

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 juin 2020 (18.06.2020)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/120865 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 3/16 (2006.01) A61B 5/0408 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(72) Inventeurs : **ARMAND, Michel** ; 8 Rue Daguerre, 75014 PARIS (FR). **ZOU, Shiyu** ; 48 Rue de la Course, 67000 STRASBOURG (FR). **DAUGUET, Julien** ; 88 Rue Lecourbe, 75015 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052866

(74) Mandataire : **BRANDON IP** ; 64 rue Tiquetonne, 75002 PARIS (FR).

(22) Date de dépôt international :

29 novembre 2019 (29.11.2019)

(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,

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

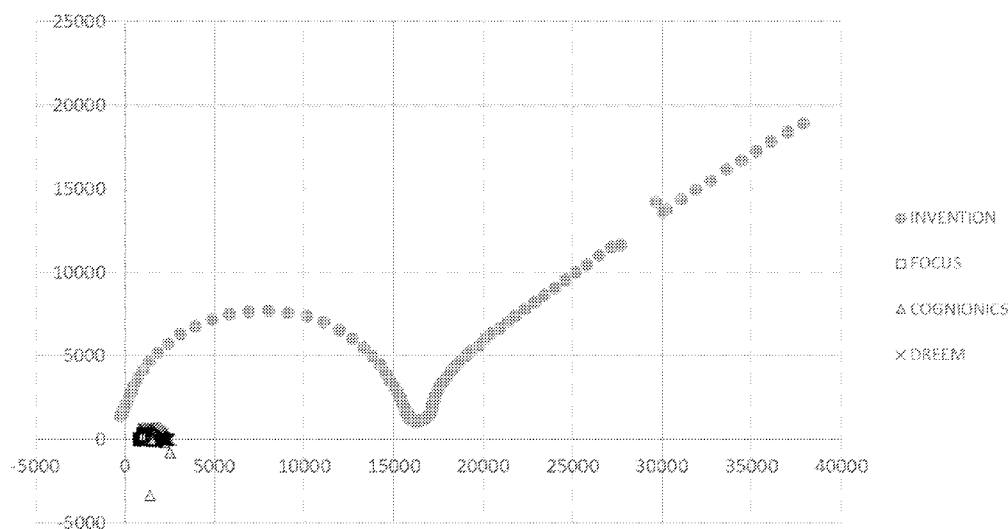
1872804

12 décembre 2018 (12.12.2018) FR

(71) Déposant : **CONSCIOUS LABS SAS** [FR/FR] ; 3 rue de la Font Pinot, 87000 LIMOGES (FR).

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMERIC COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION POLYMÉRIQUE CONDUCTRICE



[Fig. 1]

(57) **Abstract:** The invention relates to an ionic conductive polymeric composition defined by the following general formula:  $(PH)_x + (SOH)_y + z(MCl)$ ; in which: - PH represents a polymer containing protic functions; - SOH represents a plasticizing polyol with a molecular mass of not less than 75 g/mol and not greater than 250 g/mol, in the form of discrete molecules; - MCl represents sodium or potassium chloride (M= Na or K); -  $0.3 \leq x/y \leq 3$ , x representing the amount by weight of the polymer PH, and y the amount by weight of the polyol SOH; -  $0.5\% \leq z \leq 15\%$ , z representing the percentage by weight of MCl relative to the polyol SOH. Said polymeric composition may be used particularly as conductive material in electrodes for measuring electrophysiological signals.

(57) **Abrégé :** L'invention est relative à une composition polymérique conductrice ionique définie par la formule générale suivante:

[Suite sur la page suivante]

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, ZM, ZW), eurasien (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).

**Publiée:**

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(PH)<sub>x</sub> + (SOH)<sub>y</sub> + z(MCl); dans laquelle: - PH représente un polymère contenant des fonctions protiques; - SOH représente un polyol plastifiant de masse moléculaire supérieure ou égale à 75 g/mol et inférieure ou égale à 250g/mol, sous forme de molécules discrètes; - MCl représente du chlorure de sodium ou de potassium (M= Na ou K); -  $0,3 \leq x/y \leq 3$ , x représentant la quantité en poids du polymère PH, et y la quantité en poids du polyol SOH; -  $0,5 \% \leq z \leq 15\%$ , z représentant le pourcentage en poids de MCl par rapport au polyol SOH. Ladite composition polymérique peut être utilisée notamment comme matériau conducteur dans des électrodes de mesure des signaux électro-physiologiques.

## COMPOSITION POLYMÉRIQUE CONDUCTRICE

La présente invention est relative à une composition polymérique adaptée à une utilisation comme matériau conducteur dans des électrodes de mesure des signaux électro-physiologiques.

Les signaux électro-physiologiques sont le résultat de l'activité électrochimique des cellules vivantes, qui génère des différences de potentiel électrique, communément dénommées « biopotentiels ».

