

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

①① N° de publication : **3 131 319**

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

②① N° d'enregistrement national : **21 14452**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 G 69/02** (2022.01), C 08 L 77/00, C 09 J 7/35,  
C 09 J 177/00, A 43 B 13/32

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COPOLYMERE RESISTANT AUX LAVAGES.

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 21.03.25 Bulletin 25/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société  
Anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *PINEAU Quentin.*

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

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 131 319 - B1



## Description

### **Titre de l'invention : COPOLYMERE RESISTANT AUX LAVAGES**

- [0001] La présente invention concerne un copolymère pour la fabrication d'un adhésif thermosensible, en particulier un voile, un film, des granulés, un filament, une grille, une poudre ou une suspension.
- [0002] Elle concerne également lesdits adhésifs thermosensibles et leur utilisation dans l'industrie textile, notamment pour la fabrication et l'assemblage de matériaux flexibles.
- [0003] Dans le domaine textile, et notamment pour les vêtements de sport, il est ainsi connu de coller ou de floquer des inscriptions ou formes sur des vêtements. Le flochage peut être défini comme l'application d'un film fin sur une surface textile. Le film peut être en polyuréthane, en polyvinyle ou en polyester et le textile peut être en nylon, en polyester, en coton ou en lycra. Le film est enduit d'un adhésif, puis transféré à chaud sur la surface textile. Ce transfert peut se faire en utilisant une presse ou un fer à repasser à des températures comprises entre 150°C et 200°C.
- [0004] Il est recherché de manière constante des adhésifs qui puissent être mis en œuvre à des températures inférieures à 150°C de manière à diminuer le coût énergétique. Le but est également de pouvoir floquer les textiles délicats et de pouvoir utiliser des films moins résistants à la température, par exemple en polyuréthane.
- [0005] Par ailleurs, il est attendu que le vêtement floqué puisse résister à plusieurs de cycles de lavage à 40°C, voire à 60°C.
- [0006] Afin de ne pas rigidifier le vêtement floqué, l'adhésif utilisé doit par ailleurs être flexible. Idéalement, il se caractérise par un module proche de celui du textile à floquer.
- [0007] Ces adhésifs peuvent également être utilisés pour assembler des semelles de chaussures, notamment des chaussures de sport. Dans ce domaine technique, une grande flexibilité est requise et l'adhésif ne doit pas rigidifier la semelle une fois assemblée.
- [0008] Les thermoplastiques polyuréthanes (TPU) sont utilisés dans l'industrie textile en tant qu'adhésifs thermosensibles pour l'assemblage sans couture. Ils possèdent notamment des propriétés de flexibilité ou souplesse. Néanmoins, ils présentent le défaut de ne pas résister au lavage, en particulier en machine, notamment au-delà de 60°C. De plus, ils sont difficiles à mettre en œuvre.
- [0009] Certains copolyamides peuvent être résistants au lavage jusqu'à 90°C et faciles à mettre en œuvre. Cependant, ils ne sont pas suffisamment flexibles ou sont trop

rigides.

[0010] Les PEBA sont des copolymères à motifs amides et à motifs polyéthers mais dépourvus de propriétés thermo-adhésives.

[0011] Ainsi, il existe un réel besoin d'adhésifs présentant les propriétés pré-citées.

[0012] Les inventeurs ont découvert un nouveau copolymère, qui répond à chacune de ces exigences.

### **Brève description de l'invention**

[0013] Ainsi, la présente invention a pour objet un copolymère à motifs amides et à motifs polyéthers comprenant au moins un motif A, au moins un motif B et au moins un motif C, dans lequel :

- le motif A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et un motif X1.Y1 obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique linéaire notée X1 et d'au moins un diacide carboxylique aliphatique linéaire noté Y1, et leur mélange,

le motif A comportant 10 atomes de carbone ou plus,

- le motif B est un motif aliphatique répétitif choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame, et un motif X2.Y2 obtenu à partir de la polycondensation :

- d'au moins une diamine notée X2, ladite diamine étant choisie parmi une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée, une diamine cycloaliphatique et un mélange de ceux-ci et

