12</sup>C et donc déterminer le rapport des deux isotopes.
- [0102] Les copolymères selon l'invention proviennent au moins en partie de biomatériau et présentent donc une teneur en biomatériau d'au moins 1%, ce qui correspond à une teneur en <sup>14</sup>C d'au moins  $1,2 \times 10^{-14}$ .
- [0103] La présente invention a également pour objet un procédé de synthèse de copolymère à blocs selon l'invention comprenant la polycondensation d'au moins un bloc rigide, notamment polyamide, avec au moins un bloc souple composé majoritairement de PCL, c'est-à-dire à plus de 50% en poids de PCL sur le poids total de bloc(s) souple(s).
- [0104] Un élastomère thermoplastique au sens de l'invention, est un copolymère à blocs comprenant un enchaînement de blocs, alternativement durs (BD) et mous (BM), selon la formule générale suivante :
- [0105] -[BD-BM]<sub>n</sub>-
- [0106] et dans laquelle :
- [0107] · BD ou Bloc Dur représente un bloc comprenant du polyamide (homopolyamide ou copolyamide) ou du polyuréthane, ou du polyester, ou un mélange de ces blocs, de préférence polyamide, ci-après abrégé indépendamment bloc BD ;
- [0108] · BM ou Bloc Mou représente un bloc à base de polycaprolactone (PCL), et d'autres polymère(s) choisi(s) parmi : polyéther (bloc PE), de polyester (bloc PES), de polydiméthylsiloxane (bloc PDMS), de polyoléfine (bloc PO), de polycarbonate (bloc PC) et/ou de tout autre polymère de faible température de transition vitreuse, ou de leurs mélanges sous forme de copolymères alternés, statistiques ou à blocs. De préférence, BM est un bloc à base de polyéther comportant des motifs oxyde d'éthylène, en tout ou partie.
- [0109] · n représente le nombre d'unités de répétition du motif –BD-BM- dudit copolymère. n est compris dans la gamme allant de 1 à 60, de préférence de 5 à 30, ou mieux de 6 à 20.
- [0110] Le procédé de synthèse d'un copolymère à blocs selon l'invention utilise tout moyen permettant d'accrocher lesdits blocs durs BD avec lesdits blocs mous BM, en particulier PCL. Plusieurs moyens peuvent être envisagés: en solution, en masse ou via une technique inter-faciale, voire en combinant plusieurs de ces méthodes, comme décrit dans le chapitre 9 du Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers (Edited by Stoyko Fakirov, Wiley-VCH, Weinheim, 2005).

- [0111] Les TPE à base de blocs durs et de blocs souples selon l'invention résultent de la polycondensation en masse de blocs durs (BD) à extrémités réactives avec des blocs mous (BM) à extrémités réactives complémentaires, telles que BD à bouts de chaîne acide carboxylique ou isocyanate avec BM à bout de chaîne alcool.
- [0112] Par exemple, les PEBA-PCL, copolymères à blocs PA, PE et PCL, qui sont des PEBA à résistance améliorée au sebum selon l'invention, résultent de la polycondensation de blocs BD polyamide à bouts de chaîne acide carboxylique avec des blocs BM polyéther à bouts de chaîne alcool et des blocs PCL.
- [0113] En pratique, le procédé d'accrochage des BD avec les BM se fait soit en deux étapes principales, soit en une seule étape principale.
- [0114] Que ce soit en une ou deux étapes il est avantageux d'opérer en présence d'un catalyseur. Par catalyseur, on entend tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs mous, notamment par estérification. Le catalyseur d'estérification est avantageusement un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou encore un acide fort tel que l'acide phosphorique ou l'acide borique. On peut utiliser les catalyseurs décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920, WO 04 037898, EP 1262527, EP 1270211, EP 1136512, EP 1046675, EP 1057870, EP 1155065, EP 506495 et EP 504058.
- [0115] Selon un premier mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend deux étapes principales. Dans une première étape (I), on prépare au moins un bloc dur BD (par exemple PA), et dans une deuxième étape (II), on fait réagir ledit au moins un bloc dur BD (par exemple PA) avec au moins un bloc BM, de préférence en présence d'un catalyseur et sous pression réduite.
- [0116] Ladite étape (I) peut comprendre tout moyen connu de l'homme de l'art pour fabriquer des blocs polyamide, par exemple par réaction de polycondensation entre des précurseurs de polyamide et un diacide carboxylique ou une diamine comme régulateur de chaîne. Dans ce cas, l'étape I se divise en plusieurs sous-étapes :
- [0117] . (I-1) charger un réacteur (par exemple un autoclave) avec un mélange comprenant au moins un précurseur de PA et au moins un régulateur de chaîne, tel qu'un diacide.
- [0118] Ledit régulateur de chaîne est de préférence choisi parmi l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, et leurs mélanges;
- [0119] . (I-2) phase de chauffe dudit mélange jusqu'à une température comprise dans la gamme allant de 180 à 350°C, de préférence de 200 à 300°C, de préférence de 230 à 290°C ;
- [0120] De l'eau peut éventuellement être ajoutée au mélange pour améliorer la conduction thermique et/ou pour atteindre une pression suffisante, notamment pour ouvrir les cycles, de lactame 12 par exemple.



