

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 801 595**

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

②1 N° d'enregistrement national : **99 14834**

⑤1 Int Cl⁷ : C 08 L 23/08, C 08 J 5/18, A 61 B 19/04, A 47 L 13/18
// (C 08 L 23/08, 23:06, 53:02)

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.11.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.06.01 Bulletin 01/22.

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) : ATOFINA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DEGRAND MICHEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 FILMS A BASE DE COPOLYMERES D'ETHYLENE ET GANTS CONSTITUES DE CES FILMS.

⑤7 La présente invention concerne des films constitués
d'un mélange comprenant en poids (i) 70 à 98 % d'un copo-
lymère (A) de l'éthylène et soit d'un (meth) acrylate d'alkyle
soit d'acétate de vinyle et (ii) 2 à 30 % de polyéthylène haute
densité. La présente invention concerne aussi des gants
constitués des films précédents. Ces gants sont fabriqués
par soudure thermique des films.

FR 2 801 595 - A1



FILMS À BASE DE COPOLYMÈRES D'ÉTHYLÈNE ET GANTS CONSTITUÉS DE CES FILMS

5

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne des films à base de copolymères d'éthylène et des gants constitués de ces films. En chirurgie, en médecine, dans le domaine vétérinaire, en coiffure pour l'application par exemple des shampoings colorants, dans les locaux sans poussière de l'industrie électronique et dans de nombreuses applications on utilise des gants à usage unique, les gants de la présente invention sont de ce type.

15 [L'art antérieur]

Le brevet EP 643 743 décrit des gants en copolymères blocs SBS (styrène-butadiène-styrène) ou SIS (styrène-isoprène-styrène). On prépare une émulsion de ces copolymères puis on y trempe un moule en forme du gant et on laisse sécher pour obtenir le gant.

Le brevet EP 244 982 décrit des films constitués (en poids) de 30 à 80 % d'un copolymère éthylène-acrylate de méthyle et 70 à 20 % de VLDPE (very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité). La proportion d'acrylate dans le copolymère est comprise entre 17 et 22 % en poids, la densité du VLDPE est comprise entre 0,902 et 0,910 et le MFI (melt flow index ou indice de fluidité à l'état fondu) entre 0,1 et 10 g/10 min. De préférence les proportions du copolymère éthylène-acrylate de méthyle et du VLDPE sont respectivement, en poids, 50 à 70 et 50 à 30 %. Les gants sont produits par soudure du film.

30

[Le problème technique]

Il est beaucoup plus simple de faire les gants par soudure d'un film que par trempage d'un moule et séchage. Les films décrits dans EP 244 982 sont collants et doivent être chargés d'agents antibloquants et d'agents glissants, de plus leur allongement à la rupture n'est pas assez élevé. Le but de l'invention est de faire des films ayant une résistance élevée au poinçonnement c'est à dire qu'il doit être impossible de les percer avec les doigts et ils doivent avoir un allongement à la rupture d'au moins 100 %. Ces conditions sont en effet un minimum pour éviter que les gants faits à partir de ces films ne se déchirent quand on les enfile. Un autre but de l'invention est de faire des films ayant un aspect soyeux. Un autre but de l'invention est de faire des films ayant une bonne élasticité nécessaire pour le confort des gants en vue d'obtenir un ajustement beaucoup plus précis au niveau de la main et améliorer de ce fait la précision des mouvements. On entend par élasticité au sens de l'invention que le film peut être étiré à 80% de sa longueur à une température comprise entre 15 et 25°C pendant 1 minute et qu'il revient à 25% près ou moins à sa longueur initiale, c'est à dire que l'allongement remanent est au maximum de 25%.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne des films constitués d'un mélange comprenant, en poids, 70 à 98 % d'un copolymère (A) de l'éthylène et 2 à 30 % de polyéthylène haute densité.

La présente invention concerne aussi des gants constitués des films précédents. Ces gants sont fabriqués par soudure thermique des films.

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du copolymère (A) ce peut être un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle ou un copolymère de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle.

S'agissant du copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle la proportion d'acétate est avantageusement comprise entre 5 et 40% en poids et

de préférence entre 18 et 38%. Le MFI (Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) de ces copolymères est avantageusement compris entre 0,3 et 50 g / 10 min (190°C – 2,16 kg).