La mesure des signaux de biopotentiel générés par l'activité électrique des cellules est une pratique courante dans le domaine médical, par exemple dans le cadre de l'électrocardiographie (ECG) pour l'étude de la fonction cardiaque, ou l'électroencéphalographie (EEG) pour celle de l'activité cérébrale. Pour des explorations non-invasives, cette activité électrique est mesurée à l'aide d'électrodes positionnées en surface de la peau ou du cuir chevelu, aux endroits du corps choisis en fonction du type de mesure à effectuer.

Ainsi par exemple, l'EEG consiste à mesurer l'activité électrique du cerveau en mesurant les différences de potentiel électrique entre des électrodes placées à la surface du cuir chevelu.

Les électrodes servent de transducteurs pour transformer le courant ionique généré par l'activité cellulaire en courant électronique.

Classiquement, on utilise des électrodes constituées le plus souvent d'une plaque d'argent recouverte d'un film de chlorure d'argent (électrodes Ag/AgCl). Ces électrodes, qui sont utilisées avec un gel aqueux conducteur appliqué entre la peau et l'électrode, sont appelées « électrodes humides ».

L'utilisation de gel conducteur permet d'abaisser l'impédance peau-électrode en hydratant la couche cornée de l'épiderme ce qui facilite la transduction du courant ionique en courant électronique. En outre, le gel permet également de maintenir un meilleur contact entre la peau et l'électrode en cas de mouvements du sujet, ce qui limite les perturbations qui peuvent résulter de ce mouvement.

Cependant, les électrodes humides présentent divers inconvénients qui sont bien connus. En premier lieu, préalablement au placement des électrodes il est nécessaire classiquement, de préparer les zones du cuir chevelu choisies par rasage suivi d'une abrasion légère et d'un nettoyage à l'alcool pour amincir la couche cornée. Ces opérations demandent du temps et l'intervention d'un opérateur

extérieur. En outre, les produits abrasifs utilisés pour la préparation ainsi que le gel conducteur laissent des résidus sur le cuir chevelu et les cheveux et peuvent même dans certains cas provoquer des irritations chez des sujets à peau sensible. Bien que convenant à l'utilisation pour des mesures EEG effectuées à l'hôpital, en cabinet  
5 médical, ou en laboratoire de recherche, elles ne sont pas adaptées à une utilisation sur le terrain ou dans un dispositif EEG qui s'adresserait au grand public.

Il a été proposé d'utiliser des électrodes dites « sèches », qui présentent l'avantage de ne pas nécessiter d'utilisation de gel (pour revue cf. Lopez-Gordo, et al., Sensors 2014, 14(7), 12847-12870).

10 La plupart des électrodes sèches sont métalliques (principalement Ag/AgCl) et rigides et présentent des micro-picots conducteurs. L'absence de gel est compensée par le fait que ces picots peuvent pénétrer la couche cornée et sont ainsi en mesure de capter directement les courants ioniques. Ces électrodes ont une faible impédance, mais leur rigidité et la présence des picots les rendent inconfortables.

15 Plus récemment, toujours afin d'améliorer le confort et la facilité d'utilisation de dispositifs EEG à destination notamment du grand public, des électrodes non métalliques, et même souples sont apparues. Notamment, des électrodes en polymère chargé par des particules d'un matériau conducteur électronique ont été réalisées. Si ces électrodes sont clairement plus confortables que les électrodes  
20 métalliques et peuvent être de relativement bons conducteurs électroniques, elles sont de très mauvais conducteurs ioniques et présentent des performances de mesure très dégradées comparées aux électrodes Ag/AgCl + gel électrolytique, ou même à des électrodes sèches rigides métalliques. Une façon de compenser cette très faible conductivité ionique consiste à les rendre actives, c'est-à-dire d'ajouter un  
25 circuit de pré-amplification à la source de la mesure. Ceci permet d'artificiellement amplifier le faible courant mesuré et donc de réduire l'impédance résultante, rendant la mesure plus robuste et moins sensible au bruit inhérent à l'EEG. Cependant cette solution n'apporte qu'une faible amélioration, l'électrode reste un très faible conducteur ionique. De plus, l'ajout d'un circuit actif augmente le coût et la  
30 complexité de mise en place (câbles supplémentaires, rigidité augmentée du câblage) et n'est notamment pas du tout optimal dans le cas d'un casque comportant un grand nombre de capteurs, ou dans le cas d'une recherche de coût minimal (dispositif grand public). Le remplacement éventuel de l'électrode est également plus complexe et plus cher.

La présente invention a pour but de fournir des électrodes sèches comprenant ou constituées par un polymère souple, et ne présentant pas les inconvénients des électrodes sèches connues dans l'art antérieur, notamment ne nécessitant pas l'ajout d'un circuit de pré-amplification.