- [0121] · (I-3) phase isotherme chaude, pendant laquelle la température du mélange est maintenue constante, comprise dans la gamme allant de de 180 à 350°C, de préférence de 200 à 300°C, de préférence de 230 à 290°C, pendant un temps suffisant pour amener toutes les matières introduites en I-1 à un état fluide, c'est-à-dire de viscosité suffisamment faible pour avoir un mélange homogène;
- [0122] Le temps de la phase isotherme chaude est généralement compris dans la gamme allant de 15 minutes à 5 heures, de préférence de 30 minutes à 4 heures, de préférence de 30 minutes à 3 heures.
- [0123] Pendant cette phase isotherme chaude, la pression dans le réacteur s'établit par exemple entre 1 et 40 bar. De préférence la pression ne dépasse pas 30 bar, mais cette pression maximale dépend en fait du réacteur et de la façon dont il a été construit.
- [0124] · (I-4) phase d'élimination d'eau, par détente (diminution de la pression) dudit mélange pendant laquelle le mélange retourne à pression atmosphérique et/ou par distillation. Il s'agit d'eau éventuellement ajoutée pendant la phase I-1, I-2, et/ou I-3 ou d'eau formée au cours de ces phases; puis
- [0125] · (I-5) balayage sous gaz inerte jusqu'à polymérisation complète du mélange sous forme de blocs polyamide.
- [0126] Le temps de balayage peut être compris dans la gamme allant de quelques minutes à quelques heures, de préférence de 5 minutes à 5 heures, de préférence de 30 minutes à 3 heures, de préférence de 1 heure à 2 heures.
- [0127] L'étape I peut en outre comprendre une ou plusieurs des sous-étapes suivantes :
- [0128] · (I-6) étape optionnelle de maintien sous pression réduite, par exemple inférieure à 500 mbar, de préférence inférieure à 100 mbar, pour augmenter le rendement de la polymérisation si nécessaire.
- [0129] · (I-7) étape optionnelle de récupération des blocs durs BD, par exemple des blocs PA.
- [0130] Toutes les matières premières nécessaires à la constitution du bloc BD peuvent être chargées dans le réacteur au départ dans l'ordre que l'homme de l'art juge adéquat, comme c'est le cas par exemple lors de l'étape I-1 du procédé décrit ci-dessus à titre d'exemple, mais on peut bien entendu envisager l'introduction d'une ou de plusieurs matière(s) première(s) lors de n'importe quelle sous-étape I-1 à I-7.
- [0131] La température pour cette étape principale I est comprise dans la gamme allant de 180 à 350 °C, de préférence de 200 à 300°C, ou mieux de 230 à 290°C.
- [0132] Ledit au moins un bloc dur BD (par exemple bloc PA) peut être extrudé pour une utilisation ultérieure, conservé dans le réacteur ou transféré dans un autre réacteur, pour réaliser l'étape II décrite ci-après.
- [0133] L'étape (II) comprend la(les) sous-étape(s) suivante(s) :
- [0134] · (II-1) mise en présence, dans un réacteur, d'au moins une partie de la quantité d'au

moins un bloc mou BM avec les blocs BD formés à l'étape I, et ajustement de la température du mélange obtenu si nécessaire, de sorte que sa température est comprise dans la gamme allant de 180 à 350°C, de préférence de 200 à 300°C, de préférence de 200 à 260°C ;