S'agissant du copolymère (A) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les alkyles peuvent avoir jusqu'à 24 atomes de carbone. Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. Le MFI (Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) de ces copolymères est avantageusement compris entre 0,3 et 50 g / 10 min (190°C – 2,16 kg). Avantageusement la teneur en (meth)acrylate est comprise entre 18 et 40% en poids de (A) et de préférence entre 22 et 28%. Ces copolymères peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire en tube ou autoclave à des pressions comprises entre 1000 et 2500 bars.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de deux ou plusieurs des copolymères précédents.

Le polyéthylène haute densité (HDPE) est décrit dans le KIRK-OTMHER, 4^{ème} édition, Vol 17, pages 704 et 724-725. Il s'agit selon ASTM D 1248-84 d'un polymère de l'éthylène ayant une densité au moins égale à 0,940. L'appellation HDPE concerne à la fois les homopolymères de l'éthylène et ses copolymères avec de faibles proportions d' α -oléfine. La densité est avantageusement comprise entre 0,941 et 0,965. Dans la présente invention le MFI du HDPE est avantageusement compris entre 0,1 et 50. A titre d'exemple on peut citer l'ELTEX A 2008® de densité 0,961 et MFI 0,8 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg) et le Stamylex 7359® de densité 0,954 et MFI 35 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg).

Avantageusement la proportion de HDPE est de 4 à 12 parties pour 96 à 88 parties de copolymère (A).

Selon une forme préférée de l'invention le mélange comprend, en plus de (A) et du HDPE, un copolymère (B) à blocs styréniques. Ce copolymère (B) comprend des blocs polystyrène et des blocs polybutadiène ou polyisoprène éventuellement hydrogénés.

Les copolymères blocs (B) sont décrits dans ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 5e édition (1995), Vol A 26 p. 655-659. Avantageusement ce sont des copolymères de formule C-D-C ou de formule



10 dans laquelle n vaut 1, 2 ou 3 et C et D représentent des blocs. Les blocs C représentent du styrène polymérisé et les blocs D du butadiène polymérisé, de l'isoprène polymérisé ou un mélange de butadiène et d'isoprène polymérisé. Les blocs D peuvent être hydrogénés (il s'agit alors par exemple des SEBS). Y est une entité polyfonctionnelle provenant par exemple d'agents de couplage
15 polyfonctionnels qu'on utilise dans la fabrication des copolymères blocs en étoile. De tels agents ainsi que ces copolymères blocs sont décrits dans US 3639521 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

Des copolymères blocs en étoile préférés contiennent 15 à 45 % en poids et mieux 25 à 35 % de motifs styrène. La masse molaire est d'au
20 moins 140 000 et mieux d'au moins 160 000.

Des polymères blocs en étoile particulièrement préférés sont ceux décrits dans EP 451920. Ces copolymères sont à base de styrène et d'isoprène, la masse molaire des blocs polystyrène est d'au moins 12000 et la teneur en polystyrène est de 35 % (poids) au plus de la masse totale du copolymère bloc.

25 Les copolymères blocs linéaires préférés ont une masse molaire entre 70000 et 145000 et contiennent 12 à 35 % en poids de polystyrène. Des copolymères blocs linéaires blocs particulièrement préférés sont ceux à base de styrène et d'isoprène décrits dans le brevet européen EP 451919. Ces copolymères ont des blocs polystyrène de masse molaire
30 entre 14000 et 16000 et une teneur en polystyrène comprise entre 25 et 35 % en poids du copolymère bloc. La masse molaire est entre 80000 et 145000 et mieux entre 100000 et 145000.

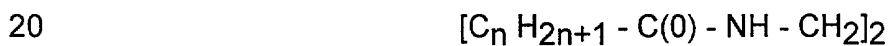
La proportion du copolymère à blocs styréniques (B) peut représenter jusqu'à 25 parties pour 100 parties du mélange de (A) et du HDPE et de préférence 5 à 20 parties.

Les films de l'invention ont un allongement rémanent d'au plus 25% de la longueur initiale. On mesure cet allongement rémanent par traction sur une bandelette (15 mm de large avec longueur initiale $l_0=100$) à une vitesse de 500 mm/min jusqu'à 80% d'allongement puis redescende jusqu'à force nulle. Ce test est effectué à température ambiante. On note les forces en N en montée et en descente à 20%, 40%, 60% et 80% puis l'allongement rémanent. Avantageusement cet allongement rémanent est compris entre 15 et 22%.