5 Dans ce but, la présente invention fournit un matériau polymérique spécifiquement adapté à la fabrication de telles électrodes.

La présente invention a pour objet une composition polymérique conductrice ionique définie par la formule générale suivante :



10 dans laquelle :

- PH représente un polymère contenant des fonctions protiques ;
- SOH représente un polyol plastifiant de masse moléculaire supérieure ou égale à 75 g/mol et inférieure ou égale à 250 g/mol, sous forme de molécules discrètes ;
- MCl représente du chlorure de sodium ou de potassium (M= Na ou K) ;
- 15 -  $0,3 \leq x/y \leq 3$ , x représentant la quantité en poids du polymère PH, et y la quantité en poids du polyol SOH ;
- $0,5 \% \leq z \leq 15\%$ , z représentant le pourcentage en poids de MCl par rapport au polyol SOH.

20 Cette composition polymérique se présente sous la forme d'un élastomère souple et sec au toucher, n'exsudant pas le composant SOH.

On entend ici par « polymère contenant des fonctions protiques » un polymère dont la chaîne contient des groupes fonctionnels susceptibles de donner des ions  $H^+$  à leur environnement. Il peut s'agir notamment de groupes hydroxyle ou de groupes amide.

25 Le polymère PH peut ainsi être notamment un produit d'hydrolyse du poly(acétate de vinyle), de degré de saponification supérieur ou égal à 60% et inférieur ou égal à 100%, de préférence supérieur ou égal à 80% et inférieur ou égal à 100%, et de masse moléculaire moyenne ( $M_w$ ) supérieure ou égale à  $5 \cdot 10^4$  et inférieure ou égale à  $2 \cdot 10^6$  daltons, de préférence supérieure ou égale à  $1 \cdot 10^5$  et  
30 inférieure ou égale à  $1 \cdot 10^6$  daltons. De tels polymères sont connus sous le nom d'alcools poly(vinyle)s (abrégé ci-après en PVA).

Un autre exemple de polymère PH est le polyacrylamide (PAA) de masse moléculaire moyenne ( $M_w$ ) supérieure ou égale à  $5 \cdot 10^4$  et inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^6$  daltons.

Le polyol plastifiant SOH peut par exemple être choisi parmi le glycérol, le propylène glycol, le dipropylène glycol ou leurs mélanges. De préférence, SOH est le glycérol ou le dipropylène glycol, et de manière tout à fait préférée SOH est le glycérol.

5 Préférentiellement :

- le rapport  $x/y$  est tel que  $0,50 \leq x/y \leq 1,00$ , en particulier  $0,60 \leq x/y \leq 0,80$ , de préférence  $0,62 \leq x/y \leq 0,75$ , avantageusement  $0,63 \leq x/y \leq 0,71$ , et de manière particulièrement préférée  $0,64 \leq x/y \leq 0,69$ .

10 - le pourcentage  $z$  est tel que  $1 \% \leq z \leq 15 \%$ , avantageusement  $4 \% \leq z \leq 6 \%$ , et de préférence  $4,5 \% \leq z \leq 5,5 \%$ .

Les propriétés de conductivité ionique de la composition polymérique conforme à l'invention la rendent particulièrement appropriée à l'utilisation dans des électrodes de mesure de signaux électro-physiologiques, notamment dans des électrodes destinées à l'EEG.

15 Il est possible de conférer en outre à une composition polymérique conductrice ionique conforme à l'invention une bonne conductivité électronique en lui adjoignant un ou plusieurs additif(s) carboné(s) particulière(s) conducteur(s) électronique(s), et notamment, à titre d'exemples non limitatifs, un ou plusieurs additif(s) carboné(s), tels que les graphites, les fibres de graphite, les poudres de  
20 noir de carbone, les fibres et nanotubes de carbone.

En conséquence, selon un mode de réalisation préféré d'une composition polymérique conforme à l'invention, elle contient en outre une charge carbonée particulière électro-conductrice.

Avantageusement, le pourcentage en poids de la charge conductrice par rapport au polymère PH est de 5% à 60%, de préférence de 10% à 50%,  
25 avantageusement de 20 % à 50%.

Pour améliorer encore les propriétés conductrices d'une composition polymérique conforme à l'invention, on peut lui adjoindre en outre un couple rédox permettant la transition de la conductivité ionique à la conductivité électronique.  
30 Avantageusement, le couple rédox est un mélange Ag/AgCl, qui peut être ajouté sous forme de poudre aux autres constituants, à raison de 1 % à 8% en poids par rapport au polymère PH.

La présente invention a également pour objet :  
- une électrode de mesure d'un signal électro-physiologique comprenant une

composition polymérique conforme à l'invention ;  
- un dispositif de mesure d'un signal électro-physiologique comprenant une ou plusieurs électrodes conformes à l'invention.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples non-limitatifs décrivant la préparation et les propriétés de compositions polymérique conductrices et d'électrodes conformes à l'invention.