- d'au moins un diacide carboxylique noté Y2, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique et un diacide cycloaliphatique,

le motif B comprenant de 6 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 20 atomes de carbone ;

le motif A étant différent du motif B,

- le motif C est un motif répétitif de formule X3.Y3 obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une polyéthylène glycol diamine ou polypropylèneglycol diamine notée X3 de masse moléculaire comprise entre 200 et 1000 g.mol<sup>-1</sup> et d'un diacide carboxylique aliphatique linéaire noté Y3,

le motif A représentant au moins 30% en poids du copolymère,

la température de fusion étant comprise entre 75 et 130°C telle que mesurée par DSC (differential scanning calorimetry) selon la norme 11357-3 (2013),

l'indice de fluidité à chaud (IFC), nommé en langue anglaise Melt Flow Index (MFI), étant compris entre 5 et 200 cm<sup>3</sup>/10 min, mesuré à 160°C sous une charge de 2,16 kg tel que déterminé selon la norme ISO 1133-1 (2011), et

le module de traction sur film étant inférieur à 200MPa, tel que déterminé selon la

norme ISO 178 (2010).

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

- [0014] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.
- [0015] Il est précisé que les expressions « de ...à ... » et « compris entre ... et ... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.
- [0016] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "Plastiques -- Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion -- Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2).
- [0017] Le copolymère
- [0018] Par polyamide (homopolyamide ou copolyamide) au sens de l'invention, on entend les produits de condensation des lactames, des aminoacides et/ou des diacides avec les diamines.
- [0019] Le copolymère selon l'invention résulte de la polycondensation d'au moins un précurseur de motif A avec au moins un précurseur de motif B et avec au moins un précurseur de motif C.
- [0020] Le motif A est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et un motif X1.Y1 obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique linéaire notée X1 et d'au moins un diacide carboxylique aliphatique linéaire noté Y1, et leur mélange, le motif A comportant 10 atomes de carbone ou plus.
- [0021] Lorsque le motif répétitif aliphatique A est obtenu à partir d'un motif dérivé d'un aminoacide, il peut être choisi parmi l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.
- [0022] Lorsque le motif répétitif aliphatique A est un motif dérivé d'un lactame, il peut être choisi parmi le décanolactame, l'undécanolactame, et le lauryllactame.
- [0023] Lorsque le motif répétitif A répond à la formule X1.Y1, le précurseur de X1 peut être choisi parmi les diamines aliphatiques linéaires de formule  $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$  choisie parmi la décanediamine (a=10), l'undécanediamine (a=11), la dodécanediamine (a=12), la tridécanediamine (a=13), la tétradécanediamine (a=14), l'hexadécanediamine (a=16), l'octadécanediamine (a=18) et l'octadécènediamine (a=18).
- [0024] Le précurseur de Y1 peut être choisi parmi les diacides aliphatiques linéaires de formule  $HOOC-(CH_2)_b-COOH$  choisi parmi l'acide sébacique (b=10), l'acide undécanedioïque (b=11), l'acide dodécanedioïque (b=12), l'acide brassylique (b=13), l'acide

tétradécanedioïque (b=14), l'acide hexadécanedioïque (b=16), l'acide octadécanedioïque (b=18) et l'acide octadécènedioïque (b=18).

- [0025] De préférence, le motif A est obtenu à partir d'un motif choisi parmi le décanolactame, l'acide 11-aminoundécanoïque, le lauryllactame, le motif noté 10.10 obtenu à partir de la décanediamine et de l'acide sébacique et le motif noté 10.12 obtenu à partir de la décanediamine et de l'acide dodécanedioïque.
- [0026] Le motif B est un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et un motif X2.Y2 obtenu à partir de la polycondensation :
- d'au moins une diamine notée X2, ladite diamine étant choisie parmi une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée, une diamine cycloaliphatique et un mélange de celles-ci et
  - d'au moins un diacide carboxylique noté Y2, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique, un diacide cycloaliphatique et un mélange de ceux-ci,
- le motif B comprenant de 6 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 20 atomes de carbone.
- [0027] Lorsque le motif répétitif B est obtenu à partir d'un aminoacide, celui-ci peut être choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.
- [0028] Lorsque le motif répétitif B est obtenu à partir d'un lactame, celle-ci peut être choisie parmi la pyrrolidinone, la 2-pipéridinone, le caprolactame, l'énantholactame, le caprylolactame, le pelargolactame, le décanolactame, l'undecanolactame, et le lauryllactame.
- [0029] Lorsque le motif répétitif B répond à la formule X2.Y2, le précurseur de X2 peut être choisie parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiées et les diamines cycloaliphatiques.
- [0030] Lorsque la diamine est aliphatique et linéaire, elle peut être notamment de formule  $H_2N-(CH_2)_d-NH_2$ , la diamine est choisie parmi la butanediamine (d=4), la pentanediamine (d=5), la hexanediamine (d=6), l'heptanediamine (d=7), l'octanediamine (d=8), la nonanediamine (d=9), la décanediamine (d=10), l'undécanediamine (d=11), la dodécanediamine (d=12), la tridécanediamine (d=13), la tétradécanediamine (d=14), l'hexadécanediamine (d=16), l'octadécanediamine (d=18) et l'octadécènediamine (d=18).
- [0031] Lorsque la diamine est aliphatique et ramifiée, elle peut comporter un ou plusieurs substituants méthyle ou éthyle sur la chaîne principale. Par exemple, elle peut être choisie parmi la 2,2,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, la