Une autre caractéristique des films de l'invention est la force de traction en montée mesurée dans les conditions citées plus haut pour la mesure de l'allongement rémanent à un allongement de 60% d'un film d'épaisseur 30 μm . cette force est inférieure ou égale à 5 N et avantageusement comprise entre 2 et 5 N.

Le mélange de l'invention peut aussi comprendre des agents glissants, des agents antibloquants, des antioxydants, des anti U.V. et des charges.

A titre d'exemple d'agents glissants on peut citer les N,N'-éthylène bis amide de formule :



dans laquelle n est un nombre entier allant de 17 à 21.

A titre d'illustration de N,N'-éthylène bis amide utilisable selon la présente invention, on citera le N,N'-éthylène bis stéaramide, le N,N'-éthylène bis oléamide, le N,N'-éthylène bis gadoléamide, le N,N'-éthylène bis cétoléamide, le N,N'-éthylène bis érucamide, et le mélange d'au moins deux N,N'-éthylène bis amides précités.

A titre d'exemple d'agents glissants on peut encore citer les sels métalliques d'acides gras tels que le stéarates de zinc.

A titre d'exemple d'agent antibloquant on peut citer les amides primaires d'acide gras, la silice, le talc et le mélange d'au moins deux des composés précités. A titre d'illustration d'amide primaire d'acide gras saturé, on peut citer

l'érucamide, l'oléamide, le stéaramide, le palmitamide et le mélange d'au moins deux des composés précités.

A titre d'exemple d'antioxydant on peut citer les phénols à empêchement stérique, les mercaptans et les phosphites.

5 A titre d'exemple d'absorbants de rayonnement ultraviolet on peut citer les benzophénones substituées, les phénylbenzotriazoles substitués et les amines à empêchement stérique.

La quantité totale des agents glissants, des agents antibloquants, des antioxydants et des anti U.V. peut représenter jusqu'à 10 parties pour 100 parties du mélange de (A) et du HDPE.

Les mélanges du copolymère (A), du HDPE et éventuellement du copolymère (B) à blocs styréniques sont préparés par les techniques habituelles des polymères thermoplastiques dans des extrudeuses mono ou double vis, des mélangeurs ou des appareils du type Ko malaxeur BUSS®. Le copolymère (A), le HDPE et le copolymère (B) éventuel peuvent être introduits séparément dans le dispositif mélangeur, le HDPE peut être ajouté sous forme de mélange maître dans du copolymère (A). On peut ajouter dans ces appareils les additifs tels que les agents glissants, les agents antibloquants, les antioxydants, les anti U.V. et les charges soit tels quels soit sous forme de mélange maître dans le copolymère (A) soit encore sous forme de mélange maître avec le HDPE. Les mélanges obtenus peuvent soit alimenter directement les machines de fabrication du film soit être récupérés sous forme de granulés, on peut ensuite les refondre et les introduire dans les machines de fabrication du film.

25 On peut utiliser différentes méthodes pour fabriquer les films, on utilise avantageusement le soufflage de gaine et le procédé cast. Ces procédés sont connus en eux mêmes. L'épaisseur des films peut varier de 5 à 250 μm et est de préférence entre 8 et 50 μm .

30 On a observé que les films de l'invention avaient un aspect granuleux ressemblant à un embossage alors qu'on ne procède pas à un embossage au cours de leur fabrication, on peut observer cet aspect sur les photos des films des exemples.

S'agissant des gants on les obtient par soudage des films selon une forme appropriée, puis on découpe pour séparer les gants. L'avantage des gants de l'invention est d'avoir un comportement élastique, une excellente sensibilité tactile jointe à de bonnes propriétés mécaniques. Un autre avantage

5 des gants de l'invention est de permettre une bonne tenue mécanique des soudures avec des cordons de soudures étroits c'est à dire compris entre 0,05 et 1 mm.

[Exemples]

10

On a utilisé les produits suivants:

24MG005 : copolymère éthylène-acrylate de méthyle ayant une teneur en acrylate (en poids) de 24 % de MFI 0,5 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg) et contenant 0,25% d'éthylène bis oléamide et 0,15% d'erucamide.