## **EXEMPLE 1 : PRÉPARATION DE COMPOSITIONS POLYMÉRIQUES CONDUCTRICES**

Des mélanges en différentes proportions d'alcool polyvinylique, de glycérol, et de chlorure de sodium ont été réalisés.

L'alcool polyvinylique ( $M_w \sim 195,000$ , *SIGMA-ALDRICH*), le glycérol (qualité réactif,  $\geq 99.0\%$  (GC), *SIGMA-ALDRICH*) et le chlorure de sodium sont pesés dans un bécher et dissous dans l'eau déminéralisée (rapport en poids PVA/eau = 1:10) en chauffant à environ  $60^\circ\text{C}$  pendant environ 1 heure, sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté.

Dans une autre série d'expérimentations une composition polymérique chargée de poudre de graphite a été préparée, selon le protocole décrit ci-dessus, à ceci près que la poudre de graphite est ajoutée aux autres constituants préalablement à la dissolution. Différentes concentrations de poudre de graphite (Graphit GNP 12, pureté 99,5%, taille des particules 16-63 $\mu\text{m}$ ) ont été testées.

## **EXEMPLE 2 : FABRICATION D'ÉLECTRODES**

Lorsque la solution de composition polymérique a atteint une viscosité suffisante pour stopper la rotation du barreau aimanté, elle peut être utilisée pour la fabrication des électrodes.

Électrode plane : Cette électrode est préparée en plongeant pendant quelques instants une électrode d'or passive Gold Cup (OpenBCI) dans la solution de composition polymérique. Une fois l'électrode d'or enrobée de composition, on laisse

sécher l'ensemble à l'air libre et à température ambiante pendant au moins 3 jours environ.

Électrode à picots : Un moule d'électrode avec des picots est fabriqué par impression 3D (matériau : acide polylactique). Ce moule est rempli avec la solution de composition polymérique et une électrode Gold Cup y est ensuite plongée. On laisse sécher l'ensemble à l'air libre et à température ambiante pendant au moins 1 semaine, avant de procéder au démoulage.

### EXEMPLE 3 : ESSAI DES PROPRIÉTÉS CONDUCTRICES DES ÉLECTRODES

#### 1) Mesure du rapport signal/bruit

Le rapport signal/bruit (ou SNR pour signal-to-noise ratio) est un rapport de puissance des signaux et du bruit. C'est une mesure de fidélité de transmission des signaux.

Pour le déterminer, les électrodes fabriquées comme décrit ci-dessus ont été testées pour mesurer l'activité  $\alpha$  (8 – 12 Hz) par EEG.

#### Montage EEG :

3 électrodes ont été utilisées pour chaque mesure : une électrode de mesure, une électrode de référence, et une électrode de polarisation (bias).

Dans le cas des électrodes planes, toutes les électrodes ont été placées sur des zones de peau glabre, à savoir sur le front pour l'électrode de mesure, et sur le lobe de chaque oreille pour l'électrode de référence et l'électrode de polarisation.

Dans le cas d'utilisation d'électrodes à picots, l'électrode de mesure est placée au sommet du crâne (vertex : position Cz selon le Système International 10-20) et les électrodes de référence et de polarisation sur le lobe de chaque oreille.

Les mesures sont effectuées sur 2 sessions de 2 minutes chacune, 1 minute yeux ouverts, et 1 minute yeux fermés (la puissance dans la bande  $\alpha$  augmentant lorsque les yeux sont fermés).

#### Calcul du rapport signal/bruit :

La puissance relative d'activité d'alpha est calculée à l'aide de la formule suivante :

Puissance relative = Puissance d'alpha(8 – 12 Hz)/Puissance totale du signal (1 – 60 Hz)

Le rapport signal/bruit (SNR) est ensuite calculé comme décrit par Tautan et al. (Proc. 7th International Conference on Biomedical Electronics and Devices ; Biodevices 2014).

Plus le SNR est élevé, plus l'électrode est sensible.

#### 5 Influence du rapport PVA:glycérol sur le rapport signal/bruit

Le SNR est calculé comme décrit ci-dessus, pour différentes proportions PVA : glycérol, à concentration de NaCl constante de 5 % en poids par rapport au glycérol. La quantité de PVA est utilisée comme référence. La proportion théorique de glycérol augmente de 0,66 à 1,75.

10 Les résultats sont illustrés par le Tableau 1 ci-dessous :

[Table 1]

| PVA : Glycérol | SNR    | SNR moyen |
|----------------|--------|-----------|
| 1:0,66         | /      | /         |
| 1:1,03         | 4,1083 | 5,1026    |
| 1:1,01         | 5,3627 |           |
| 1:1,01         | 6,0968 |           |
| 1:1,55         | 5,3691 | 5,4716    |
| 1:1,52         | 4,9488 |           |
| 1:1,53         | 6,0968 |           |
| 1:1,75         | 5,2216 | /         |

Pour les plus faibles quantités de glycérol (rapport PVA : glycérol <1), aucun signal EEG n'a pu être détecté. En augmentant la proportion de glycérol, le SNR augmente, mais diminue à nouveau pour la quantité de glycérol la plus importante.