- [0135] · (II-2) étape optionnelle de mise sous balayage d'azote (ou d'un autre gaz inerte) et/ou sous pression faiblement réduite, par exemple inférieure à 500 mbar, de préférence inférieure à 100 mbar, de façon à éliminer l'eau qui se forme dans le réacteur lors de la copolymérisation ;
- [0136] · (II-3) étape optionnelle d'introduction de la partie restante dudit au moins un bloc BM le cas échéant.
- [0137] La température et la durée de chaque étape peuvent être aisément ajustées par l'homme du métier pour optimiser la réactivité de polycondensation tout en minimisant les réactions secondaires. La température pour cette étape principale II est également comprise dans la gamme allant de 180 à 350°C, de préférence de 200 à 300°C, ou mieux de 200 à 260°C.
- [0138] Selon un deuxième mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une seule étape principale caractérisée par le fait que ledit au moins un bloc mou est introduit directement pendant l'étape principale I, de la même façon que les matières premières nécessaires à la constitution du bloc dur (par exemple du bloc PA), c'est-à-dire lors de n'importe quelle étape intermédiaire I-1 à I-7. Dans ce mode de réalisation, les étapes principales I et II sont en fait réalisées simultanément, d'où un gain de temps, alors que dans le mode de réalisation en deux étapes principales les étapes I et II sont réalisées successivement.
- [0139] Toutefois, le procédé selon l'invention est de préférence celui en deux étapes selon le premier mode de réalisation, car le procédé en une seule étape risque d'engendrer de nombreuses réactions secondaires, par exemple de transestérification et/ou de transesteramidification.
- [0140] Quel que soit son mode de réalisation (en une étape ou en deux étapes), le procédé de l'invention comprend une étape finale III de finalisation et de récupération d'un copolymère à blocs. Cette étape III comprend au moins deux sous-étapes :
- [0141] · (III-1) ajustement de la viscosité du copolymère obtenu : le réacteur est mis sous pression réduite, sous vide poussé, jusqu'à atteindre la viscosité souhaitée, c'est-à-dire la masse molaire souhaitée pour le copolymère. Par « masse molaire souhaitée », on entend une gamme de masse molaire en nombre allant de 10000 à 100000 g/mol, de préférence allant de 15000 à 50000 g/mol, de préférence allant de 20000 g/mol à 40000 g/mol. La pression au cours de cette sous-étape est de préférence inférieure à 100 mbar, de préférence inférieure à 50 mbar, de préférence inférieure à 10 mbar, plus préférentiellement inférieure à 1 mbar.

- [0142] L'augmentation de masse molaire du copolymère, et donc de la viscosité du milieu, est par exemple déterminée en mesurant l'évolution de la valeur du couple de torsion exercé par le polymère fondu sur l'agitateur ou bien par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur, pour une vitesse d'agitation donnée.
- [0143] · (III-2) extrusion et récupération dudit copolymère à blocs, par exemple sous forme de granulés ou de toute autre forme.
- [0144] (III-3) étape optionnelle d'étuvage des granulés pour réduire la teneur en humidité résiduelle en dessous de 0.1% en poids.
- [0145] La vitesse d'agitation de chaque étape est optimisée en fonction de la rhéologie du milieu et de la nature de l'agitateur.
- [0146] La mise sous pression réduite peut se faire progressivement ou par paliers successifs. Le niveau de pression sous vide maximal dépend de la nature des espèces en présence, de leur nature hydrophile ou hydrophobe et de leur réactivité.
- [0147] Un catalyseur peut être ajouté lors d'une des étapes I et/ou II, de préférence lors d'une des sous-étapes II, pour un catalyseur sensible à l'hydrolyse.
- [0148] La présente invention a également pour objet une composition polymère résistante au sébum, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un copolymère à blocs selon l'invention tel que défini plus haut, dilué dans une matrice polymère thermoplastique. Avantagusement, ladite matrice polymère comprend au moins un polymère thermoplastique, homopolymère ou copolymère, choisi parmi : des polyoléfines, des polyamides, des polymères fluorés, des polyesters saturés, du polycarbonate, des résines styréniques, du PMMA, des polyuréthanes thermoplastiques (TPU), des copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA), des copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther, des copolymères à blocs polyester et blocs polyéther, des copolymères à blocs polyamide, à blocs polyéther et à blocs polyester, des copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, des copolymères de l'éthylène et de l'alcool vinylique (EVOH), de l'ABS, du SAN, de l'ASA, du polyacétal, des polycétones et leurs mélanges. De préférence, ladite composition comporte de 1 à 99%, de préférence de 1 à 40%, en poids dedit copolymère, et de 1 à 99% en poids, de préférence de 60 à 99% en poids, dedit matrice polymère, sur le poids total de la composition représentant 100%.
- [0149] Le copolymère selon l'invention peut être additivé avec des stabilisants, des plastifiants, des lubrifiants, des charges naturelles ou organiques, des colorants, des pigments, de nacres, des agents antimicrobiens, des agents ignifugeants, des agents antistatiques, des agents modifiant la viscosité du copolymère, et/ou tout autre additif ou adjuvant déjà cité et bien connu de l'homme du métier dans le domaine des polymères thermoplastiques.
- [0150] La présente invention a encore pour objet un article obtenu par injection, surmoulage,

