

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2019/097185 A1**

(43) Date de la publication internationale  
23 mai 2019 (23.05.2019)

(51) Classification internationale des brevets :

*D01F 6/82* (2006.01)      *C08G 69/48* (2006.01)  
*C08G 69/40* (2006.01)      *D03D 15/00* (2006.01)

ZM, ZW), curasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2018/052882

(22) Date de dépôt international :

16 novembre 2018 (16.11.2018)

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1760886      17 novembre 2017 (17.11.2017) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **COCQUET, Clio** ; 7, Rue Michel de Saint Pierre, 27300 BERNAY (FR). **PINEAU, Quentin** ; 31 rue François Truffaut, 27000 EVREUX (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise** ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: STRETCHABLE AND ANTI-PILLING, FLEXIBLE TEXTILE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMER

(54) Titre : MATERIAU TEXTILE SOUPLE ETIRABLE ET ANTI-BOULOCHES A BASE DE COPOLYMER A BLOCS

(57) Abstract: The invention relates to a stretchable and anti-pilling, flexible textile material based on block copolymer comprising at least one rigid polyamide block PA and at least one flexible block, characterized in that the copolymer comprises at least one polycarbodiimide-blocked carboxylic acid chain-end. The invention also relates to the use of a polycarbodiimide in a method for producing a textile material based on a copolymer having polyamide blocks and flexible blocks, comprising at least one carboxylic acid chain-end, in order to improve the stretchability of the copolymer in the form of a textile material and/or to improve the extrusion speed of said copolymer, and to improve the stretchability of the textile material, the flexibility of the textile material, and its abrasion resistance and tear strength. (No drawing)

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau textile souple, étirable et anti-bouloches à base de copolymère à blocs comprenant au moins un bloc rigide polyamide PA et au moins un bloc souple, caractérisé en ce que ledit copolymère comporte au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide. L'invention concerne également l'utilisation d'un polycarbodiimide dans un procédé de fabrication de matériau textile à base copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer la capacité d'étirement du copolymère sous forme de matériau textile et/ou améliorer la vitesse d'extrusion dudit copolymère, et pour améliorer l'étirabilité du matériau textile, la souplesse du matériau textile, sa résistance à l'abrasion, et sa résistance à la déchirure. (pas de figure)



WO 2019/097185 A1

**MATERIAU TEXTILE SOUPLE ETIRABLE ET ANTI-BOULOCHES A**  
**BASE DE COPOLYMERE A BLOCS**

**DOMAINE DE L'INVENTION**

5 La présente invention a pour objet un matériau textile, tels qu'un fil, une fibre, un filament (monofilament ou multifilament), une membrane, membrane poreuse, un textile tissé ou non tissé, comprenant au moins une fibre synthétique en polymère thermoplastique élastomère.

Dans la présente description de l'invention, on entend :

10 - Par « matériau textile » ou « textile », tout matériau réalisé à partir de fibres ou de filaments ainsi que tout matériau formant une membrane poreuse caractérisée par un rapport longueur/épaisseur d'au moins 300 ;

- Par « fibre », toute matière synthétique ou naturelle, caractérisée par un rapport longueur/diamètre d'au moins 300 ;

15 - Par « filament », toute fibre de longueur infinie ;

Parmi les textiles, on trouve notamment des mats de fibres (les pansements, les filtres, le feutre), des mèches (pansements), des fils (à coudre, à tricoter, à tisser), des non-tissés, des voiles « web », des filets (« net »), des tricots (rectiligne, circulaire, fullyfashioned) des tissus (traditionnel, Jacquard, multiple, double face, multi axial, 2D et demi, 3D), et bien d'autres.

Dans certains domaines, il est important de pouvoir disposer de matériaux textiles à la fois souples, étirables, solides c'est-à-dire résistants à la déchirure, et anti-bouloches c'est-à-dire résistants à l'abrasion.

25 La présente invention a pour but d'améliorer la souplesse, l'étirabilité, la solidité de ces matériaux textiles et leur résistance à l'abrasion.

La souplesse est évaluée à l'aide des modules : module en traction selon la norme ISO 527 1A:2012, et module en flexion à 23°C selon la norme ISO 178:2010. Une diminution de ces modules va dans le sens d'une  
30 meilleure souplesse des matériaux textiles.

L'étirabilité est évaluée à l'aide du test de rhéologie élongationnelle, tel que défini ci-après dans les exemples de la présente demande.

La propriété anti-bouloches est mesurée par la résistance à l'abrasion qui est évaluée par la perte de masse selon la norme ISO 527-1A:2012 : plus  
35 faible est la perte de masse du matériau, meilleure est la résistance à l'abrasion des textiles à base de ce matériau.

La résistance à la déchirure est quant à elle évaluée selon la norme ISO 34-1:2015.

Parmi les copolymères à blocs connus pour la fabrication de matériaux textiles, on peut citer les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther (PEBA). Ces PEBA appartiennent à la classe particulière des polyétheresteramides lorsqu'ils résultent de la copolycondensation de séquences polyamide à extrémités carboxyliques réactives avec des séquences polyéther à extrémités réactives, qui sont des polyétherpolyols (polyétherdiols), les liaisons entre les blocs polyamide et les blocs souples polyéther étant des liaisons ester.

Les PEBA sont connus pour leurs propriétés physiques telles que leur flexibilité, leur tenue au choc, et leur facilité de mise en œuvre par injection. Toutefois, ces copolymères sont délicats à transformer sous forme de matériau textile par extrusion, notamment en raison d'une faible viscosité à l'état fondu et d'une faible résistance à l'état fondu (melt strength) qui en résulte.

Il existe différents moyens de moduler la viscosité à l'état fondu d'un polymère.

Ainsi, il peut être envisagé d'augmenter le taux de polyamide, ce qui tend à augmenter la viscosité. Par ailleurs, on peut obtenir des compositions polymères extrudables par compoundage du copolymère à blocs avec d'autres polymères, notamment des polyoléfines.

Il est également possible d'augmenter la viscosité à l'état fondu en allongeant les chaînes du polymère, par exemple en prolongeant la polymérisation. Cette approche a été décevante en raison de la dégradation des blocs, laquelle entraîne en outre à une coloration (jaunissement) du matériau, sans pouvoir atteindre les niveaux souhaités de viscosité à l'état fondu, d'au moins 300 Pa.s, mesurée selon la norme ISO 1621-10 : 2015.

Enfin, on peut envisager d'augmenter la viscosité à l'état fondu en augmentant simultanément la taille des différents blocs du polymère, par exemple des blocs polyamide et des blocs polyéther dans le cas du PEBA. Par exemple, en passant pour un PEBA PA6-PEG, de 1500-1500 à 2000-2000, il devrait être possible d'augmenter la viscosité à l'état fondu à degré de polymérisation équivalent. Les essais conduits dans ce sens n'ont toutefois pas abouti : la réactivité entre les blocs PA et les blocs PEG est fortement réduite.

L'invention a donc également pour but de fournir un procédé amélioré de fabrication de matériaux textiles étirables, souples et anti-bouloches à base de copolymères à blocs, dans lequel l'extrusion est facilitée et les vitesses maximales d'extrusion atteignables augmentées.

5

La demanderesse a maintenant trouvé que l'utilisation, dans certaines conditions, d'un polycarbodiimide dans un procédé de fabrication de matériau textile à base copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, permettait d'améliorer de manière significative la capacité d'étirement dudit copolymère sous forme de matériau textile et/ou d'augmenter la vitesse d'extrusion dudit copolymère, tout en améliorant l'étirabilité du matériau textile ainsi obtenu, la souplesse du matériau textile, sa résistance à l'abrasion, et sa résistance à la déchirure, sans sacrifier sa recyclabilité.