15 De plus, dans le cas du rapport PVA : glycérol 1 : 1,75 glycérol, on observe une exsudation du glycérol après séchage, rendant l'électrode impropre à l'utilisation.

#### Influence de la concentration en NaCl sur le rapport signal/bruit

L'influence de la concentration de NaCl a ensuite été testée. Les résultats sont illustrés dans le Tableau 2 ci-dessous. Les % de NaCl indiqués sont des  
20 pourcentages en poids par rapport au glycérol (la concentration de saturation du NaCl dans le glycérol est de 7,5%).

[Table 2]

| PVA : Glycérol | NaCl (g) | [NaCl] (% p.p.) | SNR    | SNR moyen |
|----------------|----------|-----------------|--------|-----------|
| 1:1,52         | 0,04     | 3,15            | /      | /         |
| 1:1,55         | 0,05     | 4,90            | 5,3691 | 5,4716    |
| 1:1,52         | 0,10     | 5,00            | 4,9488 |           |
| 1:1,53         | 0,08     | 4,95            | 6,0968 |           |
| 1:1,46         | 0,08     | 6,84            | 4,0919 | 3,6745    |
| 1:1,51         | 0,08     | 6,96            | 3,4859 |           |
| 1:1,46         | 0,07     | 6,86            | 3,4457 |           |
| 1:1,52         | 0,12     | 9,76            | 6,4631 | 6,1944    |
| 1:1,48         | 0,10     | 9,80            | 5,8284 |           |
| 1:1,47         | 0,11     | 11,00           | 6,2917 |           |

Pour les concentrations les plus faibles en NaCl, aucun signal EEG n'a pu être détecté. Lorsque la concentration augmente, le signal devient détectable et le SNR augmente pour atteindre un optimum aux alentours de 5% de NaCl. Toutefois, lorsque l'on approche de la concentration de saturation, le SNR diminue. Il est supposé que cette diminution pourrait être due au fait que la présence d'une trop grande quantité d'ions entrave la mobilité de ceux-ci. Le SNR augmente à nouveau pour des concentrations sursaturées. Ceci pourrait s'expliquer par le dépôt de sels sur la surface des électrodes après séchage, ce qui augmenterait la conductivité. Toutefois, à ces fortes concentrations en NaCl, on observe également une détérioration de la surface des électrodes qui prennent un aspect huileux et sont impropres à l'utilisation.

Des essais ont également été effectués avec les composés polymériques chargés de poudre de graphite, pour évaluer l'influence de la charge en graphite.

Les résultats sont illustrés dans le Tableau 3 ci-dessous. Comme précédemment, les % de NaCl indiqués sont des pourcentages en poids par rapport au glycérol.

[Table 3]

| Graphite (g) | PVA:Glycérol:Graphite | [NaCl] (% p.p.) | SNR    |
|--------------|-----------------------|-----------------|--------|
| 0,12         | 1 : 1,52 : 0,18       | 5,83            | /      |
| 1,01         | 1 : 1,50 : 0,51       | 5,67            | 8,5763 |

Pour la quantité de graphite la plus faible (18% en poids du PVA) on ne détecte aucun signal. Toutefois, pour une quantité plus importante, on observe une augmentation significative du SNR.

## **2) Mesure de la conductivité ionique**

Les propriétés de conductivité ionique d'une électrode de l'invention (Rapport PVA :glycérol = 1:1,52 ; % en poids de NaCl par rapport au glycérol = 5 %) ont été comparées avec celles d'électrodes sèches de l'art antérieur : FOCUS Dry Active EEG Electrodes (TRANSCRANIAL) ; Flex Sensor (COGNIONICS) ; Électrode DREEM (DREEM).

L'impédance de chacune des électrodes a été mesurée à l'aide d'un multimètre Analog Discovery 2 (DIGILENT), et les résultats représentés sous forme de diagramme de Nyquist.

Les résultats sont illustrés par la Figure 1.

Légende de la Figure 1 : Axe des abscisses : partie réelle d'impédance  $Z'$  (en ohms) ; axe des ordonnées : partie imaginaire d'impédance  $Z''$  (en ohms) ;  : électrode de l'invention ;  : électrode COGNIONICS ;  : électrode DREEM ;  : électrode FOCUS.

Dans le cas de l'électrode de l'invention, le tracé du diagramme est formé par un demi-cercle et une droite. Le demi-cercle représente une relaxation due au mouvement des ions à hautes fréquences et la droite à basse fréquence représente la polarisation aux électrodes. Ce tracé confirme que cette électrode est un conducteur ionique.