extrusion, coextrusion, compression à chaud, multi-injection, à partir d'au moins un copolymère selon l'invention ou d'une composition selon l'invention.

- [0151] La présente invention a également pour objet un article obtenu par impression 3D à partir d'une poudre de copolymère selon l'invention ou d'une poudre de composition selon l'invention.
- [0152] L'objet obtenu à partir de la composition selon l'invention présente avantageusement un module d'élasticité en traction inférieur à 500 MPa, de préférence compris dans la gamme de 10 à 200 MPa, de préférence de 20 à 100 MPa, mesuré selon la norme ISO 527-2: 2012-1A.
- [0153] La présente invention concerne tout article susceptible d'être au contact de la peau, ou en contact répété avec celle-ci.
- [0154] La présente invention a notamment pour objet un article ou élément d'article :
- [0155] - de chaussures, notamment chaussures de sport, semelle de chaussure, notamment de sport, telle qu'une semelle intérieure, semelle intermédiaire, ou semelle extérieure, un chausson de ski,
- [0156] - de sport, tel qu'une raquette, un ballon, une balle, un flotteur ;
- [0157] - de vêtement, d'accessoire, d'équipement de protection individuel, tel que gant, casque, gilet de sauvetage, sac à dos ;
- [0158] - optique : composants de montures de lunettes, plaquettes ou coussinets de nez, éléments de protection sur les montures ;
- [0159] - automobile, ferroviaire ou aéronautique : élément décoratif d'intérieur, semelle pour rail, pneu, roue, poignée, élément de siège, pièce de siège-auto pour enfant ;
- [0160] - de construction, de rembourrage, ou d'amortissement, notamment pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, tapis, tapis de sport, revêtement de sol sportif, sous-tapis, membrane, poignée, notamment de porte ;
- [0161] - de puériculture ou de jouet, de pièce pour poussette, landau ou porte-bébé ;
- [0162] - médical : patch, dispositif d'administration de médicaments, capteur, attelle, orthèse, collier cervical, un pansement, notamment un pansement en mousse antimicrobienne;
- [0163] - électrique et/ou électronique : casque d'écoute, écouteur, bijouterie ou montre Bluetooth®, écran d'afficheur, montre connectée, lunettes connectées, composant ou dispositif de jeux interactifs, GPS, chaussure connectée, moniteur ou capteur de bio-activité, ceinture ou bracelet interactif, traqueur, scanner ou ordinateur de poche, capteurs d'emplacement, dispositif d'assistance visuelle, pièce d'équipement audio, d'isolation acoustique et/ou thermique.
- [0164] Le copolymère selon l'invention est particulièrement intéressant dans les domaines de l'électrique et de l'électronique grand public (ci-après « E&E »), tels que des

bracelets connectés, coques ou enveloppes extérieures d'équipement informatique, audio ou de téléphonie mobile.

[0165] La présente invention a donc aussi pour objet un article électrique ou électronique comprenant un boîtier ou boîtier de protection fabriqué à partir de copolymère selon l'invention tel que décrit plus haut ou d'une composition selon l'invention, ledit article étant de préférence un ordinateur portable, un téléphone portable ou une tablette.