10  
15

#### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Dans la présente description, on précise que lorsqu'il est fait référence à des intervalles, les expressions du type « allant de...à » ou « comportant/comprenant de... à » incluent les bornes de l'intervalle. A l'inverse, les expressions du type « compris entre...et... » excluent les bornes de l'intervalle.

20

Sauf mention contraire, les pourcentages exprimés sont des pourcentages massiques. Sauf mention contraire, les paramètres auxquels il est fait référence sont mesurés à pression atmosphérique, et température ambiante (20-25°C, généralement 23°C).

25

L'invention est maintenant décrite en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

30

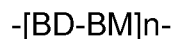
L'invention a donc pour objet un matériau textile souple, étirable et anti-bouloches à base de copolymère à blocs comprenant au moins un bloc rigide polyamide PA et au moins un bloc souple, caractérisé en ce que ledit copolymère comporte au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide.

Dans la présente description, on précise que le matériau textile « à base de copolymère » signifie que le matériau textile comprend au moins 51% en poids de copolymère sur le poids total du matériau textile.

De préférence, le matériau textile selon l'invention comprend au moins  
5 60% en poids dudit copolymère tel que défini par l'invention. De préférence il contient au moins 70% en poids, de préférence au moins 80%, voire au moins 90%, ou mieux au moins 95%, en poids de copolymère tel que défini par l'invention, sur le poids total du matériau textile.

10 Le copolymère à blocs rigides polyamide PA et blocs souples ainsi défini selon l'invention fait partie des polymères thermoplastiques élastomères. Le terme « polymère thermoplastique élastomère », abrégé « TPE », désigne un polymère qui constitue un matériau polyphasique  
15 présentant au moins deux transitions, à savoir une première transition à une température T1 (en général il s'agit de la température de transition vitreuse) et une deuxième transition à une température T2 supérieure à T1 (en général il s'agit du point de fusion). A une température inférieure à T1, le matériau est rigide, entre T1 et T2 il a un comportement élastique, et au-dessus de T2 il est fondu. Un tel polymère combine le comportement élastique des  
20 matériaux de type caoutchouc avec l'aptitude à la transformation des thermoplastique.

Un élastomère thermoplastique sur base polyamide (TPE-A) au sens de l'invention, tel qu'un PEBA, est un copolymère à blocs comprenant un enchaînement de blocs, alternativement rigides ou durs (BD) et souples ou  
25 mous (BM), selon la formule générale suivante :



et dans laquelle :

· BD ou Bloc Dur ou bloc rigide : représente un bloc comprenant du polyamide (homopolyamide ou copolyamide) ou un mélange de blocs  
30 comprenant du polyamide (homopolyamide ou copolyamide), ci-après abrégé indépendamment bloc PA ou BD ;

· BM ou Bloc Mou ou encore bloc souple : représente un bloc à base de polyéther (bloc PE), de polyester (bloc PES), de polydiméthylsiloxane (bloc PDMS), de polyoléfine (bloc PO), de polycarbonate (bloc PC) et/ou de  
35 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'alkylène, en tout ou partie.

· 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  
5 préférence de 5 à 30, ou mieux de 6 à 20.

Par faible température de transition vitreuse pour un polymère entrant  
dans la composition d'un BM au sens de l'invention, on entend une  
température de transition vitreuse Tg inférieure à 15°C, de préférence  
inférieure à 0°C, de préférence inférieure à -15°C, de préférence encore  
10 inférieure à -30°C. A titre d'exemple, ledit bloc mou peut être à base de PEG  
de masse molaire en nombre égale à 1500g/mol et de Tg de l'ordre de -  
35°C. Ladite température de transition vitreuse Tg peut également être  
inférieure à -50°C, notamment dans le cas où ledit bloc mou est à base de  
PTMG.

15 Les copolyéther bloc amides, encore appelés copolymères à blocs  
polyéther et blocs polyamide, soit en abrégé « PEBA », résultent de la  
polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs  
polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

20 1) blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs  
polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;

2) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des  
blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par  
cyanoéthylation et hydrogénation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga  
dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols ;

25 3) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des  
polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des  
polyétheresteramides.

Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent,  
par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence  
30 d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts  
de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de  
précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre Mn des blocs polyamides est comprise  
entre 400 et 20000 g/mol et de préférence entre 500 et 10000 g/mol.

35 Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi  
comprendre des motifs répartis de façon aléatoire.

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone et d'une diamine aliphatique ou aromatique, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine, les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), et l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).

Concernant le bloc rigide polyamide, la norme NF EN ISO 1874-1 : 2011 définit une nomenclature des polyamides. Le terme « monomère » dans la présente description doit être pris au sens d' « unité répétitive ». 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 « diaminediacide », 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.

On a par exemple des blocs PA412, PA414, PA418, PA610, PA612, PA614, PA618, PA912, PA1010, PA1012, PA1014 et PA1018.

Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou 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 12 atomes de carbone ou d'une diamine. A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame,

l'oënantholactame et le lauryllactame. 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.

Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont en polyamide 11, en polyamide 12 ou en polyamide 6.

Selon un troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.

Dans ce cas, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation :

- de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;

- du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et

- du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y) ;

- ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;

- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques.

Avantageusement, 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.

Selon une variante de ce troisième type les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames 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. A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oënantholactame et le lauryllactame.

A titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre  
5 d'exemple de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%; de préférence ils sont hydrogénés; ils sont commercialisés sous la marque Pripol® par la société Unichema, ou sous la  
10 marque Empol® par la société Henkel) et les polyoxyalkylènes -  $\alpha,\omega$  diacides. A titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-  
15 2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

Dans le cas où les blocs PA du PEBA selon l'invention comprennent  
20 au moins deux monomères différents, appelés «co-monomères», c'est à dire au moins un monomère et au moins un co-monomère (monomère différent du premier monomère), ils comprennent un copolymère tel qu'un copolyamide abrégé CoPA.

A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer  
25 les suivantes :

- 66/6 dans laquelle 66 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame.

- 66/610/11/12 dans laquelle 66 désigne l'hexaméthylènediamine  
30 condensée avec l'acide adipique. 610 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique. 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

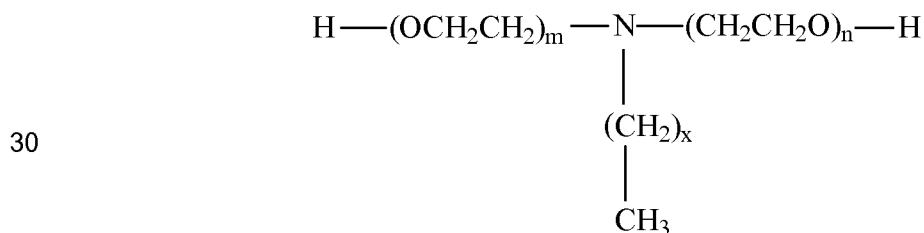
La masse Mn des blocs souples est comprise entre 100 et 6 000 g/mol  
35 et de préférence entre 200 et 3 000 g/mol.

De préférence, le polymère comprend de 1 à 80 % en masse de blocs souples et de 20 à 99 % en masse de blocs polyamide, de préférence de 4 à 80 % en masse de blocs souples et 20 à 96 % en masse de blocs polyamide. Selon un mode de réalisation préféré, le bloc rigide polyamide, dans le copolymère à blocs rigides PA et blocs souples selon l'invention, comprend au moins un des motifs de polyamide suivants : 11, 12, 6, 610, 612, 1010, 1012, et leurs mélanges ou copolyamides.