Dans le cas des électrodes de l'art antérieur, le tracé du diagramme montre principalement des amas de points regroupés sur l'axe des abscisses, et on n'observe pas le demi-cercle représentant le mouvement des ions. Ceci indique que les matériaux de ces électrodes sont des conducteurs électroniques mais ne sont pas des conducteurs ioniques.

## REVENDICATIONS

1. Composition polymérique conductrice ionique définie par la formule générale suivante :

5 (PH)<sub>x</sub> + (SOH)<sub>y</sub> + z(MCl) ;

dans laquelle :

- PH représente un polymère contenant des fonctions protiques constituées par des groupes hydroxyle ;

10 - SOH représente un polyol plastifiant de masse moléculaire supérieure ou égale à 75 g/mol et inférieure ou égale à 250 g/mol, sous forme de molécules discrètes ;

- MCl représente du chlorure de sodium ou de potassium (M= Na ou K) ;

-  $0,3 \leq x/y \leq 3$ , x représentant la quantité en poids du polymère PH, et y la quantité en poids du polyol SOH ;

15 -  $0,5 \% \leq z \leq 15\%$ , z représentant le pourcentage en poids de MCl par rapport au polyol SOH.

2. Composition polymérique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère PH est un alcool poly(vinyle) de degré de saponification supérieur ou égal à 60% et inférieur ou égal à 100%, et de masse moléculaire moyenne  $M_w$  supérieure ou égale à  $5 \cdot 10^4$ .

20 3. Composition polymérique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyol plastifiant SOH est choisi parmi le glycérol, le propylène glycol, le dipropylène glycol ou leurs mélanges.

4. Composition polymérique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le rapport  $x/y$  est tel que  $0,50 \leq x/y \leq 1,00$ .

25 5. Composition polymérique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le pourcentage z est  $1 \% \leq z \leq 15 \%$ .

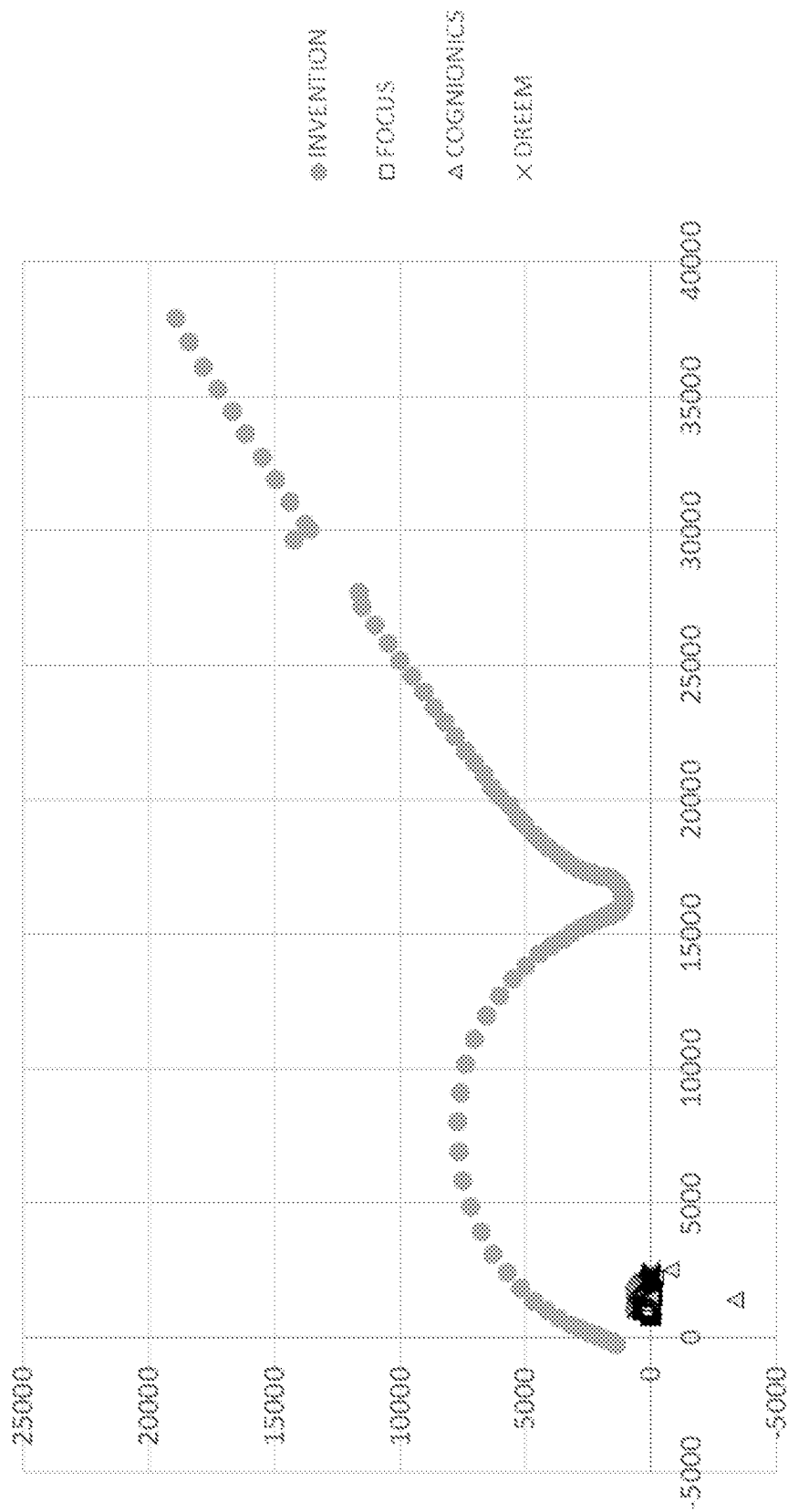
6. Composition polymérique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une charge carbonée particulière électro-conductrice, et en ce que le pourcentage en poids de ladite charge conductrice par rapport au polymère PH est de 20% à 50%.