15

MMX1331 : mélange maître constitué de 78,7% en poids de HDPE, 19,8% de talc 10MOOS® et 1,5% d'erucamide; le HDPE est le ELTEX A 2008® de densité 0,961 et MFI 0,8 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg).

14MG02 : mélange de (i) 89.8 % d'un copolymère éthylène-acrylate de méthyle ayant une teneur en acrylate (en poids) de 14 % de MFI 2 (en g/10 min à

20 190°C sous 2,16 kg) de (ii) 0,2% d'erucamide de (iii) 2% de talc 10MOOS et (iv) 8% de HDPE ELTEX A2008.

On a fabriqué des films puis on a mesuré les propriétés suivantes:

- Mesure des propriétés en traction :

Norme ISO 527/3 :95

25

Eprouvettes en bandelette de 15 mm de large découpées dans le sens longitudinal et dans le sens transversal, lo(longueur initiale) de 50 mm, vitesse de traction de 1 mm/min pour la mesure du module (régression linéaire entre 0.05% et 0.25%) puis vitesse de 500 mm/min jusqu'à rupture.

- Mesure de la déchirure :

30

Norme NFT 54-141 :84, ISO 6383/2

Méthode elmendorf : éprouvette à rayon constant

- Mesure du dart test : Norme NFT 54-109 :73 Méthode A : hauteur de chute 66 cm

- Test d'élasticité:

Méthode interne pour mesurer le cycle d'hysteresis des films :

5 Traction sur bandelette (15 mm de large avec $l_0=100$) à une vitesse de 500 mm/min jusqu'à 80% d'allongement puis re descente jusqu'à force nulle.

On note les forces en N en montée et en descente à 20%, 40%, 60% et 80% puis l'allongement rémanent.

- Traction sur la soudure des gants :

10 Deux gants ont été réalisés avec les films d'épaisseur 30 μ m constitués de 24MG005 et du mélange maître MMX1331 en proportions 90/10 et 95/5. Traction à 100 mm/min de la soudure jusqu'à rupture puis traction d'une bandelette du gant sans soudure jusqu'à rupture puis on fait le rapport des deux forces obtenues pour avoir la qualité de la soudure (NFT 54-122 :76)

15 Les figures 1/3, 2/3 et 3/3 représentent les photos des films à base de 24MG005 et contenant respectivement 0, 5 et 10% de mélange maître MMX1331. Comme on peut le voir sur ces photos l'ajout du MM XX1331 crée à la surface du film des micro-rugosités qui améliorent l'aspect tactile du film et lui confère cet aspect soyeux.

20 Les resultats sont sur les tableaux 1,2 et 3 suivants.

TABLEAU 1

Composition du film	traction soudure du gant		
	force soudure en N	force rupture film en N	qualité de la soudure
24MG005+ MM X1331 90/10	6,6 0,5	10,7 0,6	62%
24MG005+ MM X1331 95/5	7,4 0,1	8,2 0,5	90%

TABLEAU 2

Composition du film	épaisseur en μm	Traction ISO 527				Déchirure force en cN	Dart-test méthode A masse en g
		sens mesuré	Contrainte rupture (Mpa)	Allongement rupture (%)	Module Mpa		
24MG005	30	sens long	23,8	377,1	38,1	14	-
		σ	2,5	49,6	5,9	2	
		sens trans	22,2	814,8	24,9	118	
24MG005+ MM X1331 90/10	30	σ	1,9	45,9	4,6	13	-
		sens long	24,5	460,9	39,7	41	
		σ	1,3	29,7	4,5	3	
24MG005+ MM X1331 95/5	30	sens trans	31,4	829	46,6	172	-
		σ	1,5	18,7	6,9	11	
		sens long	26,5	507,7	33,8	25	
14MG02	25	σ	1,1	13,7	0,5	2	266
		sens trans	24,9	833,5	27,6	154	
		σ	0,3	7,2	1,6	15	
14MG02	25	sens long	23,5	479,8	49,6	58	266
		σ	2,6	63,1	7,6	9	
		sens trans	20,7	764,9	41,6	145	
		σ	1,1	42,3	7,2	3	

Les mesures de Dart test n'ont pas pu être effectuées pour les films à 24% puisqu'il y a une trop grande déformation lors de l'impact.