- 2,4,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, le 1,3-diaminopentane, la 2-méthyl-1,5-pentanediamine, la 2-méthyl-1,8-octanediamine.
- [0032] Lorsque la diamine est cycloaliphatique, elle est préférentiellement choisie parmi la pipérazine, une aminoalkylpipérazine, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)propane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)butane, le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (PACM) et l'isopropylidènedi(cyclohexylamine) (PACP). Elle peut également comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).
- [0033] Lorsque le motif répétitif B répond à la formule X<sub>2</sub>.Y<sub>2</sub>, le précurseur de Y<sub>2</sub> peut être choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés et les diacides cycloaliphatiques.
- [0034] Lorsque le diacide de formule HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>-COOH est aliphatique et linéaire, il est préférentiellement choisi parmi l'acide succinique (e=4), l'acide pentanedioïque (e=5), l'acide adipique (e=6), l'acide heptanedioïque (e=7), l'acide octanedioïque (e=8), l'acide azélaïque (e=9), l'acide sébacique (e=10), l'acide undécanedioïque (e=11), l'acide dodécanedioïque (e=12), l'acide brassylique (e=13), l'acide tétradécanedioïque (e=14), l'acide hexadécanedioïque (e=16), l'acide octadécanedioïque (e=18) et l'acide octadécènedioïque (e=18).
- [0035] Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl)propane.
- [0036] Concernant le calcul du nombre d'atomes de carbone dans le motif B, ce nombre de carbone est la somme du nombre de carbone des unités constituant le motif. Par exemple, pour le motif 6, c'est-à-dire le motif résultant de la polycondensation du caprolactame, le nombre de carbone est de 6. Pour le motif 66, par exemple, c'est-à-dire le motif résultant de la polycondensation de l'hexanediamine et de l'acide adipique, le nombre de carbone est de 12.
- [0037] De préférence, le motif B est obtenu à partir d'un motif choisi parmi le caprolactame, le motif noté 6.6 obtenu à partir de l'hexanediamine et de l'acide adipique et le motif noté 10.10 obtenu à partir de la décanediamine et de l'acide sébacique.
- [0038] Les motifs A et B sont différents l'un de l'autre.
- [0039] Le motif C est de formule X<sub>3</sub>.Y<sub>3</sub> et est obtenu à partir de la polycondensation d'au

moins une polyéthylène glycol diamine ou polypropylèneglycol diamine notée X3 de masse moléculaire comprise entre 200 et 1000 et d'un diacide carboxylique aliphatique linéaire noté Y3.