30 7. Composition polymérique selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un couple rédox permettant la transition de la conductivité ionique à la conductivité électronique.

8. Électrode de mesure d'un signal électro-physiologique comprenant une composition polymérique selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Dispositif de mesure d'un signal électro-physiologique comprenant une ou plusieurs électrodes selon la revendication 8.

[Fig. 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052866

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08K 3/16*(2006.01)i; *C08K 5/053*(2006.01)i; *A61B 5/0408*(2006.01)i; *C08K 3/04*(2006.01)i

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)

C08K

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. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | EP 0588238 A2 (SEKISUI PLASTICS [JP]) 23 March 1994 (1994-03-23)<br>page 3<br>page 4, lines 29-39<br>page 6, line 48 - page 7, line 32; examples 4,5,7,8,15,16,17,22-27,40-51 | 1-9                   |
| A         | FR 2464077 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 06 March 1981 (1981-03-06)<br>page 4, lines 19-30<br>page 5, lines 32-37<br>page 10, lines 7-20                                   | 1-9                   |
| A         | US 2018192906 A1 (SOULET DE BRUGIERE QUENTIN [FR] ET AL) 12 July 2018 (2018-07-12)<br>page 1, paragraph 9-14<br>page 2, paragraph 31-34                                       | 1-9                   |
| A         | US 2018256105 A1 (GU XIAOHU [CN] ET AL) 13 September 2018 (2018-09-13)<br>page 1, paragraph 8-11; figure 1                                                                    | 1-9                   |
| A         | US 4692273 A (LAWRENCE KATHERINE [US]) 08 September 1987 (1987-09-08)<br>column 2, lines 10-39; examples 3,4                                                                  | 1-9                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2020

Date of mailing of the international search report

14 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office  
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk  
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Masson, Patrick

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2019/052866**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 5686516 A (TZUR YOEL [IL]) 11 November 1997 (1997-11-11)<br>column 2, lines 36-58; examples | 1-9                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2019/052866**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| EP                                        | 0588238    | A2 | 23 March 1994                        | CA                      | 2106289    | A1 | 17 March 1994                        |
|                                           |            |    |                                      | DE                      | 69310298   | D1 | 05 June 1997                         |
|                                           |            |    |                                      | DE                      | 69310298   | T2 | 25 September 1997                    |
|                                           |            |    |                                      | DK                      | 0588238    | T3 | 02 June 1997                         |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 0588238    | A2 | 23 March 1994                        |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2812863    | B2 | 22 October 1998                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | H06181894  | A  | 05 July 1994                         |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | H06181895  | A  | 05 July 1994                         |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | H06181896  | A  | 05 July 1994                         |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | H06181897  | A  | 05 July 1994                         |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 940007118  | A  | 26 April 1994                        |
|                                           |            |    |                                      | TW                      | 259806     | B  | 11 October 1995                      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 5421982    | A  | 06 June 1995                         |
| FR                                        | 2464077    | A1 | 06 March 1981                        | NONE                    |            |    |                                      |
| US                                        | 2018192906 | A1 | 12 July 2018                         | CN                      | 108026313  | A  | 11 May 2018                          |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3320035    | A1 | 16 May 2018                          |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 3038610    | A1 | 13 January 2017                      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2018192906 | A1 | 12 July 2018                         |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2017005855 | A1 | 12 January 2017                      |
| US                                        | 2018256105 | A1 | 13 September 2018                    | CN                      | 105455804  | A  | 06 April 2016                        |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2018256105 | A1 | 13 September 2018                    |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2017088573 | A1 | 01 June 2017                         |
| US                                        | 4692273    | A  | 08 September 1987                    | NONE                    |            |    |                                      |
| US                                        | 5686516    | A  | 11 November 1997                     | CA                      | 2152529    | A1 | 25 January 1996                      |
|                                           |            |    |                                      | DE                      | 19545364   | A1 | 12 June 1997                         |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 2742980    | A1 | 04 July 1997                         |
|                                           |            |    |                                      | GB                      | 2307411    | A  | 28 May 1997                          |
|                                           |            |    |                                      | IL                      | 110419     | A  | 15 April 1997                        |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | H09154827  | A  | 17 June 1997                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 5686516    | A  | 11 November 1997                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052866