Les blocs polyéthers PE sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent être par exemple des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise ainsi des blocs PEG (polyéthylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG (propylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène, des blocs PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire ceux constitués de motifs polytriméthylène ether de glycol (de tels copolymères avec des blocs polytriméthylène ether sont décrits dans le document US6590065), et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.

On peut également utiliser des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphenols, tels que par exemple le bisphenol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP613919.

Les blocs polyéthers peuvent aussi être constitués d'amines primaires éthoxylées. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :



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.

Les blocs souples polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH<sub>2</sub>, de tel blocs pouvant être obtenues par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement, on pourra  
5 utiliser les Jeffamines (Par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman, également décrites dans les documents de brevets JP2004346274, JP2004352794 et EP1482011).

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit  
10 ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons ester entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR2846332. La méthode générale de  
15 préparation des copolymères PEBA de l'invention ayant des liaisons amide entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le brevet européen EP1482011. Les blocs polyéther peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant  
20 des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).

Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux Pebax® commercialisés par Arkema, aux Vestamid® commercialisés par Evonik®, aux Grilamid® commercialisés par EMS, qu'aux Kellaflex® commercialisés par DSM ou à tout autre PEBA  
25 d'autres fournisseurs.

Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en PA 6, en PA 11, en PA 12, PA 612, en PA 66/6, en PA 1010 et/ou en PA 614, de préférence des blocs PA 11 et/ou PA 12 ; et des blocs PE en PTMG, en PPG et/ou en PO3G. Les PEBA à base de blocs PE constitués majoritairement de  
30 PEG sont à ranger dans la gamme des PEBA hydrophiles. Les PEBA à base de blocs PE constitués majoritairement de PTMG sont à ranger dans la gamme des PEBA hydrophobes.

Avantageusement, ledit PEBA utilisé dans la composition selon l'invention est obtenu au moins partiellement à partir de matières premières  
35 bio-ressourcées.

Par matières premières d'origine renouvelable ou matières premières bio-ressourcées, on entend des matériaux qui comprennent du carbone bio-ressourcé ou carbone d'origine renouvelable. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du  $^{14}\text{C}$ . La « teneur en carbone d'origine renouvelable » ou « teneur en carbone bio-ressourcé » est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). A titre d'exemple, les PEBA à base de polyamide 11 proviennent au moins en partie de matières premières bio-ressourcées et présentent une teneur en carbone bio-ressourcé d'au moins 1%, ce qui correspond à un ratio isotopique de  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  d'au moins  $1,2 \times 10^{-14}$ . De préférence, les PEBA selon l'invention comprennent au moins 50% en masse de carbone bio-ressourcé sur la masse totale de carbone, ce qui correspond à un ratio isotopique  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  d'au moins  $0,6 \cdot 10^{-12}$ . Cette teneur est avantageusement plus élevée, notamment jusqu'à 100%, qui correspond à un ratio isotopique  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  de  $1,2 \times 10^{-12}$ , dans le cas par exemple de PEBA à blocs PA 11 et blocs PE comprenant du PO3G, PTMG et/ou PPG issus de matières premières d'origine renouvelable.

Les blocs polyesters PES sont 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 téréphthaliques et isophthaliques. Les diols appropriés comprennent les diols aliphatiques linéaires tel 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 tel que le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane et le 1,4-cyclohexane-diméthanol.

On entend également par polyesters, le poly(caprolactone) et les PES à base de dimères d'acide gras, en particulier les produits de la gamme PRIPLAST® de la société Croda ou Uniqema.

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

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

5 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

10 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

15 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

20 liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

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

25 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.

30 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

35 utilisées seules ou en mélange de deux ou plus de deux.

A titre d'exemples, on peut citer :

- 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 ;
- 5       - les homopolymères et copolymères du propylène,
- les polyalphaoléfines essentiellement amorphes ou atactiques (APAO),
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les élastomères EPR (éthylène-propylène-rubber), et
- 10       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),
- 15       - 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
- 20       par exemple le 1,4-hexadiène ou le polybutadiène.

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

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 polyétherestamide, et/ou un bloc polyétheramideimide, etc... Ledit bloc PO comprend de préférence une polyoléfine comportant des groupements terminaux acides, alcools ou

25

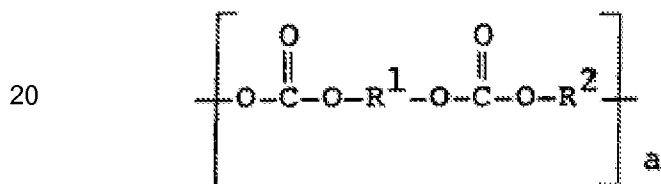
30

35

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.

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 du copolymère selon l'invention ont pour formule :



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 polyoxyalkylène ou encore représentent un groupement polyester.

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.

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'au moins un de ces blocs est un bloc polyamide.

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 résultent de la condensation de plusieurs des blocs décrits ci-dessus. Ledit tribloc est de préférence choisi parmi les copolyétheresteramides, les copolyétheramideuréthanes, dans le(s)quel(s) :

- le pourcentage massique en bloc rigide polyamide est supérieure à 10% ;
  - le pourcentage massique en blocs souples est supérieur à 20% ;
- sur la masse totale de tribloc.

Selon un mode de réalisation préféré, le bloc souple dans le matériau textile à base de copolymère à blocs rigides PA et blocs souples selon l'invention, comprend (et de préférence est) un bloc polyéther PE, choisi de préférence parmi PTMG, PPG, PO3G et/ou PEG.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le bloc souple dans le copolymère à blocs rigides PA et blocs souples du matériau textile selon l'invention, comprend (et de préférence est) un bloc polyester PES, choisi parmi les polyesters diols, le poly(caprolactone) et les polyesters à base de dimères d'acide gras.

Avantageusement, dans le copolymère selon l'invention, le ratio en poids des blocs PA sur les blocs souples est compris dans la gamme de 0,3 à 10, de préférence de 0,3 à 6, de préférence de 0,3 à 3, de préférence de 0,3 à 2.

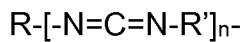
De préférence, ledit copolymère à la base du matériau textile selon l'invention comprend de 30 à 70% en poids de blocs souples polytétraméthylène glycol (PTMG), de préférence de 50 à 70% en poids de blocs PTMG, sur le poids total de copolymère.

De préférence, ledit bloc polyamide PA du copolymère utilisé dans le matériau textile de l'invention comprend au moins un des motifs de polyamide suivants : 6, 66, 610, 612, PA1010, PA1012, PA11, PA12, PA6/12, PA6/6.6, et leurs mélanges ou copolyamides.

Avantageusement, le copolymère comprend un copolymère à blocs rigides polyamide et blocs souples polyéther (PEBA), de préférence choisi parmi les PEBA suivants : PA6-PEG, PA1010-PEG, PA1012-PEG, PA11-PEG, PA12-PEG, PA6/12-PEG, PA66-PEG, PA6/66-PEG, et leurs mélanges ou parmi les PEBA suivants PA6-PTMG, PA1010-PTMG, PA1012-PTMG, PA11-

PTMG, PA12-PTMG, PA6/12-PTMG, PA66-PTMG, PA6/66-PTMG, et leurs mélanges.

5 Des polycarbodiimides appropriés pour la présente invention sont représentés par la formule générale suivante:



10 où R est monovalent, R' est divalent, n vaut de 2 à 50, de préférence de 2 à 45, de préférence de 2 à 20, et de préférence de 5 à 20.

R peut être, par exemple, un groupe alkyle en C1-C20 ou cycloalkyle en C3-C10 ou alcényle en C1-C20, et peut être cyclique ou ramifié, ou peut contenir un noyau aromatique en C8-C16, et peut être substitué par des groupes fonctionnels.

15 R' peut être un groupe divalent correspondant à tout ce qui précède, par exemple un alkylène en C1-C20, un cycloalkylène en C3-C10, etc. Des exemples de groupes fonctionnels comprennent, mais sans y être limités, cyanato et isocyanato, halo, amido, carboxamido, amino, imido, imino, silyle, etc. Ces listes sont destinées uniquement à des fins d'illustration et non à  
20 titre limitatif de la portée de la présente invention.

A titre d'exemples de polycarbodiimides utilisables selon la présente invention, on peut citer des motifs répétés de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, N,N'-diisopropylcarbodiimide, N,N'-diphénylcarbodiimide, N,N'-di-2,6-  
25 diisopropylphénylcarbodiimide, 4,4'-dicyclohexylméthancarbondiimide, tétraméthylxylène carbodiimide (carbodiimide aromatique), N,N'-diméthylphénylcarbodiimide, N,N'-di-2,6-diisopropylphénylcarbodiimide, 2,2',6,6'-tétraisopropyl diphényl carbodiimide (carbodiimide aromatique), homopolymère aromatique de 1,3,5-triisopropyl-2,4-diisocyanatobenzène, hétéropolymère aromatique de 1,3,5-triisopropyl-2,4-diisocyanatobenzène et  
30 2,6-diisopropylphénylisocyanate, ou des combinaisons de ceux-ci.

Des exemples spécifiques de R' comprennent, mais sans y être limités, les radicaux divalents dérivés du 2,6-diisopropylbenzène, du naphthalène, du 3,5-diéthyltoluène, du 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylphényle), 4,4'-méthylène-  
35 bis(2-éthyle-6-méthylphényl), 4,4'-méthylène-bis(2,6-diisopropylphényl), 4,4'-méthylène-bis(2-éthyl-5-méthylcyclohexyle), 2,4,6-triisopropylphényle, n-

hexane, cyclohexane, dicyclohexylméthane et le méthylcyclohexane, et analogues.

Les documents de brevet US5130360, US5859166, US368493, US7456137 US2007/0278452, US2009/0176938, et en particulier US5360888 décrivent encore d'autres exemples de polycarbodiimides.

Des polycarbodiimides appropriés peuvent être obtenus auprès de sources disponibles dans le commerce telles que la série Stabaxol P chez Rhein Chemie, la série Stabilizer chez Raschig, et d'autres chez Ziko ou encore Teijin par exemple.

Avantageusement, le polycarbodiimide est choisi parmi un Stabilizer, en particulier le Stabilizer® 9000 correspondant au Poly-(1,3,5-triisopropyl-phenylene-2,4-carbodiimide), un Stabaxol®, notamment un stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, le polycarbodiimide est de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000 g/mol.

Avantageusement, la masse moléculaire moyenne en poids du polycarbodiimide est comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids du polycarbodiimide utilisé dans la présente invention est mesurée par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans du tétrahydrofurane (THF).

La teneur en poids du polycarbodiimide représente avantageusement de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 0,5 à 7% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, de préférence de 0,5 à 2,5%, de préférence de 0,5 à 2% en poids, sur le poids total de copolymère selon l'invention.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit acide carboxylique du copolymère, dans le matériau textile selon l'invention, forme une liaison urée par réaction avec un carbodiimide du polycarbodiimide.

Un des avantages du copolymère à blocs à fin de chaîne acide bloquée à la base du matériau textile selon l'invention est qu'il reste sous forme linéaire non réticulée, la dispersité Mw/Mn du copolymère étant inférieure à 3. Ceci est surprenant dans la mesure où, dans l'art antérieur, les carbodiimides sont plutôt utilisés pour viscosifier les polyamides (voir par exemple le document de brevet FR3027907), notamment en les réticulant, et pour améliorer leur tenue à l'hydrolyse comme décrit dans US5360888.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un polycarbodiimide dans un procédé de fabrication de matériau textile à base de copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer l'extrudabilité et/ou la capacité d'étirement (ou étirage) du copolymère sous forme de matériau textile et/ou améliorer la vitesse d'extrusion dudit copolymère, dans laquelle au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'un polycarbodiimide dans un matériau textile à base copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer l'étirabilité du matériau textile, la souplesse du matériau textile, sa résistance à l'abrasion, et sa résistance à la déchirure, dans laquelle au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.

De préférence, pour l'utilisation selon l'invention, le polycarbodiimide est de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000 g/mol, de préférence comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

Avantageusement, au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction urée formée par réaction avec le polycarbodiimide.

La présente invention a aussi pour objet une composition de matériau textile à base de copolymère selon l'invention, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 51% à 99,9% en poids dudit copolymère à blocs tels que défini plus haut,
- de 0,1 à 49% en poids d'au moins un autre composant choisi parmi les polyamides, les polyoléfines, les polyoléfines fonctionnelles, les copolyétheresters, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, et les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate, et/ou
- de 0,1 à 10% en poids d'additifs choisis parmi les agents nucléants, les charges, notamment les charges minérales, telles que le talc, les fibres de

renfort, notamment de verre ou de carbone, les colorants, les absorbeurs UV, les antioxydants, notamment phénoliques, ou à base de phosphore ou à base de soufre, les stabilisants lumière de type amine encombrée ou HALS, et leurs mélanges,

5 sur le poids total de la composition.

Avantageusement, le matériau textile selon l'invention comprend une polyoléfine fonctionnelle comportant un greffage par un monomère choisi dans le groupe comprenant les acides carboxyliques insaturés, les anhydrides carboxyliques insaturés, les monomères vinyliques, les

10 monomères acryliques, et leurs mélanges.

De préférence, la polyoléfine fonctionnelle est choisie dans le groupe comprenant les copolymères éthylène-ester acrylique, les copolymères éthylène-ester acrylique-anhydride maléique, les copolymères éthylène-ester acrylique-méthacrylate de glycidyle.

15 Avantageusement, le matériau textile selon l'invention présente une épaisseur inférieure ou égale à 100  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 30  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 25  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise dans la gamme de 5 à 25  $\mu\text{m}$ .

La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication du

20 matériau textile selon l'invention, notamment un procédé de filage, comprenant les étapes de :

a) mise à disposition du copolymère comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide, éventuellement en mélange avec d'autres composants du matériau textile tel que défini plus

25 haut,

b) extrusion du copolymère ou dudit mélange de l'étape a),

c) étirage du copolymère ou dudit mélange pour former un matériau textile.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend, préalablement à l'étape a), le mélange de copolymère à blocs comprenant au

30 moins un bloc rigide polyamide PA et au moins un bloc souple et de polycarbodiimide, de sorte qu'au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère à blocs réagit avec une fonction carbodiimide du polycarbodiimide. De préférence, le mélange est réalisé au moyen d'une extrudeuse mono-vis ou bi-vis ou par ajout du polycarbodiimide lors de la

35 synthèse du copolymère à bloc.

Avantageusement, l'étape c) d'étirage est effectuée par extrusion soufflage, extrusion-gonflage, extrusion-étirage, extrusion-gainage, extrusion-calandrage, extrusion en filière plate, extrusion-couchage, lamination, et/ou coextrusion.

- 5 Selon un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, la fabrication de monofilament comprend les étapes suivantes :
- a) mise à disposition du copolymère comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide, éventuellement en mélange avec d'autres composants tels que définis plus haut,
  - 10 b) extrusion du copolymère ou dudit mélange de l'étape a),
  - b') refroidissement,
  - c) étirage ou allongement,
  - d) recuit, et
  - e) enroulement.

- 15 Avantageusement, l'étape c) étire ledit copolymère ou ledit mélange suivant un rapport d'étirage de 1 à 30, de préférence de 1 à 20, ou mieux de 1 à 15. Avantageusement, la vitesse d'extrusion de l'étape b) est comprise dans la gamme de 1000 à 10000 m/min, de préférence de 2000 à 8000 m/min. De manière avantageuse, l'étape b) est effectuée à une température comprise
- 20 dans la gamme de 80 à 350°C, de préférence de 100°C à 300°C, de préférence de 150 à 250°C.

L'utilisation de copolymère bloqué par un polycarbodiimide selon l'invention permet une plus large fenêtre de processabilité notamment en termes de températures, et on observe moins d'instabilité d'extrusion qu'avec le

25 copolymère correspondant non bloqué, ainsi que des vitesses d'extrusion maximales atteignables supérieures.

Avantageusement, ledit au moins un matériau textile se présente sous la forme d'une membrane poreuse, d'un textile tissé ou d'un textile non tissé.

Avantageusement, ledit au moins un matériau textile comprend des fibres

30 synthétiques, notamment PET, PA, PP, PBT, PLA, TPU, TPE, des fibres synthétiques obtenues à partir de matières premières bio-ressourcées, des fibres naturelles, des fibres artificielles fabriquées à partir de matières premières naturelles, des fibres minérales, et/ou des fibres métalliques.

Avantageusement, ledit au moins un matériau textile constitue un feutre, une

35 fibre, un filtre, une gaze, une toile, un pansement, une couche, un tissu, un tricot, un article d'habillement, un vêtement, un article de literie, un article

d'ameublement, un rideau, un revêtement d'habitable, un textile technique fonctionnel, un géotextile, et/ou un agrotextile.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'un matériau textile selon l'invention dans le domaine médical, l'hygiène, la bagagerie, la confection, l'habillement, l'équipement ménager ou de la maison, l'ameublement, les moquettes, l'automobile, l'industrie, notamment la filtration industrielle, l'agriculture et/ou le bâtiment.

## EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les normes utilisées dans les exemples correspondent également à celles utilisées plus généralement pour caractériser l'invention dans la description ou les revendications.

### Matériaux utilisés :

Dans les exemples qui suivent :

PEBA 1 : PA 12-PTMG (Mn : 600-2000)

PEBA 1 est un copolymère à blocs PA 12 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 600 - 2000.

Copo 1 : 98,5% PEBA 1 + 1,5% PCDI

PEBA 2 : PA 12-PTMG (Mn : 850-2000)

PEBA 2 est un copolymère selon l'invention, à blocs PA 12 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 850 - 2000.

Copo 2 : 98% PEBA 2 + 2% PCDI

PEBA 3 : PA 12-PTMG (Mn : 2000-1000)

PEBA 3 est un copolymère selon l'invention, à blocs PA 12 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 2000 - 1000.

Copo 3 : 98,5% PEBA 3 + 1,5% PCDI

PEBA 4 : PA11-PTMG (600-1000)

PEBA 4 est un copolymère à blocs PA11 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 600 - 1000.

Copo 4 : 98% PEBA 4 + 2% PCDI

PCDI : Polycarbodiimide utilisé dans les exemples : Poly-(1,3,5-triisopropyl-phenylene-2,4-carbodiimide)

### Exemple 1 : Mesure de l'extrudabilité des matériaux PEBA et Copos

Le tableau 1 suivant donne les résultats de mesure de viscosité à l'état fondu  $\eta^*$  (en Pa.s) à 220°C, en fonction de la fréquence angulaire (rad/s) selon la norme ISO 6721-10:2015.

Tableau 1

Fréquence angulaire	eta* - PEBA 1	Eta* - Copo 1	eta* - PEBA 3	eta* - Copo 3	eta* - PEBA 4	eta* - Copo 4
[1/s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
628	206	363	312	404	182	361
292	258	508	415	575	237	518
135	302	659	516	767	288	705
62,8	334	802	606	967	337	943
29,2	353	923	676	1160	382	1190
13,5	363	1010	726	1340	418	1490
6,28	368	1080	761	1510	444	1820
2,92	372	1120	785	1660	461	2170
1,35	375	1150	805	1810	470	2520
0,628	379	1170	825	1980	476	2830
0,292	381	1170	849	2260	472	3080
0,135	396	1190	930	2910	477	3380
0,0628	442	1210	1190	4200	498	3750

On observe que les matériaux Copos selon l'invention présentent une plus  
5 grande viscosité à l'état fondu que les PEBA comparatifs.

Les matériaux Copos selon l'invention sont donc plus facilement extrudables  
en textiles que les matériaux PEBA comparatifs.

Exemple 2 : Mesure de l'aptitude à l'étirement des PEBA et Copos au  
moyen d'un Rhéotens

10

Description du test de rhéologie élongationnelle :

Principe : Un jonc est extrudé à travers une filière d'un rhéomètre capillaire;  
celui-ci est saisi, à l'état fondu, par 2 paires de roues entraînées par un  
15 moteur à vitesse variable. Une première paire de roues ainsi que le moteur  
sont montés à l'extrémité libre, déviable, d'un support relié directement à un  
capteur, représentant la force de rappel.

La 2ème paire de roues (couplée aux premières) permet de guider et de  
limiter l'enroulement du jonc autour des roues supérieures. Des petits  
20 tampons imbibés de liquide tensioactif (mélange eau, ethanol, et tensioactif)  
sont également appliqués sur les roues afin de les refroidir et ainsi limiter  
l'effet de collage.

Les courbes de melt strenght des figures 1 et 2 représentent la contrainte d'élongation en ordonnée en fonction du facteur d'élongation en abscisse.

$$\sigma_e = \frac{F_{\text{appl}}}{A_0}$$

Contrainte d'élongation :

5

$$\lambda = \frac{L}{L_0}$$

Facteur d'élongation :

Avec  $v$  : Vitesse avec laquelle le jonc est étiré : vitesse des roues

10

$F$  : Force appliquée par le jonc

$A_0$  : Aire du jonc lorsqu'il sort de la filière

$v_0$  : Vitesse d'extrusion du jonc en sortie de filière

Conditions opératoires :

15

- Rhéomètre capillaire :

Appareil : RHEOMETRE CAPILLAIRE GOTTFERT RHEOTESTER 2000.

Filière : 30 mm X 1 mm Filières L/d = 30/1

Capteur : 0-1400 bar (référence 131055)

Temps de préchauffage : 300 s (5 min)

20

Températures d'essai : 150°C ou 180°C selon les grades

Gradient de cisaillement : 50 s<sup>-1</sup>

- Rhéotens :

Roues : Inox rainurées

Hauteur de tirage : 105 mm

25

Entrefer : environ ≈ 0,6 mm

Vo (vitesse initiale) ≈ 6 mm/s

Accélérations :  $a * t$ ,  $a = 2,4 \text{ mm/s}^2$

Lubrification : mélange eau + tensioactif

Diamètre du piston : 12 mm

30

Vitesse du piston : 0,043 mm/s

La figure 1 représente le résultat de mesure de rhéologie élongationnelle du PEBA 3 (courbe du bas) et du Copo 3 (courbe du haut) à 180°C.

La figure 2 représente le résultat de mesure de rhéologie élongationnelle du

35

PEBA 4 (courbe du bas) et du Copo 4 (courbe du haut) à 150°C.

Les copolymères Copo 3 et Copo 4 utilisés dans les matériaux textiles selon l'invention présentent une aptitude à l'étirement améliorée par rapport à celle des témoins respectifs PEBA 3 et PEBA 4.

5 Les matériaux textiles selon l'invention à base de copolymères à blocs comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide présentent une étirabilité améliorée par rapport aux matériaux textiles à base des mêmes copolymères respectifs non bloqués.

10 Exemple 3 – Comparaison des modules en traction et en flexion de différents PEBA et COPOs

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau 2 suivant.

*Tableau 2*

Normes	ESSAIS	Unités	PEBA 1	Copo 1	PEBA 2	Copo 2	PEBA 3	Copo 3	PEBA 4	Copo 4
ISO 527 1A:2012	Module en traction à 23°C	MPa	12	11	20	18	209	193	45	39
ISO 178:2010	Module en flexion à 23°C	MPa	15	11			184	177		

15 Les copolymères Copo 1 à 4 utilisés dans les matériaux textiles selon l'invention présentent des modules en traction et en flexion inférieurs par rapport à ceux des témoins respectifs PEBA 1 à 4.

20 Les matériaux textiles selon l'invention à base de copolymères à blocs comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide présentent une souplesse améliorée par rapport aux matériaux textiles à base des mêmes copolymères respectifs non bloqués.

Exemple 4 – Comparaison des résistances à l'abrasion et à la déchirure de différents PEBA et COPOs

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3

Normes	ESSAIS	Unités	PEBA 1	Copo 1	PEBA 2	Copo 2	PEBA 3	Copo 3	PEBA 4	Copo 4
ISO 9352:2012	Résistance à l'abrasion		<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 4
	Perte de masse <i>ET</i>	mg	36,7 7,3	26,3 6,0	41,9 4,4	33,9 3,3	17,0 3,9	13,1 2,4	55,4 2,8	41,9 2,9
ISO 34-1:2015	Résistance à la déchirure		<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 5						
	Médiane SI	kN/m	41	48						
	<i>min</i>		37	45						
	<i>max</i>		45	49						
	Médiane SO	kN/m	29	33						
	<i>min</i>		27	31						
	<i>max</i>		35	35						

La perte de masse est inférieure dans le cas de copolymères selon l'invention, donc les matériaux textiles à base des copolymères selon l'invention présentent une meilleure résistance à l'abrasion que les matériaux textiles à base des PEBA témoins respectifs.

De même, les matériaux textiles à base des copolymères selon l'invention présentent une meilleure résistance à la déchirure que les matériaux textiles à base des PEBA témoins respectifs.

#### Exemple 5 – Mesure de la dispersité des différents PEBA et Copos

Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre  $M_w$  et  $M_n$  mesurées augmentent respectivement lorsqu'on passe d'un PEBA au Copo correspondant selon l'invention, ce qui indique que la réaction s'est produite entre la fonction carbodiimide du polycarbodiimide et la fonction acide du PEBA pour former le Copo à fin de chaîne acide bloquée utilisé selon l'invention.

La dispersité est déterminé comme étant égale au rapport entre masse moléculaire en poids et en nombre  $M_w/M_n$ . La précision de la mesure est donnée à 5% près.

La masse moléculaire (ou molaire) moyenne en nombre est fixée par la teneur en limiteur de chaîne. Elle peut être calculée selon la relation :

$$M_n = (n_{\text{monomère}} / n_{\text{limiteur}}) * M_{\text{motif de répétition}} + M_{\text{limiteur}}$$

$n_{\text{monomère}}$  = nombre de moles de monomère

5  $n_{\text{limiteur}}$  = nombre de moles de diacide en excès

$M_{\text{motif de répétition}}$  = Masse molaire du motif de répétition

$M_{\text{limiteur}}$  = Masse molaire du diacide en excès

10 La dispersité  $M_w/M_n$  est par ailleurs conservée dans chaque Copo selon l'invention par rapport au PEBA initial correspondant, et elle est mesurée inférieure à 3, dans tous les copolymères, ce qui prouve que les copolymères selon l'invention sont restés sous forme linéaire non réticulée. Les matériaux textiles à base de ces copolymères restent donc parfaitement recyclables.

15 En définitive, le polycarbodiimide ainsi utilisé dans le matériau textile selon la présente invention permet d'améliorer les propriétés : d'extrudabilité, d'étirabilité, de souplesse, de résistance à l'abrasion, et de résistance à la déchirure du matériau textile, tout en maintenant sa recyclabilité.

20 Ces propriétés avantageuses n'ont pas pu être observées avec des carbodiimides monomériques, leur volatilité n'ayant pas permis à ces derniers de réagir ni de bloquer effectivement ledit acide carboxylique du copolymère à blocs utilisé dans le matériau textile de la présente invention.

25

30

## REVENDICATIONS

- 5           **1.**   Matériau textile souple, étirable et anti-bouloches à base de copolymère à blocs comprenant au moins un bloc rigide polyamide PA et au moins un bloc souple, caractérisé en ce que ledit copolymère comporte au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide.
- 10
- 2.**   Matériau textile selon la revendication 1, dans lequel la masse moléculaire moyenne en poids du polycarbodiimide est supérieure à 10000 g/mol, de préférence comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 15
- 3.**   Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la teneur en poids du polycarbodiimide représente de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 0,5 à 7% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, de préférence de 20
- 4.**   Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit acide carboxylique forme une liaison urée par réaction avec le carbodiimide du polycarbodiimide.
- 25
- 5.**   Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit copolymère est sous forme linéaire non réticulée, sa dispersité Mw/Mn étant inférieure à 3.
- 30
- 6.**   Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit bloc souple comprend au moins un bloc choisi parmi : polyéther, polyester, polydiméthylsiloxane, 35
- polyoléfine, polycarbonate, et leurs mélanges ou copolymères.

- 5
7. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit bloc souple comprend au moins un polyéther PE, de préférence choisi parmi PTMG, PPG, PO3G et/ou PEG.
- 10
8. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit bloc souple comprend au moins un polyester PES, de préférence choisi parmi les polyesters diols, le poly(caprolactone) et les polyesters à base de dimères d'acide gras.
- 15
9. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un copolymère comprend de 30 à 70% en poids de blocs souples polyéthylène glycol (PTMG), de préférence de 50 à 70% en poids de blocs PTMG, sur le poids total de copolymère.
- 20
10. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit bloc polyamide PA comprend au moins un des motifs de polyamide suivants : 6, 66, 610, 612, PA1010, PA1012, PA11, PA12, PA6/12, PA6/66, et leurs mélanges ou copolyamides.
- 25
11. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un copolymère comprend un copolymère à blocs rigides polyamide et blocs souples polyéther (PEBA).
- 30
12. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un copolymère est choisi parmi les PEBA suivants : PA6-PTMG, PA1010-PTMG, PA1012-PTMG, PA11-PTMG, PA12-PTMG, PA6/12-PTMG, PA66-PTMG, PA6/66-PTMG, et leurs mélanges.
- 35
13. Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le ratio en poids des blocs PA sur les blocs

souples est compris dans la gamme de 0,3 à 10, de préférence de 0,3 à 6, de préférence de 0,3 à 3, de préférence de 0,3 à 2.

- 5           **14.** Matériau textile à base de copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend :
- 10           - de 51% à 99,9% en poids dudit copolymère à blocs,  
             - de 0,1 à 49% en poids d'au moins un autre composant choisi parmi les polyamides, les polyester, les polyoléfines, les polyoléfines fonctionnelles, les copolyétheresters, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, et les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate, et/ou
- 15           - de 0,1 à 10% en poids d'additifs choisis parmi les agents nucléants, les charges, notamment les charges minérales, telles que le talc, les fibres de renfort, notamment de verre ou de carbone, les colorants, les absorbeurs UV, les antioxydants, notamment phénoliques, ou à base de phosphore ou à base de soufre, les stabilisants lumière de type amine encombrée ou
- 20           HALS, et leurs mélanges,  
             sur le poids total de la composition.
- 15.** Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à
- 25           14, caractérisé en ce qu'il constitue un fil, une fibre, un filament, un monofilament, un multifilament, une membrane, membrane poreuse, un textile tissé ou non tissé, un feutre, un filtre, une gaze, une toile, un pansement, une couche, un tissu, un tricot, un article d'habillement, un vêtement, un article de literie, un article d'ameublement, un rideau, un revêtement
- 30           d'habitable, un textile technique fonctionnel, un géotextile, et/ou un agrotextile.
- 16.** Matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à
- 35           15, comprenant en outre des fibres synthétiques, notamment PET, PA, PP, PBT, PLA, TPU, TPE, des fibres synthétiques

obtenues à partir de matières premières bio-ressourcées, des fibres naturelles, des fibres artificielles fabriquées à partir de matières premières naturelles, des fibres minérales et/ou des fibres métalliques.

5

**17.** Utilisation d'un polycarbodiimide dans un procédé de fabrication de matériau textile à base de copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer l'extrudabilité et/ou la capacité d'étirement du copolymère sous forme de matériau textile et/ou améliorer la vitesse d'extrusion dudit copolymère, dans laquelle au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.

10

15

**18.** Utilisation d'un polycarbodiimide dans un matériau textile à base de copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer l'étirabilité du matériau textile, la souplesse du matériau textile, sa résistance à l'abrasion, et sa résistance à la déchirure, dans laquelle au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.

20

25

**19.** Utilisation selon la revendication 17 ou 18, dans laquelle le polycarbodiimide est de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000 g/mol, de préférence comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

30

**20.** Procédé de filage d'un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 à 16 pour fabriquer ledit matériau textile, comprenant les étapes de :

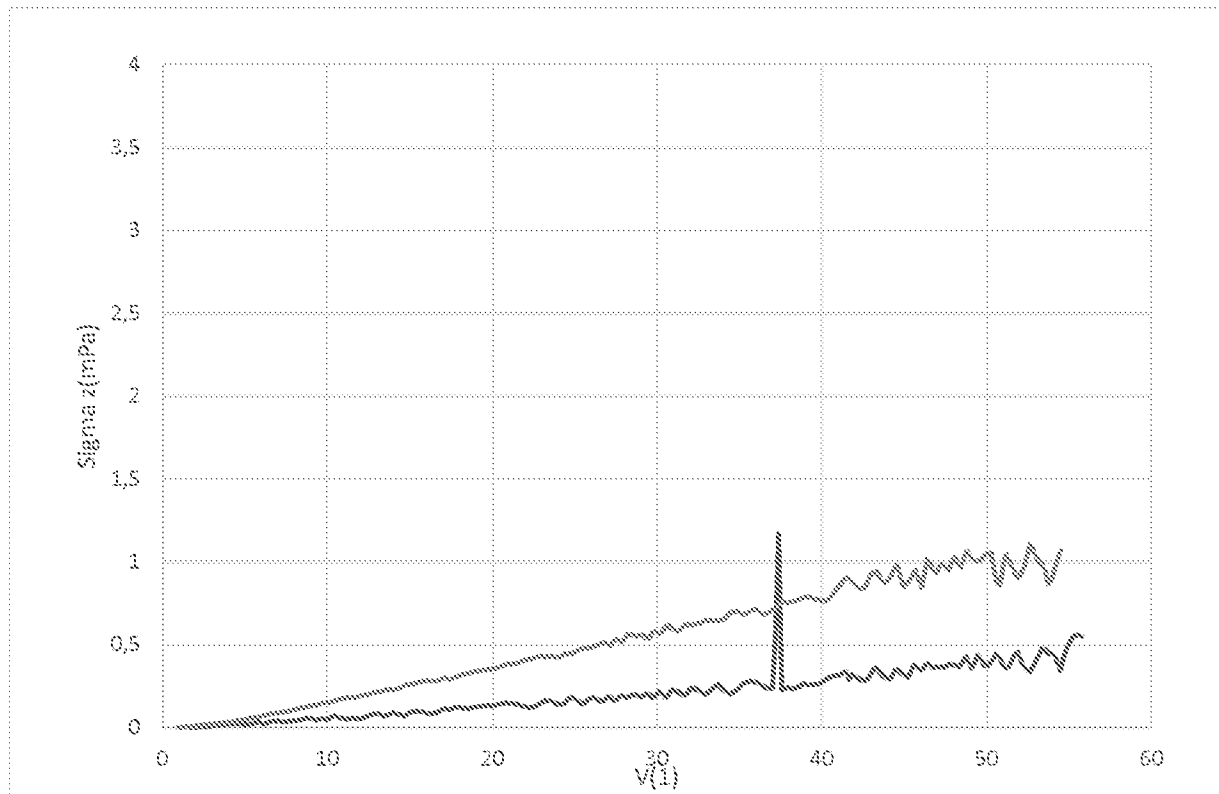
35

a) mise à disposition du copolymère comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide, éventuellement en mélange avec d'autres

- composants du matériau textile tel que défini selon l'une des revendications 1 à 16,
- b) extrusion du copolymère ou dudit mélange de l'étape a),
- c) étirage du copolymère ou dudit mélange pour former un matériau textile.
- 5
- 21.** Procédé selon la revendication 20 comprenant, préalablement à l'étape a), le mélange de copolymère à blocs comprenant au moins un bloc rigide polyamide PA et au moins un bloc souple et de polycarbodiimide, de sorte qu'au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère à blocs réagit avec une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.
- 10
- 22.** Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le mélange est réalisé au moyen d'une extrudeuse mono-vis ou bi-vis ou par ajout du polycarbodiimide lors de la synthèse du copolymère à bloc.
- 15
- 23.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans lequel l'étape c) d'étirage est effectuée par extrusion soufflage, extrusion-gonflage, extrusion-étirage, extrusion-gainage, extrusion-calandrage, extrusion en filière plate, extrusion-couchage, lamination, et/ou coextrusion.
- 20
- 24.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, dans lequel l'étape c) étire ledit copolymère ou ledit mélange suivant un rapport d'étirage de 1 à 30, de préférence de 1 à 20, ou mieux de 1 à 15.
- 25
- 25.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 24, dans lequel la vitesse d'extrusion de l'étape b) est comprise dans la gamme de 1000 à 10000 m/min, de préférence de 2000 à 8000 m/min.
- 30
- 26.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, dans lequel l'étape b) est effectuée à une température comprise
- 35

dans la gamme de 100°C à 300°C, de préférence de 150 à 250°C.

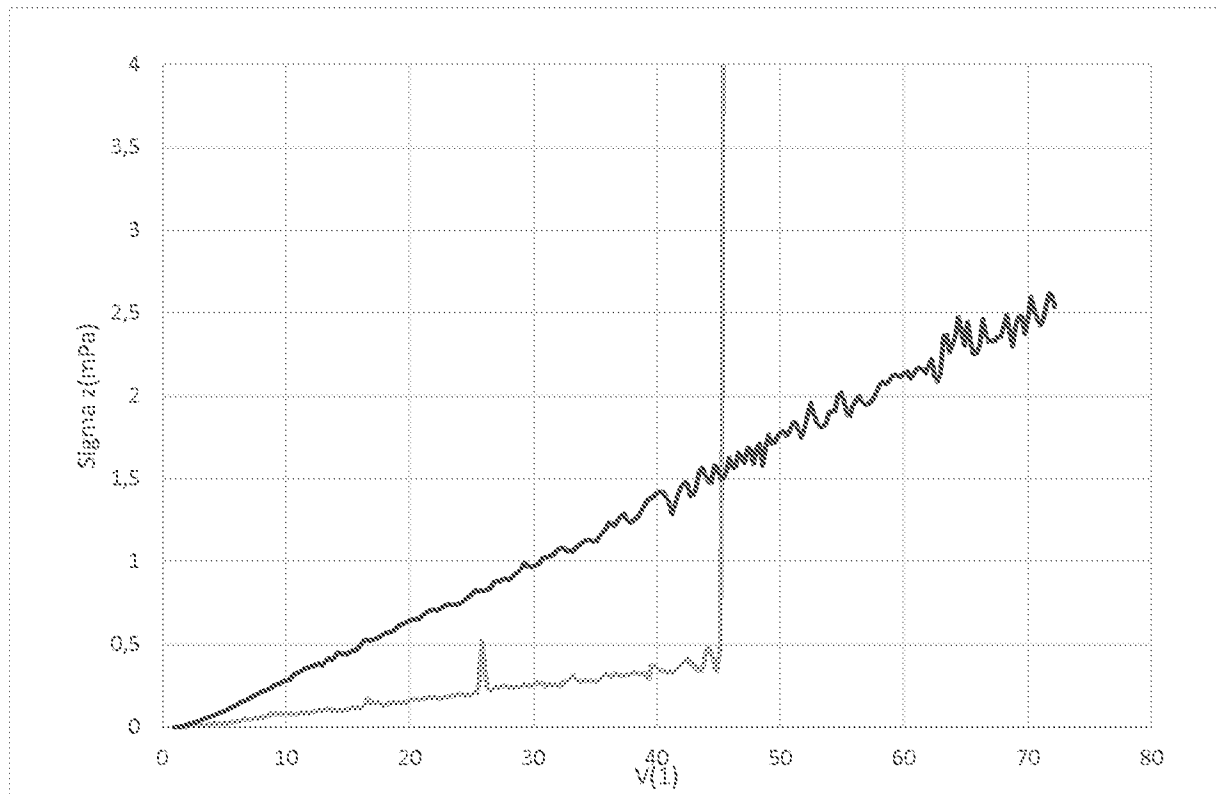
- 5           **27.** Utilisation d'un matériau textile selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans le domaine médical, l'hygiène, la bagagerie, la confection, l'habillement, l'équipement ménager ou de la maison, l'ameublement, les moquettes, l'automobile, le sport, l'industrie, notamment la filtration industrielle, l'agriculture et/ou le bâtiment.



**Figure 1**

Rhéométrie élongationnelle

Copo 3 selon l'invention (courbe du haut)  
comparé à PEBA 3 (courbe du bas)



**Figure 2**

Rhéométrie élongationnelle

Copo 4 selon l'invention (courbe du haut)  
comparé à PEBA 4 (courbe du bas)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2018/052882

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. D01F6/82 C08G69/40 C08G69/48 D03D15/00  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 D01F C08G C08L C09J D03D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 886 687 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 24 June 2015 (2015-06-24) paragraphs [0153], [0163], [0173], [0196], [0206] examples 1-2,2-2 tables 1,2 paragraphs [0002], [0230], [0103], [0132], [0122] - [0129]	1-27
X	US 2009/169882 A1 (JANDRIS LOUIS JAY [US] ET AL) 2 July 2009 (2009-07-02) claims 1-17 paragraphs [0041], [0019], [0067] - [0069], [0071]	1-27
A	EP 2 479 320 A1 (TEIJIN LTD [JP]) 25 July 2012 (2012-07-25) paragraphs [0041], [0094] - [0095]	1-27
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <b>13 February 2019</b>	Date of mailing of the international search report <b>22/02/2019</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Verschuren, Jo</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2018/052882

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4 661266 B2 (TORAY INDUSTRIES) 30 March 2011 (2011-03-30) the whole document -----	1-27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2886687	A1	24-06-2015	CN 104583473 A	29-04-2015
			EP 2886687 A1	24-06-2015
			KR 20150042194 A	20-04-2015
			TW 201410930 A	16-03-2014
			US 2015218731 A1	06-08-2015
			WO 2014027648 A1	20-02-2014
			-----	
US 2009169882	A1	02-07-2009	TW 200936684 A	01-09-2009
			US 2009169882 A1	02-07-2009
			WO 2009085630 A1	09-07-2009
-----				
EP 2479320	A1	25-07-2012	CN 102597344 A	18-07-2012
			EP 2479320 A1	25-07-2012
			ES 2537129 T3	02-06-2015
			KR 20120064705 A	19-06-2012
			RU 2012114588 A	27-10-2013
			TW 201129739 A	01-09-2011
			US 2012184166 A1	19-07-2012
			WO 2011034113 A1	24-03-2011
-----				
JP 4661266	B2	30-03-2011	JP 4661266 B2	30-03-2011
			JP 2006233375 A	07-09-2006
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2018/052882

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. D01F6/82      C08G69/40      C08G69/48      D03D15/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) D01F C08G C08L C09J D03D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 886 687 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 24 juin 2015 (2015-06-24) alinéas [0153], [0163], [0173], [0196], [0206] exemples 1-2, 2-2 tableaux 1, 2 alinéas [0002], [0230], [0103], [0132], [0122] - [0129]	1-27
X	US 2009/169882 A1 (JANDRIS LOUIS JAY [US] ET AL) 2 juillet 2009 (2009-07-02) revendications 1-17 alinéas [0041], [0019], [0067] - [0069], [0071]	1-27
A	EP 2 479 320 A1 (TEIJIN LTD [JP]) 25 juillet 2012 (2012-07-25) alinéas [0041], [0094] - [0095]	1-27
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/>
		Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13 février 2019</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22/02/2019</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Verschuren, Jo</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 4 661266 B2 (TORAY INDUSTRIES) 30 mars 2011 (2011-03-30) le document en entier -----	1-27

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052882

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2886687	A1	24-06-2015	CN 104583473 A	29-04-2015
			EP 2886687 A1	24-06-2015
			KR 20150042194 A	20-04-2015
			TW 201410930 A	16-03-2014
			US 2015218731 A1	06-08-2015
			WO 2014027648 A1	20-02-2014
-----				
US 2009169882	A1	02-07-2009	TW 200936684 A	01-09-2009
			US 2009169882 A1	02-07-2009
			WO 2009085630 A1	09-07-2009
-----				
EP 2479320	A1	25-07-2012	CN 102597344 A	18-07-2012
			EP 2479320 A1	25-07-2012
			ES 2537129 T3	02-06-2015
			KR 20120064705 A	19-06-2012
			RU 2012114588 A	27-10-2013
			TW 201129739 A	01-09-2011
			US 2012184166 A1	19-07-2012
WO 2011034113 A1	24-03-2011			
-----				
JP 4661266	B2	30-03-2011	JP 4661266 B2	30-03-2011
			JP 2006233375 A	07-09-2006
-----				