### **Exemples**

[0166] Des tests de résistance au sébum ont été menés sur les échantillons de TPE suivants :

[0167] - Cp1 : PA12/PTMG, de masses molaires respectives 600/2000

[0168] - Cp2 : PA12/PTMG, 850/2000

[0169] - Ex1 : PA12/PCL, 600/2000

[0170] - Ex2 : PA12/PCL-PTMG-PCL, 600/2000, le tribloc PCL-PTMG-PCL comportant les masses

[0171] molaires respectives 500-1000-500

[0172] - Cp3 : PA11/PTMG (850/2000)

[0173] - Ex3 : PA11/PCL-PTMG-PCL, 850/2000, échantillon laboratoire

[0174] - Ex4 : PA11/PCL-PTMG-PCL, 850/2000, échantillon pilote

[0175] - Ex5 : PA11/ Polyester à base de PCL et de dimères d'acide gras, 850/2000, le polyester comprenant 82% de PCL et 18% de dimères d'acide gras (taux de C renouvelable 18%)

[0176] - Ex6 : PA11/ Polyester à base de PCL et de dimères d'acide gras, 850/3000, le polyester comprenant 90% de PCL et 10% de dimères d'acide gras

[0177] - Ex7 : PA11/PCL, 850/2000, échantillon laboratoire

[0178] - Ex8 : PA11/PCL, 850/2000, échantillon pilote

[0179] - Ex9 : PA11/PCL-PTMG-PCL, 850/3000, le tribloc PCL-PTMG-PCL comportant les masses molaires respectives 500-2000-500, échantillon laboratoire

[0180] Dans tous les essais, le limiteur de chaîne utilisé est l'acide adipique.

### **Test de résistance au sébum**

[0181] Le sébum employé est un sébum de synthèse fourni par la société Interchim.

[0182] Les échantillons dans le cas du tableau 1 ci-dessous sont des plaques de 100x100x2mm. Les plaques de 100x100x2 mm sont découpées en 4, disposées sur un plateau et recouvertes de sébum liquéfié à 60°C.

[0183] Les échantillons dans le cas du tableau 2 ci-dessous sont des haltères injectés sur  $\mu$ -DSM : la même quantité de sébum de synthèse liquéfié à 60°C (environ 0,13 g) est déposée sur la zone utile des éprouvettes.

[0184] Dans chaque cas, la même masse donnée de sébum est étalée en surface des échantillons, puis retirée après conditionnement. Cette opération est répétée sur 3

plaques ou haltères pour chaque échantillon.

[0185] La résistance au sébum est mesurée après conditionnement dans une étuve à 23°C et 50%HR pendant 7 jours. Les échantillons ainsi exposés sont pesés après nettoyage et la « reprise en masse » ou prise de poids (%) de l'échantillon au cours du test est calculée. Les éventuels changements visuels sont également consignés.

[0186] Dans le cas du tableau 2, des haltères non exposés au sébum, ont été conditionnés dans une étuve à 23°C et 50%HR pendant 7 jours. Ces témoins ont permis d'évaluer l'impact négligeable, de la reprise en humidité des copolymères sur leur prise de poids (%).

[0187] Le tableau 1 ci-dessous représente les différentes prises de poids après 5 et 7 jours d'exposition.

[0188] [Tableaux1]

<b>Prise de poids (%)</b>	<b>Cp1</b>	<b>Cp2</b>	<b>Ex1</b>	<b>Ex2</b>
<b>Après 5 jours</b>	13,9	13,1	3,9	11,1
<b>Après 7 jours</b>	16,9	14,0	4,7	12,3
<b>Tableau 1 : résultats de prises de poids des échantillons (plaques) après exposition au sébum</b>				

[0189] Concernant les copolymères à blocs à base de PA12 du tableau 1 ci-dessus, on note que les reprises en masse les plus importantes, 14-17%, sont atteintes par les PEBA à base de bloc souple polyéther PTMG. On remarque que plus le PEBA est riche en polyéther (proportionnellement au polyamide), plus il absorbe du sébum (prise de poids de Cp1 supérieure à celle de Cp2). Une substitution totale du bloc souple par de la polycaprolactone (Ex1) diminue significativement l'absorption de sébum (prise de poids de 4,7% après 7 jours d'exposition). Une substitution partielle sur la base d'un tribloc PCL-PTMG-PCL (de masses molaires respectives 500-1000-500) dans Ex2 améliore aussi la résistance au sébum des PEBA (prise de poids de 12,3% après 7 jours d'exposition).