- [0040] Le précurseur de l'unité X3 est un polyéthylène glycol ou polypropylène glycol à bouts de chaînes diamines obtenu par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyéthylène ou polypropylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyéthylène éther diol ou polypropylène éther diol.
- [0041] Le précurseur de l'unité X3 est de masse moléculaire comprise entre 200 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>, de préférence comprise entre 300 et 600 g.mol<sup>-1</sup>.
- [0042] La liste de diacides carboxyliques mentionnés ci-dessus pour l'unité Y2 du motif B vaut également pour l'unité Y3.
- [0043] Avantagement, la polyalkylène éther diamine du copolymère selon l'invention est choisie parmi des diamines dérivées du PPG, du PEG ou d'un mélange PEG-PPG. Les polyalkylène éther diamines peuvent notamment être choisies parmi les produits commerciaux vendus sous les marques Elastamine® ou Jeffamine® par Huntsman, ou Baxxodur® par BASF.
- [0044] Le copolymère selon l'invention peut être obtenu en faisant réagir de la polyalkylène éther diamine précurseur du motif X3, les précurseurs polyamide des motifs A et B et un diacide limiteur de chaîne précurseur du motif Y3. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur variable, mais aussi des motifs issus de la réaction aléatoire entre les différents précurseurs répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.
- [0045] Le motif A représente au moins 30% en poids du copolymère selon l'invention, de préférence entre 30 et 70%, et plus particulièrement entre 30 et 50% en poids par rapport au poids total du copolymère.
- [0046] De préférence, le motif B représente entre 10 et 40% et en particulier entre 15 et 30% en poids par rapport au poids total du copolymère.
- [0047] De préférence, le motif C représente au moins 30% en poids du copolymère par rapport au poids total du copolymère selon l'invention, de préférence entre 30 et 70%, et plus particulièrement entre 30 et 50% en poids par rapport au poids total du copolymère.
- [0048] De manière particulièrement préférée, le copolymère selon l'invention comporte entre 30 et 50% en poids de motif A, entre 10% et 40% en poids de motif B, et entre 30% et 50% en poids de motif C par rapport au poids total du copolymère, la somme des teneurs en motifs A, B et C représentant 100%.
- [0049] Le copolymère selon l'invention peut être constitué de 3 monomères A, B et C, et être ainsi un terpolymère.
- [0050] Le copolymère peut également être un tétrapolymère et contenir 4 motifs différents,

avec par exemple 2 motifs B différents, selon la formule suivante A/B1/B2/C ou avec par exemple 2 motifs A différents selon la formule suivant A1/A2/B1/C.

- [0051] Le copolymère peut également être un pentapolymère et contenir 5 motifs différents, avec par exemple 2 motifs A différents et 2 motifs B différents, selon la formule suivante A1/A2/B1/B2/C.
- [0052] De préférence, le copolymère selon l'invention est choisi parmi 10.12/6/PPG400.12 ; 11/6/PPG400.6 ; 12/6/PPG400.6 ; 10.10/6/PPG400.10 ; 11/6/6.6/PPG400.6, 11/12/6/6.6/PPG400.6 ; .11/10.10/PPG400.10.
- [0053] La température de fusion du copolymère selon l'invention est comprise entre 75 et 130°C, de préférence entre 90 et 120°C. La température de fusion est mesurée par DSC (differential scanning calorimetry) selon la norme 11357-3 (2013).
- [0054] L'indice de fluidité à chaud, nommé en langue anglaise Melt Flow Index (MFI) est compris entre 5 et 200 cm<sup>3</sup>/10 min, mesuré à 160°C sous une charge de 2,16 kg déterminé selon la norme ISO 1133-1 (2011), préférentiellement entre 10 et 100 cm<sup>3</sup> / 10 min, notamment entre 15 et 50 cm<sup>3</sup>/10 min, à 160°C sous une charge de 2,16 Kg tel que déterminé selon la norme ISO 1133-2 (2011).
- [0055] Le module de traction sur film du copolymère selon l'invention est inférieur à 200MPa, tel que déterminé selon la norme ISO 178(2010). De préférence, le module est compris entre 50 et 180 MPa, et plus particulièrement entre 90 et 160MPa.

### **Le procédé de préparation du copolymère**

- [0056] Le copolymère à motifs amides et à motifs polyéthers peut être préparé par le procédé suivant lequel :
- dans une première étape, on prépare les précurseurs des motifs amides par polycondensation :
    - de la ou des diamines ;
    - du ou des diacides carboxyliques ; et
    - le cas échéant, du ou des comonomères choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ;
 en présence d'un limiteur de chaîne Y3 choisi parmi les diacides carboxyliques ; puis
  - dans une seconde étape, on fait réagir les précurseurs des motifs amides obtenus avec la ou les polyalkylène éther diamine, en présence d'un catalyseur.
- [0057] La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères de l'invention est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR 2 846 332 et dans le brevet européen EP 1 482 011.
- [0058] La réaction de formation des précurseurs des motifs amides se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence de 200 à 290°C, la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, et on la maintient environ 2 à 3 heures. On réduit ensuite lentement la pression, puis on distille l'eau excédentaire.