TABLEAU 3

Composition du film	épaisseur en μm	Test d'élasticité							Allongement résiduel (%)
		F à 20% m en N	F à 20% d en N	F à 40% m en N	F à 40% d en N	F à 60% m en N	F à 60% d en N	F à 80% m en N	
24MG005	30	2,48 <i>0,07</i>	0,09 <i>0,02</i>	3,59 <i>0,07</i>	0,51 <i>0,01</i>	4,18 <i>0,09</i>	1,08 <i>0,02</i>	4,55 <i>0,11</i>	15,4 <i>0,7</i>
24MG005+ MM X1331 95/5	30	2,53 <i>0,08</i>	0,03 <i>0,01</i>	3,50 <i>0,09</i>	0,51 <i>0,03</i>	4,03 <i>0,10</i>	1,14 <i>0,05</i>	4,38 <i>0,11</i>	17,6 <i>0,9</i>
24MG005+ MM X1331 90/10	30	3,00 <i>0,33</i>	0,00	3,99 <i>0,38</i>	0,49 <i>0,05</i>	4,54 <i>0,41</i>	1,28 <i>0,10</i>	4,90 <i>0,44</i>	21,1 <i>2,4</i>
14MG02	25	2,65 <i>0,07</i>	0,00	3,32 <i>0,07</i>	0,29 <i>0,01</i>	3,83 <i>0,07</i>	1,09 <i>0,03</i>	4,17 <i>0,06</i>	30,0 <i>1,5</i>

Les valeurs en italique représentent les écarts types

REVENDEICATIONS

- 1 Films constitués d'un mélange comprenant, en poids, 70 à 98 % d'un copolymère (A) de l'éthylène et 2 à 30 % de polyéthylène haute densité (HDPE).
- 2 Films selon la revendication 1 dans lesquels le copolymère (A) est un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle.
- 3 Films selon la revendication 1 dans lesquels le copolymère (A) est un copolymère de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle, la teneur en (meth)acrylate étant comprise entre 18 et 40% en poids.
- 4 Films selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels la proportion de HDPE est de 4 à 12 parties pour 96 à 88 parties de copolymère (A).
- 5 Films selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels le mélange comprend, en plus de (A) et du HDPE, un copolymère (B) à blocs styréniques.
- 6 Films selon la revendication 5 dans lesquels la proportion de (B) est de 5 à 20 parties pour 100 parties de l'ensemble constitué du copolymère (A) et du HDPE.
- 7 Films selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un allongement rémanent d'au plus 25%, la mesure étant faite à température ambiante sur une bandelette (15 mm de large avec longueur initiale $l_0=100$) à une vitesse de traction de 500 mm/min jusqu'à 80% d'allongement puis redescende jusqu'à force nulle.

8 Films selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ayant une force de traction inférieure à 5 N, la mesure étant faite à température ambiante sur une bandelette (15 mm de large avec longueur initiale $l_0=100$) d'épaisseur 30 μm à une vitesse de traction de 500 mm/min jusqu'à 60% d'allongement.