[0190] [Tableaux2]

	<b>Cp3</b>	<b>Ex3</b>	<b>Ex4</b>	<b>Ex5</b>	<b>Ex6</b>	<b>Ex7</b>	<b>Ex8</b>	<b>Ex9</b>
<b>Part en poids de PCL sur le poids total des blocs souples (%)</b>	0	50	50	82	90	100	100	33
<b>Prise de poids après 7 jours d'exposition au sébum (%)</b>	5,3	3,5	3,3	2,6	2,1	1,8	1,7	5,3
<b>Témoin sans sébum</b>	0,16	0,17	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,08	< 0,01	0,21
<b>Tableau 2 : résultats de prises de poids des échantillons (haltères) après exposition au sébum</b>								

[0191] Concernant les copolymères à blocs à base de PA11 du tableau 2 ci-dessus, la reprise en masse la plus importante est pour le grade base PTMG (Cp3). Tous les autres échantillons contenant de la PCL présentent une absorption en sébum inférieure à 5,3%. Une substitution totale du bloc souple par de la PCL diminue fortement (divisée par trois) la reprise en masse de sébum (cas des Ex7 et Ex8, absorption diminuée à 1,7-1,8%). Lors d'une substitution partielle, dans le cas des exemples Ex3 et Ex4 qui contiennent au moins 50% de PCL sur le poids total de blocs souples, l'absorption de sébum est diminuée à 3,3-3,5%. Les blocs souples de type polyester à base de PCL et de dimères d'acides gras (Ex5 et Ex6) permettent une diminution significative de l'absorption de sébum (divisée au moins par 2 par rapport à Cp3). Les meilleurs résultats obtenus avec l'Ex6 (Ex6 : reprise en masse de 2.1% contre 2.6% pour l'Ex5) peuvent être expliqués par une teneur en PCL plus élevée (90% contre 82%), mais également une masse molaire plus élevée ( $M_n = 3000$  g/mol pour Ex6 contre 2000g/mol pour Ex5), le copolymère de l'Ex6 étant plus riche en blocs souples (78%) que celui de l'Ex5 (70%).

### **Propriétés mécaniques**

[0192] Les propriétés mécaniques des échantillons en copolymères à blocs à base de PA11 du tableau 2 ci-dessus ont été caractérisées en traction avant et après exposition au sébum. Le tableau 3 suivant rassemble les valeurs des modules d'Young (MPa) et déformations (allongements) à la rupture  $\epsilon_R$  (%), mesurés selon la norme ISO 527-2: 2012-1A. Il en ressort que plus le copolymère est riche en PCL, plus il y a conservation des propriétés mécaniques du matériau après exposition au sébum. Au contraire, dans le cas du copolymère Cp3 à base de PTMG, l'absorption en sébum affecte la résistance à la traction : une diminution de 25% du module ainsi que de près de 100% de la déformation à la rupture sont observées.

[0193] [Tableaux3]

Nature du bloc PE	Module (MPa)			$\epsilon_R$ (%)		
	Sans sébum	Avec sébum	Ecart (%)	Sans sébum	Avec sébum	Ecart (%)
Cp3	21	16	-24	569	479	-16
Ex3	36	33	-8	813	919	+13
Ex5	30	29	-3	616	624	+1
Ex7	39	39	0	924	982	+6
Ex8	36	36	0	989	1122	+13
Ex9	29	25	-14	764	600	-21

**Tableau 3 : Modules d'Young et déformations à la rupture avant et après exposition au sébum**

[0194] On observe en outre dans le tableau 3 que l'allongement à la rupture  $\epsilon_R$  (%) est augmenté pour les copolymères à blocs selon l'invention mis en contact avec du sébum (Ex3, Ex5, Ex7, Ex8 selon l'invention), dans lesquels les blocs souples sont majoritairement à base de PCL.

[0195] Cet effet de l'ajout d'au moins 50% de PCL dans un TPE sur l'amélioration de l'allongement à la rupture de ces matériaux au contact du sébum, est un avantage tout à fait inattendu, observé pour les copolymères selon la présente invention.