[0059] Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé, on ajoute ensuite le polyétherdiamine et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse, on ajoute d'abord le polyétherdiamine, la réaction des extrémités  $\text{NH}_2$  du polyéther et des extrémités  $\text{COOH}$  du polyamide commence avec formation de liaisons amide et élimination d'eau. On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation, puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamides et des blocs polyéthers. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation, de préférence sous un vide d'au moins 15 mm Hg (2000 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple, cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible.

[0060] On peut ajouter pendant la synthèse un ou plusieurs agents anti-oxydant, par exemple ceux disponibles dans le commerce sous le nom Irganox® 1010, Irganox® 245 ou Irganox 1098®.

[0061] On peut aussi considérer le procédé de préparation du copolymère tel que l'on ajoute dans de l'eau tous les monomères au début, soit en une seule étape, pour effectuer la polycondensation :

- de la ou des diamines ;
- du ou des diacides carboxyliques ; et
- le cas échéant, de l'autre ou des autres comonomères de polyamide ;
- d'un limiteur de chaîne Y3 choisi parmi les diacides carboxyliques ;
- de la ou des polyalkylène éther diamines ;
- en présence d'un catalyseur pour la réaction entre les motifs amides et les motifs amides.

[0062] Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne Y3 ledit diacide carboxylique, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

[0063] Avantageusement, on utilise comme catalyseur, un acide fort tel que l'acide phosphorique, l'acide hypophosphoreux ou l'acide phosphoreux.

[0064] On chauffe jusqu'à une température de 270°C, puis on détend le milieu réactionnel. La polycondensation s'effectue alors sous balayage d'azote. La réaction se termine sous vide, à une pression entre 20 et 50 mbar. La température de polycondensation est à adapter en fonction de la température de fusion des monomères mis en œuvre.

### **La composition**

[0065] L'invention porte également sur une composition comprenant majoritairement au

moins un copolymère selon l'invention et au moins un additif.

[0066] De préférence, les additifs sont présents dans la composition en une teneur comprise entre 0,10 et 5%, de préférence entre 0,25 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0067] Les additifs sont choisis notamment parmi les stabilisants et les colorants.

[0068] A titre d'exemple, le stabilisant peut être un stabilisant UV, un stabilisant organique ou plus généralement une combinaison de stabilisants organiques, tel un antioxydant de type phénol (par exemple du type de celle de l'Irganox® 245 ou 1098 ou 1010 de la société Ciba-BASF), un antioxydant de type phosphite (par exemple l'Irgaphos® 126 de la société Ciba-BASF) et voire éventuellement d'autres stabilisants comme un HALS, ce qui signifie Hindered Amine Light Stabiliser ou stabilisant lumière de type amine encombrée (par exemple le Tinuvin® 770 de la société Ciba-BASF), un anti-UV (par exemple le Tinuvin® 312 de la société Ciba), un stabilisant à base de phosphore. On peut également utiliser des antioxydants de type amine tel le Naugard® 445 de la société Crompton ou encore des stabilisants polyfonctionnels tel le Nylostab S-EED® de la société Clariant.

[0069] Ce stabilisant peut également être un stabilisant minéral, tel qu'un stabilisant à base de cuivre. A titre d'exemple de tels stabilisants minéraux, on peut citer les halogénures et les acétates de cuivre ou ceux d'autres métaux tel l'argent. Ces composés à base de cuivre sont typiquement associés à des halogénures de métaux alcalins, en particulier de potassium.

[0070] De préférence, les colorants sont présents en une proportion de 0 à 1,5%, notamment de 0,5 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition. De préférence, les stabilisants sont présents en une proportion de 0 à 2%, notamment de 0,5 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0071] Avantageusement, la composition de l'invention est dépourvue de plastifiant et notamment de BBSA.

[0072] Avantageusement, la composition selon l'invention comporte :

-majoritairement au moins un copolymère tel que défini ci-dessus et entre 0 et 2% en poids d'au moins un additif choisi parmi un stabilisant, un colorant, et un mélange de ceux-ci, par rapport au poids total de la composition.

[0073] La composition peut également comporter un second polymère, de préférence choisi parmi un polyester, un polyuréthane, ou encore un polyamide. De préférence, la composition comporte entre 0,25 et 15% en poids au moins un polymère choisi parmi un polyester, un polyuréthane, un polyamide, par rapport au poids total de la composition.

[0074] La composition selon l'invention peut être fabriquée par des procédés connus de l'homme du métier. En particulier, il est possible d'ajouter les additifs au copolymère de l'invention pendant ou après la synthèse. Lorsque l'ajout est réalisé après synthèse,

il peut se faire notamment par mélange en fusion (dans une extrudeuse par exemple).

- [0075] Le copolymère tel que défini ci-dessus ou la composition selon l'invention telle que définie ci-dessus est utile à titre d'adhésif thermosensible du type HMA (ou hot melt adhesives).
- [0076] Les HMA sont des adhésifs thermoplastiques qui sont constitués pour être fondus par chauffage et qui lorsqu'ils sont appliqués sur deux parties d'un textile permettent, après refroidissement, un collage bord à bord des deux parties, évitant ainsi une couture pour relier les deux parties.
- [0077] Avantagement, l'adhésif thermosensible tel que défini ci-dessus, est utilisé sous forme d'un voile, d'un film, de granulés, d'un filament, d'une grille, d'une poudre ou encore d'une suspension. Le copolymère ou la composition de l'invention peuvent être ainsi mis en forme aisément au moyen des procédés connus à cet effet.
- [0078] L'épaisseur de l'adhésif thermosensible est de préférence comprise de 5 à 200  $\mu\text{m}$  (équivalent à 5 à 200  $\text{g}/\text{m}^2$  qui correspond à une autre unité de mesure), en particulier de 5 à 100  $\mu\text{m}$ . Selon la forme sous laquelle l'adhésif est utilisé, l'épaisseur préférée peut varier. Ainsi par exemple, l'épaisseur d'un voile est de préférence comprise de 5 à 30  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur d'un film est de préférence comprise de 10 à 100  $\mu\text{m}$ , et l'épaisseur d'une grille est de préférence comprise de 10 à 50  $\mu\text{m}$ .
- [0079] L'adhésif thermosensible sous forme de poudre peut être utilisé sous différents types de poudres, caractérisées par un diamètre de particules allant de :
- de plus de 0 à 80 microns ;
  - de plus de 0 à 120 microns ;
  - de 80 à 180 microns ;
  - de 80 à 200 microns ; ou encore
  - de 200 à 500 microns.
- [0080] S'agissant de la suspension, la poudre ci-dessus est mise en suspension, notamment dans de l'eau, en particulier à une concentration de 40% à 50%.
- [0081] Avantagement, ledit adhésif tel que défini ci-dessus, notamment sous forme de film, présente une épaisseur comprise de 10 à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence une épaisseur comprise de 20 à 100  $\mu\text{m}$ , et plus particulièrement entre 30 et 60  $\mu\text{m}$ .
- [0082] Ledit adhésif thermosensible tel que défini ci-dessus, lorsqu'il est sous forme de film, peut être constitué d'une seule couche ou sous forme multicouche, c'est-à-dire comprenant au moins deux couches.
- [0083] A titre d'exemple, ledit adhésif sous forme de film d'une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  peut être un film constitué par une couche de 40  $\mu\text{m}$  ou par 2 couches de 20  $\mu\text{m}$ , soit autant de couches que l'épaisseur du film divisé par l'épaisseur d'une couche.
- [0084] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation du copolymère ou de la composition telle que définie ci-dessus, en tant qu'adhésif thermosensible.

- [0085] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation du copolymère ou de la composition telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'un adhésif thermosensible, en particulier un voile, un film, des granulés, un filament, une grille, une poudre ou une suspension.
- [0086] Avantageusement, l'adhésif thermosensible tel que défini ci-dessus, est utilisé dans l'industrie textile, notamment pour la fabrication de matériaux flexibles, notamment le collage ou le flochage de textiles, notamment de sport.
- [0087] L'adhésif selon l'invention est de préférence utilisé pour le flochage de vêtements.
- [0088] Selon un autre aspect de l'invention, l'adhésif selon l'invention peut être utilisé pour l'assemblage des semelles de chaussures, notamment de semelles de chaussures de sport.
- [0089] Les exemples, qui suivent permettent d'illustrer la présente invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs.
- Exemple**
- [0090] **Préparation des échantillons**
- [0091] Les copolymères exemplifiés ci-dessus sont préparés selon un procédé en une seule étape.
- [0092] Concernant le copolymère 1, les monomères et l'additif ont été mélangés avec de l'eau, et avec de l'acide phosphorique en tant que catalyseur. Le milieu réactionnel a été chauffé à jusque 230°C, puis une détente est opérée. Ensuite, la polycondensation se poursuit sous balayage d'azote. Le milieu réactionnel est ensuite placé sous vide à une pression entre 20 et 50 mbar.
- [0093] Les polymères 2 à 4 ont été préparés selon une méthode similaire.
- [0094] La formulation des copolymères est détaillée dans le tableau 1 ci-après.

[Tableaux1]

	Ex 1	Ex2	Ex3	Ex4
Caprolactame	20	30	-	12
Acide 11-amino undecylcarboxylique	40	-	-	-
Lactame 12	-	50	-	27,9
Ethylènediamine	-	-	4,2	-
Pipérazine	-	5,5	15,1	-
Acide adipique	9,9	-	-	-
Acide sébacique	-	-	9,8	10,3
Acide dodécanedioïque	-	14,5	-	-
Pripol 1013 <sup>1</sup>	-	-	67,9	-
D400 <sup>2</sup>	30,1	-	-	-
PTMG 1000	-	-	-	49,8
Acide stéarique	-	-	3	-
Irganox 1098	0,1	0,1	-	-
Irganox 1010	-	-	-	0,2
Tego antifoam N	-	-	0,05	-

[0095] <sup>1</sup> Pripol 1013 désigne un dimère d'acide gras vendu par la société CRODA.

[0096] <sup>2</sup> D400 désigne une polypropylène glycol diamine de masse moléculaire 400 g.mol<sup>-1</sup> vendue sous le nom de marque Jeffamine D400 par la société Huntsman.

### Mesure des propriétés des échantillons

[0097] Les propriétés physico-chimiques suivantes de ces copolymères et des compositions ont été mesurées.

[0098] La température de fusion est mesurée par DSC (differential scanning calorimetry) selon la norme 11357-3 (2013).

[0099] L'indice de fluidité à chaud (MFI) est mesuré selon la norme ISO 1133-1 (2011), à 160°C sous une charge de 2.16 kg.

[0100] Le module de traction sur film est mesuré selon la norme ISO 178(2010).

[0101] Les propriétés physico-chimiques des copolymères testés sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

[0102] [Tableaux2]

	Ex 1 inv	Ex 2	Ex 3	Ex 4
Tf (°C)	105	106	85	112
MFI (cm <sup>3</sup> /10 min)	26	30	250	15
Module (MPa)	140	330	44	80

[0103] Le copolymère 2 ne remplit pas la condition du module. Il est trop rigide et ne permet pas d'obtenir un textile floqué souple.

[0104] Le copolymère 3 ne remplit pas la condition du MFI. Il est trop fluide.

### **Evaluation des échantillons**

[0105] Les copolymères sont transformés en film de 45 µm par extrusion soufflage.

[0106] Le film ainsi obtenu est placé entre un tissu textile nylon et un film de polyuréthane, l'ensemble est ensuite assemblé à 147°C, pendant 5 secondes sous une pression de 1.5bars.

[0107] Les échantillons sont évalués au moyen de deux tests distincts :

[0108] Dans un premier test, les échantillons sont soumis à 15 cycles de lavage en machine à 40°C puis un séchage à 80°C, et l'adhésion du film est évaluée visuellement entre chaque cycle.

[0109] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

[0110] [Tableaux3]

	Ex 1 inv	Ex 3	Ex 4
Résistance aux lavages	Résistant	Délamination après 5 cycles	Délamination après 10 cycles

[0111] Dans le second test, les échantillons sont soumis à 10 cycles de lavage en machine à 60°C puis un séchage à 80°C, et l'adhésion du film est évaluée visuellement entre chaque cycle.

[0112] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

[0113] [Tableaux4]

	Ex 1 inv	Ex 3	Ex 4
Résistance aux lavages	Résistant	Délamination après 2 cycles	Délamination après 5 cycles

[0114] Les résultats montrent que le copolymère selon l'invention permet de résister aux

lavages, même à 60°C.

## Revendications

[Revendication 1]

Copolymère à motifs amides et à motifs polyéthers comprenant au moins un motif A, au moins un motif B et au moins un motif C, dans lequel

- le motif A est un motif répétitif amide aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et un motif X1.Y1 obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine aliphatique linéaire notée X1 et d'au moins un diacide carboxylique aliphatique linéaire noté Y1,

le motif A comportant 10 atomes de carbone ou plus,

- le motif B est un motif aliphatique amide répétitif choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide, un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, et un motif X2.Y2 obtenu à partir de la polycondensation :

-d'au moins une diamine notée X2, ladite diamine étant choisie parmi une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée, une diamine cycloaliphatique et un mélange de celles-ci et

-d'au moins un diacide carboxylique noté Y2, ledit diacide étant choisi parmi un diacide aliphatique, un diacide cycloaliphatique,

le motif B comprenant de 6 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 20 atomes de carbone ;

le motif A étant différent du motif B,

-le motif C est un motif répétitif de formule X3.Y3 obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une polyéthylène glycol diamine et/ou au moins une polypropylèneglycol diamine notée X3 de poids moléculaire comprise entre 200 et 1000 g.mol<sup>-1</sup> et d'un diacide carboxylique aliphatique linéaire noté Y3,

le motif A représentant au moins 30% en poids par rapport au poids total du copolymère,

- la température de fusion étant comprise entre 75 et 130°C telle que mesurée par DSC (differential scanning calorimetry) selon la norme 11357-3 (2013),

- l'indice de fluidité à chaud, nommé en langue anglaise Melt Flow Index étant compris entre 5 et 200 cm<sup>3</sup>/10 min, mesuré à 160°C sous une charge de 2,16 kg déterminé selon la norme ISO 1133-1 (2011), et

- le module de traction sur film étant inférieur à 200MPa, tel que déterminé selon la norme ISO 178(2010).

- [Revendication 2] Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins 30% en poids par rapport au poids total du copolymère de motifs C.
- [Revendication 3] Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte entre 30 % et 50% en poids de motif A, entre 10% et 40% en poids de motif B, et entre 30% et 50% en poids de motif C par rapport au poids total du copolymère, la somme des teneurs en motifs A, B et C représentant 100%.
- [Revendication 4] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le motif A est obtenu à partir d'un motif choisi parmi le décanolactame, l'acide 11-aminoundécanoïque, le lauryllactame, le motif noté 10.10 obtenu à partir de la décanediamine et de l'acide sébacique et le motif noté 10.12 obtenu à partir de la décanediamine et de l'acide dodécanedioïque.
- [Revendication 5] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le motif B est obtenu à partir d'un motif choisi parmi le caprolactame, le motif noté 6.6 obtenu à partir de l'hexanediamine et de l'acide adipique et le motif noté 10.10 obtenu à partir de la décanediamine et de l'acide sébacique
- [Revendication 6] Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi 10.12/6/PPG400.12 ; 11/6/PPG400.6 ; 12/6/PPG400.6 ; 10.10/6/PPG400.10 ; 11/6/6.6/PPG400.6, 11/12/6/6.6/PPG400.6 ; .11/10.10/PPG400.10.
- [Revendication 7] Composition adhésive caractérisée en ce qu'elle comporte  
-majoritairement au moins un copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes et  
-entre 0 et 2% en poids d'au moins un additif choisi parmi un stabilisant, un colorant, et un mélange de ceux-ci, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 8] Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comporte entre 0,25 et 15% en poids au moins un polymère choisi parmi un polyester, un polyuréthane, un polyamide, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 9] Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle se trouve sous forme d'un voile, d'un film, de granulés, d'un filament, d'une grille, d'une poudre ou d'une suspension.
- [Revendication 10] Utilisation du copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou de la composition telle que définie à l'une quelconque

des revendications 7 à 9, en tant qu'adhésif thermosensible.

[Revendication 11] Utilisation selon la revendication 10, dans l'industrie textile, notamment pour la fabrication et l'assemblage de matériaux flexibles et dans l'industrie de la chaussure, notamment pour l'assemblage des semelles de chaussures.

# 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**

FR 2 285 446 A1 (BASF AG [DE])  
16 avril 1976 (1976-04-16)

EP 2 956 494 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC  
[US]) 23 décembre 2015 (2015-12-23)

**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