9 Gants constitués d'un film selon l'une quelconque des revendications précédentes.

1/2

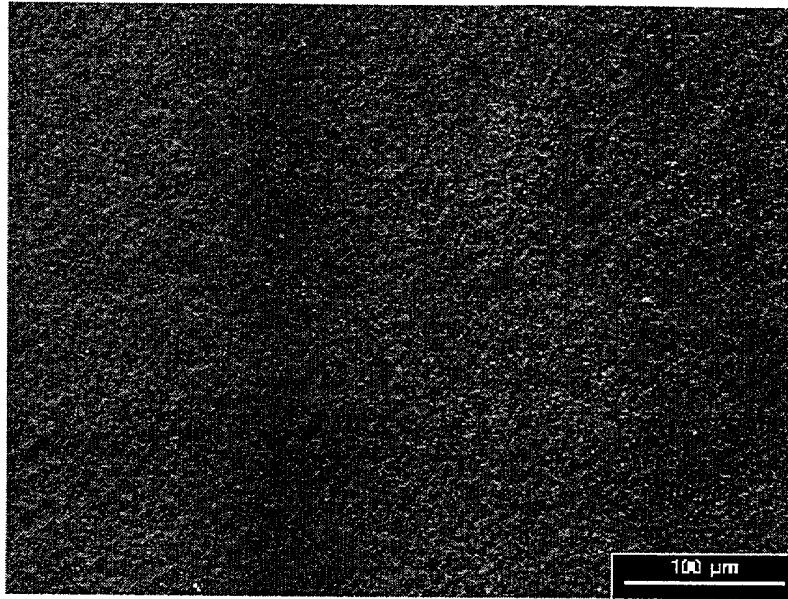


FIGURE 1/3

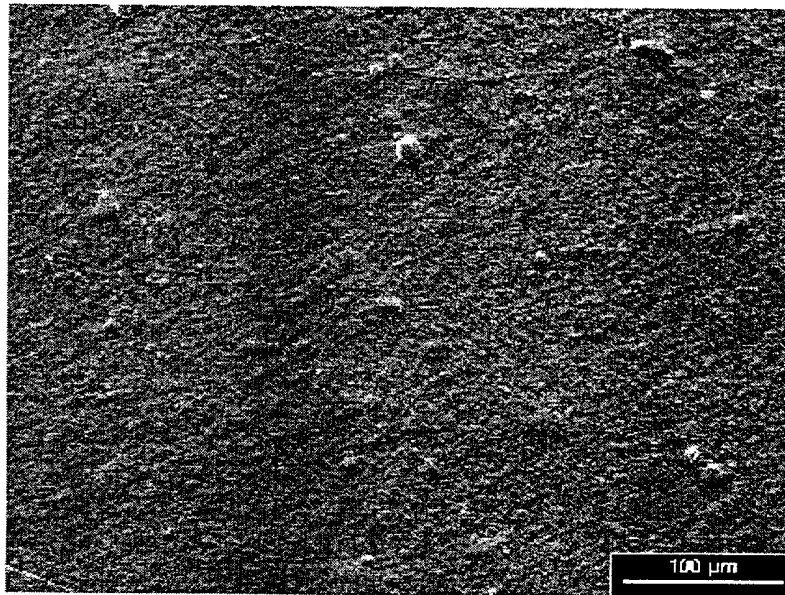


FIGURE 2/3

2/2

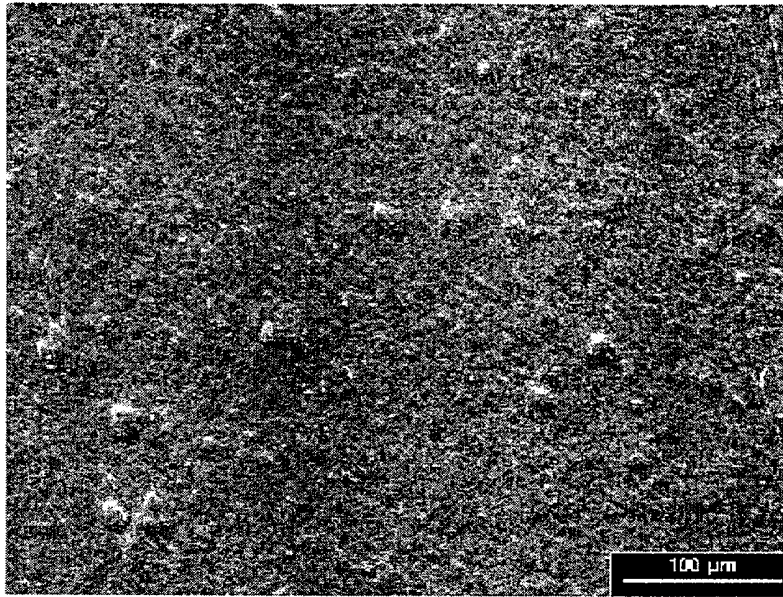


FIGURE 3/3

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

FA 581052
FR 9914834

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 4 547 413 A (LUSTIG STANLEY ET AL) 15 octobre 1985 (1985-10-15)	1,2,4
A	* exemples 12,18-20,25; tableaux 2,3 * ---	7-9
X	US 3 709 957 A (BREBNER D) 9 janvier 1973 (1973-01-09)	1,4
A	* colonne 2, ligne 39 - ligne 48; tableau 1 * ---	3,5-9
X	CA 1 321 437 A (DU PONT) 17 août 1993 (1993-08-17)	1,4
A	* page 4, ligne 5 - ligne 20 * ---	3,5,9
A	EP 0 849 323 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 24 juin 1998 (1998-06-24) * revendication 1; exemple F; tableau 1 * -----	1-9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C08L C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 juin 2000		Parry, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)