## Revendications

- [Revendication 1] Utilisation de polycaprolactone (PCL) dans la fabrication d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc rigide et au moins un bloc souple, pour augmenter la résistance au sébum dudit copolymère à blocs.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la PCL représente au moins 10%, de préférence au moins 15%, de préférence au moins 20%, de préférence au moins 25%, de préférence au moins 30%, de préférence au moins 35%, de préférence au moins 40%, de préférence au moins 45%, de préférence au moins 50%, de préférence au moins 55%, de préférence au moins 60%, de préférence au moins 65%, de préférence au moins 70%, de préférence au moins 75%, de préférence au moins 80%, de préférence au moins 85%, de préférence au moins 90%, de préférence au moins 95%, de préférence au moins 98%, de préférence au moins 99%, en poids des blocs souples, sur le poids total de blocs souples représentant 100%.
- [Revendication 3] Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les blocs rigides du copolymère sont à base de polyuréthane (PU), de polyester (PES), et/ou de polyamide (PA); de préférence à base de PA.
- [Revendication 4] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle les blocs rigides sont à base de PA comprenant au moins un des polyamides suivants : PA12, PA11, PA1010, PA6, PA6/12 et/ou au moins un des monomères de polyamide suivants : 11, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 64, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T et leurs mélanges ou copolyamides.
- [Revendication 5] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le bloc souple (BS) comprend, en plus de la PCL, au moins un polymère choisi parmi : polyéther ; polyester ; polysiloxane, tel que polydiméthylsiloxane ; polyoléfine ; polycarbonate ; et leurs mélanges ; de préférence le bloc souple comprenant du polyéther.
- [Revendication 6] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la PCL représente 100% desdits blocs souples.
- [Revendication 7] Utilisation de PCL dans un copolymère à blocs rigides et blocs souples selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour augmenter la résistance au sébum dudit copolymère à blocs sans altérer ses propriétés

mécaniques en traction, dans laquelle la PCL représente de 50 à 100%, de préférence de 80 à 100%, en poids des blocs souples, sur le poids total de blocs souples représentant 100%.

[Revendication 8] Utilisation de PCL dans un copolymère à blocs rigides et blocs souples selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour augmenter la résistance au sébum dudit copolymère à blocs et augmenter l'allongement à la rupture dudit copolymère lorsqu'il est en contact avec du sébum, dans laquelle la PCL représente de 50 à 100%, de préférence de 80 à 100%, de préférence de 90 à 100%, en poids des blocs souples, sur le poids total de blocs souples représentant 100%.

[Revendication 9] Copolymère à blocs résistant au sébum, caractérisé en ce qu'il comporte des blocs rigides et des blocs souples comprenant au moins 50% en poids de PCL, de préférence de 50 à 100% en poids de PCL, de préférence de 50 à 90%, de préférence plus de 50% en poids de PCL, de préférence au moins 55% en poids de PCL, de préférence au moins 60% en poids de PCL, de préférence au moins 65% en poids de PCL, de préférence au moins 70%, de préférence au moins 75%, de préférence au moins 80%, de préférence de 80 à 90% en poids de PCL, sur le poids total de blocs souples représentant 100%, dans lequel les blocs rigides sont à base de PA et les blocs souples comprennent au moins un des polymères suivants en plus de PCL : polyéther ; polyester de dimères d'acide gras ; polysiloxane, tel que polydiméthylsiloxane ; polyoléfine ; polycarbonate ; et leurs mélanges ; de préférence les blocs souples comprenant des blocs polyéther.

[Revendication 10] Copolymère selon la revendication 9, dans lequel les blocs rigides à base de PA comprennent au moins un des polyamides suivants : PA12, PA11, PA1010, PA6, PA6/12 et/ou au moins un des monomères de polyamide suivants : 11, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 64, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T et leurs mélanges ou copolyamides.

[Revendication 11] Procédé de synthèse de copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, comprenant la polycondensation d'au moins un bloc rigide polyamide, avec au moins un bloc souple composé majoritairement de PCL, c'est-à-dire à plus de 50% en poids de PCL sur le poids total de bloc(s) souple(s) représentant 100%, et le cas échéant, avec au moins un des polymères suivants en plus de PCL : polyéther ; polyester de dimères d'acide gras ; polysiloxane, tel que polydiméthyl-

- siloxane ; polyoléfine ; polycarbonate ; et leurs mélanges ; de préférence les blocs souples comprenant des blocs polyéther.
- [Revendication 12] Composition polymère résistante au sébum, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 dilué dans une matrice polymère thermoplastique.
- [Revendication 13] Composition selon la revendication 12, dans laquelle ladite matrice polymère comprend au moins un polymère thermoplastique, homopolymère ou copolymère, choisi parmi : des polyoléfines, des polyamides, des polymères fluorés, des polyesters saturés, du polycarbonate, des résines styréniques, du PMMA, des polyuréthanes thermoplastiques (TPU), des copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA), des copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther, des copolymères à blocs polyester et blocs polyéther, des copolymères à blocs polyamide, à blocs polyéther et à blocs polyester, des copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, des copolymères de l'éthylène et de l'alcool vinylique (EVOH), de l'ABS, du SAN, de l'ASA, du polyacétal, des polycétones et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, comportant de 1 à 99%, de préférence de 1 à 40%, en poids dudit copolymère, et de 1 à 99% en poids, de préférence de 60 à 99% en poids, de ladite matrice polymère, sur le poids total de la composition représentant 100%.
- [Revendication 15] Article obtenu par injection, surmoulage, extrusion, coextrusion, compression à chaud, multi-injection, à partir d'au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 ou d'une composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.
- [Revendication 16] Article obtenu par impression 3D à partir d'une poudre de copolymère selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 ou d'une poudre de composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.
- [Revendication 17] Article selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, l'article étant un article ou élément d'article :
- de chaussures, notamment chaussures de sport, semelle de chaussure, notamment de sport, telle qu'une semelle intérieure, semelle intermédiaire, ou semelle extérieure, un chausson de ski,
  - de sport, tel qu'une raquette, un ballon, une balle, un flotteur ;
  - de vêtement, d'accessoire, d'équipement de protection individuel, tel que gant, casque, gilet de sauvetage, sac à dos ;
  - optique : composants de montures de lunettes, plaquettes ou coussinets

de nez, éléments de protection sur les montures ;

- automobile, ferroviaire ou aéronautique : élément décoratif d'intérieur, semelle pour rail, pneu, roue, poignée, élément de siège, pièce de siège-auto pour enfant ;

- de construction, de rembourrage, ou d'amortissement, notamment pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, tapis, tapis de sport, revêtement de sol sportif, sous-tapis, membrane, poignée, notamment de porte ;

- de puériculture ou de jouet, de pièce pour poussette, landau ou porte-bébé ;

- médical : patch, dispositif d'administration de médicaments, capteur, attelle, orthèse, collier cervical, un pansement, notamment un pansement en mousse antimicrobienne;

- électrique et/ou électronique : casque d'écoute, écouteur, bijouterie ou montre Bluetooth®, écran d'afficheur, montre connectée, lunettes connectées, composant ou dispositif de jeux interactifs, GPS, chaussure connectée, moniteur ou capteur de bioactivité, ceinture ou bracelet interactif, traqueur, scanner ou ordinateur de poche, capteurs d'emplacement, dispositif d'assistance visuelle, pièce d'équipement audio, d'isolation acoustique et/ou thermique.

[Revendication 18]

Article selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, l'article étant un article électrique ou électronique comprenant un boîtier ou boîtier de protection fabriqué à partir de copolymère selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 ou d'une composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, ledit article étant de préférence un ordinateur portable, un téléphone portable ou une tablette.

# 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 (nouveau) 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

---

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

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.

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 1 457 514 A1 (MERQUINSA MERCADOS QUIMICOS S [ES])  
15 septembre 2004 (2004-09-15)

US 5 446 109 A (MATSUMURA SHUNICHI [JP] ET AL)  
29 août 1995 (1995-08-29)

JP H07 173282 A (TEIJIN LTD [JP])  
11 juillet 1995 (1995-07-11)

EP 2 500 370 A1 (UBE INDUSTRIES [JP])  
19 septembre 2012 (2012-09-19)

JP 2008 106415 A (TORAY INDUSTRIES [JP])  
8 mai 2008 (2008-05-08)

**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