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C08K3/16 C08K5/053 A61B5/0408 C08K3/04<br>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><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C08K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                             |
| 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)<br>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                                                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | EP 0 588 238 A2 (SEKISUI PLASTICS [JP])<br>23 mars 1994 (1994-03-23)<br>page 3<br>page 4, lignes 29-39<br>page 6, ligne 48 - page 7, ligne 32;<br>exemples 4,5,7,8,15,16,17,22-27,40-51<br>----- | 1-9                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | FR 2 464 077 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 6 mars 1981 (1981-03-06)<br>page 4, lignes 19-30<br>page 5, lignes 32-37<br>page 10, lignes 7-20<br>-----                                          | 1-9                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | US 2018/192906 A1 (SOULET DE BRUGIERE QUENTIN [FR] ET AL)<br>12 juillet 2018 (2018-07-12)<br>page 1, alinéa 9-14<br>page 2, alinéa 31-34<br>-----                                                | 1-9                                                                                                                                         |
| -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                             |
| * Catégories spéciales de documents cités:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                             |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">24 avril 2020</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">14/05/2020</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                  | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Masson, Patrick</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                                               | US 2018/256105 A1 (GU XIAOHU [CN] ET AL)<br>13 septembre 2018 (2018-09-13)<br>page 1, alinéa 8-11; figure 1<br>-----        | 1-9                           |
| A                                               | US 4 692 273 A (LAWRENCE KATHERINE [US])<br>8 septembre 1987 (1987-09-08)<br>colonne 2, lignes 10-39; exemples 3,4<br>----- | 1-9                           |
| A                                               | US 5 686 516 A (TZUR YOEL [IL])<br>11 novembre 1997 (1997-11-11)<br>colonne 2, lignes 36-58; exemples<br>-----              | 1-9                           |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052866

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP 0588238                                      | A2 | 23-03-1994             | CA 2106289 A1                           | 17-03-1994             |
|                                                 |    |                        | DE 69310298 D1                          | 05-06-1997             |
|                                                 |    |                        | DE 69310298 T2                          | 25-09-1997             |
|                                                 |    |                        | DK 0588238 T3                           | 02-06-1997             |
|                                                 |    |                        | EP 0588238 A2                           | 23-03-1994             |
|                                                 |    |                        | JP 2812863 B2                           | 22-10-1998             |
|                                                 |    |                        | JP H06181894 A                          | 05-07-1994             |
|                                                 |    |                        | JP H06181895 A                          | 05-07-1994             |
|                                                 |    |                        | JP H06181896 A                          | 05-07-1994             |
|                                                 |    |                        | JP H06181897 A                          | 05-07-1994             |
|                                                 |    |                        | KR 940007118 A                          | 26-04-1994             |
|                                                 |    |                        | TW 259806 B                             | 11-10-1995             |
|                                                 |    |                        | US 5421982 A                            | 06-06-1995             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2464077                                      | A1 | 06-03-1981             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 2018192906                                   | A1 | 12-07-2018             | CN 108026313 A                          | 11-05-2018             |
|                                                 |    |                        | EP 3320035 A1                           | 16-05-2018             |
|                                                 |    |                        | FR 3038610 A1                           | 13-01-2017             |
|                                                 |    |                        | US 2018192906 A1                        | 12-07-2018             |
|                                                 |    |                        | WO 2017005855 A1                        | 12-01-2017             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 2018256105                                   | A1 | 13-09-2018             | CN 105455804 A                          | 06-04-2016             |
|                                                 |    |                        | US 2018256105 A1                        | 13-09-2018             |
|                                                 |    |                        | WO 2017088573 A1                        | 01-06-2017             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 4692273                                      | A  | 08-09-1987             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 5686516                                      | A  | 11-11-1997             | CA 2152529 A1                           | 25-01-1996             |
|                                                 |    |                        | DE 19545364 A1                          | 12-06-1997             |
|                                                 |    |                        | FR 2742980 A1                           | 04-07-1997             |
|                                                 |    |                        | GB 2307411 A                            | 28-05-1997             |
|                                                 |    |                        | IL 110419 A                             | 15-04-1997             |
|                                                 |    |                        | JP H09154827 A                          | 17-06-1997             |
|                                                 |    |                        | US 5686516 A                            | 11-11-1997             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |