

(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 2014/001675 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C08J 5/18 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)  
B32B 27/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2013/051326

(22) Date de dépôt international :  
7 juin 2013 (07.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1256142 27 juin 2012 (27.06.2012) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : BRULE, Benoît; 44, Rue St Nicolas, F-27170 Beaumont-le-rogier (FR). LE, Guillaume; 23 rue Pierre et Marie Curie, F-14460 Colombelles (FR). BABIN, Perrine; 24 rue de Saint Nicolas, F-76000 Rouen (FR). CARTIER, Laurent B.; 522 Fletcher Road, Wayne, Pennsylvania 19087 (US). MALET, Frédéric; 1 rue de Brazza, Appt. 5013, F-76000 Rouen (FR).

(74) Mandataire : HERARD, Elise; ARKEMA FRANCE, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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))

(54) Title : USE OF AN ALLOY OF THERMOPLASTIC STARCH AND POF FOR THE PRODUCTION OF AN ULTRA-THIN, ADHESIVE WATERPROOF/BREATHABLE FILM

(54) Titre : UTILISATION D'UN ALLIAGE D'AMIDON THERMOPLASTIQUE ET DE POF POUR LA FABRICATION D'UN FILM ULTRA-FIN IMPER-RESPIRANT ADHESIF

(57) Abstract : The invention relates to the use of thermoplastic starch for the production of an ultra-thin, adhesive waterproof/breathable film, said thermoplastic starch taking the form of an alloy including at least one functionalised hydrophilic polyolefin obtained either by copolymerisation or grafting of a polyolefin backbone with an unsaturated monomer, said unsaturated monomer being grafted with PEGs and/or forming a metal salt. The film can be used in textile products in medicine, hygiene, luggage, clothing, household equipment, furnishings, carpets, motor vehicles and industry, in particular industrial filtration, agriculture and/or construction.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'amidon thermoplastique pour la fabrication d'un film ultra-fin imper respirant et adhésif, ledit amidon thermoplastique se présentant sous la forme d'un alliage avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée hydrophile obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé, ledit monomère insaturé étant greffé par des PEG et/ou formant un sel métallique. Ce film peut être utilisé dans un produit textile 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.

WO 2014/001675 A1

## UTILISATION D'UN ALLIAGE D'AMIDON THERMOPLASTIQUE ET DE POF POUR LA FABRICATION D'UN FILM ULTRA-FIN IMPER-RESPIRANT ADHESIF

### DOMAINE TECHNIQUE

5 Le domaine technique auquel se rapporte l'invention est celui des films imper respirants utilisés dans le domaine textile.

Un tel film imper respirant, est à la fois perméable à la vapeur d'eau et imperméable à l'eau.

### 10 ETAT DE LA TECHNIQUE

De nombreux domaines techniques requièrent des textiles aux propriétés imper-respirantes améliorées et prolongées. On peut citer notamment le domaine médical, l'équipement médical, les blouses chirurgicales, tapis, matelas, pansements, les vêtements de protection ; l'agriculture, les films agricoles ; l'emballage, le packaging ; l'équipement  
15 militaire, l'équipement maritime, notamment les couvertures marines ; le transport, l'aéronautique, l'automobile ; le sport ; les loisirs ; l'informatique, l'électronique, l'ameublement ; la décoration ; l'équipement pour bébé ou pour enfant ; l'équipement d'extérieur ; l'isolation des murs d'un bâtiment, les films sous-toiture.

Un film imper-respirant est un film souple qui a pour rôle d'une part d'empêcher  
20 que des éléments extérieurs tels que les poussières, les pollens, le sable, la pluie et la neige ne s'infiltrant à travers le textile et d'autre part d'éviter que l'humidité produite, par exemple par l'activité humaine, ne s'accumule dans le textile. Ce film permet l'évacuation de la vapeur d'eau hors du textile. L'utilisation d'un film imper respirant permet d'avoir un textile qui respire et qui est donc sain pour ceux qui l'utilisent.

25 La perméabilité à la vapeur d'eau est évaluée à l'aide du paramètre MVTR (Moisture Vapor Transmission Rate). En particulier, il est souhaitable qu'un film imper-respirant présente une valeur de MVTR mesurée par la norme ASTM E96, d'au moins 70 g/m<sup>2</sup> pendant 24 heures à 23°C pour un taux d'humidité relative de 50% et une épaisseur de film de 25 µm. Pour les applications précitées, il est en particulier souhaitable que la  
30 perméabilité minimum soit d'au moins 350 g/m<sup>2</sup> dans les mêmes conditions de mesure, lorsque le film utilisé adhère sur la surface d'un textile. Il est également souhaitable que l'adhérence du film sur le textile ne soit pas altérée au fur et à mesure de l'utilisation du textile, notamment lorsque la quantité de vapeur d'eau à évacuer est plus importante en cas d'augmentation importante de la température. Autrement dit, on cherche un produit textile  
35 imper respirant qui ne soit pas facilement dégradé par une exposition prolongée à l'humidité. D'autre part, l'augmentation des propriétés imper respirantes et l'adhérence du film sur le textile ne doivent pas se faire au détriment de la souplesse ni de la finesse (épaisseur) du textile. On recherche donc un produit textile (ci-après textile traité ou

produit stratifié) imper respirant présentant une forte perméabilité à la vapeur d'eau ainsi qu'une bonne durée de vie afin de garantir sa pérennité, tout en ayant l'aspect d'un textile « nu » sans traitement spécifique.

Les films connus sont fabriqués à partir de polymères synthétiques. Or, les polymères synthétiques sont fabriqués à partir de matières premières non-renouvelables. On cherche à limiter leur quantité dans la fabrication d'un film imper respirant. On recherche donc un film obtenu au moins partiellement à partir de matières premières naturelles (ou bio-ressourcées) et qui présente une perméabilité au moins aussi bonne que celle d'un film obtenu à partir de polymères synthétiques. En particulier, on cherche un film obtenu au moins partiellement à partir de matières premières naturelles, qui satisfasse aux exigences de perméabilité indiquées ci-dessus.

Enfin, les films de l'art antérieur sont obtenus par mise en forme d'un mélange comprenant différents polymères connus pour leurs propriétés imper respirantes. La mise en forme peut s'effectuer selon tout procédé d'extrusion connu, tel que l'extrusion calandrage à plat, l'extrusion plaxage, l'extrusion soufflage. En général, malgré une forte puissance de chauffage, il n'est pas possible d'obtenir des films d'épaisseur inférieure à 25  $\mu\text{m}$ . On recherche donc un film imper respirant qui puisse être fabriqué facilement avec les dispositifs classiques de fabrication de films thermoplastiques et à une température de chauffage ou d'extrusion comprise dans la gamme de 100 à 300°C, de préférence comprise dans la gamme de 150°C à 250°C.

#### RESUME DE L'INVENTION

A cet effet, l'invention propose l'utilisation d'amidon thermoplastique pour la fabrication d'un film ultra-fin imper respirant et adhésif, notamment sur la surface d'au moins un matériau textile, ledit amidon thermoplastique se présentant sous la forme d'un alliage avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée hydrophile obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé, ledit monomère insaturé étant greffé par des PEG et/ou formant un sel métallique.

De préférence, le pourcentage d'amidon thermoplastique représente de 10% à 90% du poids de l'alliage, de préférence de 30 à 80%, de préférence encore de 40 à 70 %, de préférence encore de 50 à 70 % du poids de l'alliage.

De préférence, la polyoléfine hydrophile comprend au moins 10%, de préférence au moins 20%, de préférence au moins 30%, en poids de polyéthylène glycol (PEG) et/ou de sel métallique, sur le poids de polyoléfine.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'alliage comprend en outre au moins un TPE hydrophile choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs PEG (PEBA), les copolymères à blocs polyesters et blocs PEG (COPE), les copolymères à blocs

polyuréthanes et blocs PEG (TPU) et leurs mélanges, ledit TPE hydrophile représentant de préférence une teneur de 1 à 99 %, de préférence de 20 à 80% du poids de l'alliage.

La présente invention a également pour objet un film ultra fin, imper respirant et adhésif, caractérisé en ce qu'il comprend un alliage d'amidon thermoplastique et de polyoléfine hydrophile, ladite polyoléfine comprenant au moins un motif polyéthylène et au moins un monomère insaturé sur lequel est greffée une teneur d'au moins 10%, de préférence au moins 20%, de préférence au moins 30%, de préférence au moins 40%, en poids de polyéthylène glycol (PEG) et/ou de sel métallique, sur le poids de la polyoléfine.

De préférence, le pourcentage d'amidon thermoplastique représente 10% à 90%, et le pourcentage de polyoléfine hydrophile représente de 90% à 10%, du poids de l'alliage.

Selon un mode de réalisation, ladite polyoléfine fonctionnalisée comporte un greffage par un monomère choisi dans le groupe comprenant les acides carboxyliques insaturés, les anhydrides carboxyliques insaturés, les monomères vinyliques, les monomères acryliques, ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation particulier, la polyoléfine fonctionnalisée 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.

Avantageusement, le film selon l'invention a une épaisseur 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 également pour objet un procédé de fabrication du film selon l'invention, comprenant les étapes de :

a) mise à disposition d'un mélange d'amidon, de plastifiant et d'eau ;

b) mise à disposition de la polyoléfine hydrophile telle que définie par l'une quelconque des revendications 1 ou 3

c) extrusion du mélange de l'étape a) puis ajout de la polyoléfine de l'étape b) au mélange en fin d'extrusion, notamment à une température supérieure à la température de fusion du ou des polymère(s) de l'étape a) et à la température de fusion de l'amidon) ;

d) étirement du mélange pour former un film.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape d'étirement du mélange est effectuée par extrusion soufflage.

Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape d'étirement du mélange est effectuée par extrusion à plat.

De préférence, l'étape c) est effectuée à une température comprise dans la gamme de 100°C à 300°C, de préférence de 150 à 250°C.

La présente invention a également pour objet un produit stratifié comprenant au moins un matériau textile et au moins un film imper respirant selon l'invention, ledit film adhésif

sur au moins une surface du matériau textile avec une force de pelage comprise dans la gamme de 0,5 à 50 N, de préférence de 0,5 à 10 N.

De préférence, 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.

5 De préférence, ledit au moins un matériau textile comprend des fibres synthétiques, notamment 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.

10 Ledit au moins un matériau textile constitue par exemple un feutre, un filtre, un film, 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.

15 La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un film 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.

20 Le film selon l'invention peut notamment être utilisé 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. Un tel film présente à la fois une bonne durabilité ainsi qu'une meilleure perméabilité à la vapeur d'eau. Le film conserve au cours du temps sa propriété de barrière contre les éléments extérieurs qui pourraient s'infiltrer dans le textile. L'amélioration de la perméabilité du film à la vapeur d'eau favorise la ventilation à travers le textile.

25

#### EXPOSE DETAILLE DES MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

30 La polyoléfine fonctionnalisée hydrophile utilisée dans l'alliage selon l'invention est obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé, comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, cette polyoléfine fonctionnalisée hydrophile étant greffée par des motifs polyéthers, généralement à extrémité amine, en particulier des motifs polyoxyéthylène glycols (PEG) et/ou ledit monomère insaturé formant un sel métallique de sorte que la polyoléfine est un  
35 ionomère.

Par tronc en polyoléfine, on entend au sens de l'invention une polyoléfine homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. Des exemples d'alpha-oléfines

ayant 3 à 30 atomes de carbone comme comonomères éventuels comprennent 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  
5 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

A titre d'exemples de polyoléfine, on peut citer :

- les homo polymères et copolymères de l'éthylène, en particulier à titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer : le polyéthylène basse densité (LDPE), le  
10 polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), le polyéthylène très basse densité (VLDPE), le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur mono-site constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux  
15 molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres  
20 métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les homopolymères ou copolymères du propylène.

- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

25 - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates  
30 d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

35 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les époxydes insaturés.

Des exemples d'époxydes insaturés sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et

- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs anhydrides.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé sont notamment l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophthalique.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle, la proportion de comonomère pouvant atteindre 40 % en poids.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)

- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)

- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM

- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60 % en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40 %

-les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions de (méth)acrylate étant comme les copolymères ci-dessus, la quantité d'anhydride maléique étant jusqu'à 10 % et de préférence 0,2 à 6 % en poids.

- les copolymères éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions étant les mêmes que dans le copolymère précédent.

A titre d'exemple on peut citer les copolymères de l'éthylène tels que les copolymères obtenus par voie radicalaire sous haute pression de l'éthylène avec de l'acétate de vinyle, des esters (meth)acryliques de l'acide (meth)acrylique et d'un alcool ayant de 1 à 24 atomes de carbone et avantageusement de 1 à 9, les terpolymères radicalaires utilisant en plus un troisième monomère choisi par les monomères insaturés copolymérisables avec l'éthylène tels que l'acide acrylique, l'anhydride maléique, le

méthacrylate de glycidyle. Ces copolymères souples peuvent aussi être des copolymères de l'éthylène avec des alpha-oléfinés de 3 à 8 atomes de carbone tels que les EPR, les copolymères de très basse densité de l'éthylène avec du butène de l'hexène ou de l'octène de densité comprise entre 0.860 et 0.910 g/cm<sup>3</sup> obtenues par catalyse  
5 métallocène ou Ziegler – Natta. Par polyoléfinés souples, nous entendons également les mélanges de 2 ou plusieurs polyoléfinés souples.

L'invention est particulièrement utile pour les copolymères de l'éthylène et des (méth)acrylates d'alkyle. L'alkyle peut avoir jusqu'à 24 atomes de carbone. De préférence les (méth)acrylates sont choisis parmi ceux cités plus haut. Ces copolymères  
10 comprennent avantageusement jusqu'à 40 % en poids de (méth)acrylate et de préférence 3 à 35 %. Leur MFI est avantageusement compris entre 0,1 et 50 (à 190°C - 2,16 kg).

S'agissant du monomère insaturé X, il peut être par exemple un anhydride d'acide carboxylique insaturé. L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique,  
15 cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique, . On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (méth)acrylique.

Le monomère peut être aussi un époxyde insaturé du type ester ou éther de glycidyle aliphatique, tel que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle.  
20

Avantageusement les troncs en polyoléfine sur lesquels sont attachés les restes de X sont des polyéthylènes greffés par X ou des copolymères de l'éthylène et de X qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.  
25

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 5 et 100 (190°C - 2,16 kg).  
30 Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 60 et 100°C.

S'agissant des motifs polyéthers à extrémité amine, ou polyétheramines, il s'agit de préférence de monoamines, mais aussi de polyamines, ayant une masse moléculaire comprise entre environ 100 et 12 000 g/mol ; les blocs polyéthers de ces  
35 polyétheramines, sont des produits d'addition d'éthers cycliques tels que l'oxyde d'éthylène (EO), l'oxyde de propylène (PO) ou leurs mélanges à des glycols choisis

notamment parmi le groupe constitué de l'éthylène glycol, le glycérol, le 1,2-propane diol, et le pentaérythritol. On utilise des blocs polyéthers de type polyéthylène glycol (PEG) selon l'invention, éventuellement associés à du polypropylène glycol (PPG), copolymères de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol, poly(1,2- butylène glycol) et poly(tétraméthylène glycol) (PTMG). Les polyétheramines utilisées, selon l'invention, peuvent être obtenues selon des procédés d'amination bien connus, tels que décrits notamment dans les brevets US 3.654.370, US 4.152.353, US 4.618.717 et US 5.457.147.

On utilise de préférence des motifs ou blocs polyéther du type copolymères de polyéthylène glycol mono-amine, sous forme de segments courts ( $M_n$  comprise entre 100 et 10 000 g/mole et de préférence entre 250 et 5000 g/mole) ; de tels composés polyéther mono-amines sont décrits en particulier dans les brevets WO 98/51742 et US 6.465.606.

Toutefois, d'autres polyéthers tels que le polypropylène glycol (PPG) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG) ou leurs copolymères ou leurs mélanges, peuvent aussi être utilisés. L'addition des motifs de polyéther monoaminé sur le tronc de polyoléfine contenant X s'effectue par réaction d'une fonction amine du polyéther avec X. Avantageusement lorsque X porte une fonction anhydride ou acide, on crée ainsi des jonctions imides ou amides.

Avantageusement il y a en moyenne entre 0.1 et 25 % en poids de X par chaîne attachés sur le tronc en polyoléfine. L'homme de métier peut déterminer facilement par analyse IRTF ces quantités.

On réalise l'addition du polyéther à extrémité amine sur le tronc de polyoléfine contenant X de préférence à l'état fondu. On peut ainsi, dans une extrudeuse, malaxer le polyéther et le tronc à une température généralement comprise entre 150 et 300°C.

Les rapports en poids des quantités de polyéther à extrémité amine et de polyoléfine fonctionnalisée introduites en mélange, sont compris entre 1/99 et 80/20, et de préférence entre 20/80 et 50/50.

La polyoléfine peut être mélangée à la polyoléfine fonctionnalisée greffée par des motifs polyéthers de l'invention, on peut utiliser tout type de polyoléfine tel que décrit ci-dessus pour le tronc en polyoléfine ; en particulier des copolymères d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle sont particulièrement appropriés.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées par mélange à l'état fondu dans des extrudeuses (mono ou bi vis), des co-malaxeurs BUSS, des mélangeurs internes et en général les dispositifs habituels de mélange des thermoplastiques et de préférence les extrudeuses bivi co-rotatives.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées en une étape dans une extrudeuse. Dans les premières zones on introduit la polyoléfine fonctionnalisée (par exemple un copolymère éthylène-(méth)acrylate d'alkyle-anhydride maleique), puis le polyéther à extrémité amine.

5 Le temps de séjour moyen de la matière fondue dans l'extrudeuse peut être compris entre 5 secondes et 10 minutes, et de préférence entre 10 et 60 secondes. Le rendement de cette addition est évalué par extraction sélective des polyéthers libres c'est-à-dire ceux qui n'ont pas réagi pour former le copolymère greffé à blocs polyéthers final.

10 Avantageusement la proportion de blocs polyéthers greffés est d'environ 50 % de la quantité introduite.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi divers additifs, en particulier des agents glissants tels que de la silice, de l'N,N'-éthylène-bis amide, du stéarate de calcium ou du stéarate de magnésium. Ils peuvent aussi comprendre des  
15 antioxydants, des anti- U.V., des charges minérales, des pigments de coloration.

Selon un autre mode de réalisation, la polyoléfine fonctionnalisée hydrophile utilisée dans l'alliage selon l'invention est choisie parmi les polyoléfines hydrophiles ionomères (ci-après "ionomères"). Par ionomères, on entend au sens de l'invention des  
20 copolymères ioniques d'une oléfine comme l'éthylène avec un sel métallique d'un acide carboxylique insaturé, tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, ou l'acide maléique, et optionnellement d'autres co-monomères. Au moins un cation de métal alcalin, de métal de transition, ou de métal alcalino-terreux, tel que le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, ou le zinc, ou une combinaison de ces cations, est utilisé(e) pour neutraliser une partie des groupes acides dans le copolymère,  
25 résultant en une résine thermoplastique présentant des propriétés améliorées.

Par exemple, "éthylène / acide (méth)acrylique (abrégé E / (M) AA)" désigne un copolymère d'éthylène (en abrégé E) et d'acide acrylique (AA) et /ou de l'éthylène / et de l'acide méthacrylique (MAA), qui peut ensuite être au moins partiellement neutralisé par un ou plusieurs métaux alcalins, de métaux de transition, ou cations de métaux  
30 alcalino-terreux pour former un ionomère. On peut citer notamment les ionomères au moins partiellement neutralisés par des cations de potassium.

Des terpolymères peuvent également être fabriqués à partir d'une oléfine comme l'éthylène, un acide carboxylique insaturé et d'autres comonomères tels que les (méth)acrylates d'alkyl (fournissant des résines plus souples) qui peuvent être  
35 neutralisés pour former des ionomères (souples).

Selon un mode de réalisation avantageux, la polyoléfine ionomère utilisée dans l'alliage selon l'invention comprend :

(i) au moins un E / X / Y où E est un copolymère d'éthylène, X est un acide carboxylique en C3 à C8 alpha bêta insaturé, et Y est un comonomère choisi parmi un acrylate d'alkyle et méthacrylate d'alkyle dans lequel les groupes alkyle ont de un à huit atomes de carbone, dans lequel X représente environ 2-30 % en poids du copolymère E / X / Y et Y représente environ 0 à 40 % en poids du copolymère E / X / Y, et

(ii) un ou plusieurs acides organiques ou leurs sels, où les fonctionnalités acide carboxylique sont au moins partiellement neutralisées par du potassium.

Des ionomères particulièrement préférés dans la présente invention comprennent des dipolymères E / (M) AA ayant de 2 à 30 % en poids de (M) AA de poids moléculaire moyen compris dans la gamme de 80.000 à 500.000, au moins partiellement neutralisé par du potassium.

La neutralisation peut être effectuée en fabriquant d'abord le copolymère d'E / (M) AA puis en traitant le copolymère avec une(des) base inorganique(s) de métal alcalin, métal alcalino-terreux ou un(des) cation(s) de métal de transition.

Les polyoléfines ionomères selon l'invention sont au moins partiellement neutralisées par du potassium, mais d'autres cations (par exemple de sodium, de magnésium ou de zinc) peuvent également être présents dans les compositions de polyoléfines ionomères de l'invention.

Les méthodes de préparation des ionomères de copolymères sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les copolymères d'éthylène et d'acide carboxylique en C3 à C8 alpha, bêta insaturé sont mis à l'état fondu, puis au moins partiellement neutralisés.

Comme indiqué ci-dessus, les ionomères acide éthylène peuvent être mélangés en masse à l'état fondu avec d'autres ionomères ou polymères et / ou modifiés par l'incorporation d'acides organiques ou leurs sels. Les copolymères ci-dessus sont mélangés à l'état fondu avec des acides organiques ou leurs sels, en particulier aliphatiques, acide(s) organique(s) mono-fonctionnel(s) ayant de 6 à 36 atomes de carbone ou leurs sels. De préférence, les acides organiques au moins partiellement neutralisés, sont des acides aliphatiques, mono-fonctionnels ayant moins de 36 atomes de carbone ou des sels de ceux-ci. De préférence, plus de 80% de tous les composants acides dans le mélange sont neutralisés, de préférence plus de 90% sont neutralisés. Plus préférablement, 100% des composants acides dans la polyoléfine ionomère sont neutralisés par du potassium.

Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, les composants acides dans la composition de l'invention sont au moins partiellement neutralisés par du potassium. Les acides organiques ou les sels de ces acides utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les acides gras stéarique, oléique, acides  
5 érucique et béhénique. L'acide stéarique et l'acide oléique sont préférés.

De préférence, les acides organiques ou leurs sels sont ajoutés en une quantité d'au moins 5 % (en poids) de la quantité totale de copolymère et d'acide organique. Plus préférentiellement, les acides organiques ou leurs sels sont ajoutés en une quantité d'au moins 15 %, encore plus préférentiellement au moins 30%. De préférence, l' (les)  
10 acide(s) organique(s) sont ajoutés en une quantité allant jusqu'à 50% (en poids) sur la quantité totale de copolymère et d'acide organique. On préfère des compositions de polyoléfines dans lesquelles les acides organiques ou leurs sels sont ajoutés en une quantité allant jusqu'à 45%.

Les ionomères peuvent éventuellement contenir un troisième monomère qui perturbe la cristallinité du polymère. Ces copolymères d'acide, où l'alpha-oléfine est l'éthylène, sont notés E / X / Y, dans lequel E est l'éthylène, X est l'alpha, bêta acide carboxylique insaturé, en particulier l'acide acrylique ou méthacrylique, et Y est le co-monomère. Les co-monomères préférés dans ce cas sont en C1 à C8, tels qu' un acrylate d'alkyle ou les esters de méthacrylate. X représente typiquement jusqu'à 35 % en poids  
15 du copolymère et Y typiquement jusqu'à 50% en poids du copolymère.

Les copolymères à base d'éthylène et d'acide, sont notamment les terpolymères : éthylène / acid (méth)acrylique/ (méth)acrylate de n-butyl, éthylène / acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'iso-butyl, éthylène / acide (méth)acrylique / (méth)acrylate de méthyl, éthylène / acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'éthyle et en  
25 particulier les copolymères éthylène / acide (méth)acrylique / (méth)acrylate de butyle.

Les ionomères de l'invention cette invention peuvent être produits par : (a) mélange en milieu fondu (1) d'éthylène et d'acide alpha, bêta insaturé en C 3 à C 8, (b) ajout d'une quantité suffisante de source de cations (de préférence au moins partiellement constituée de cations potassium) en présence d'eau pour obtenir le niveau  
30 désiré de neutralisation de tous les groupements acides.

Le mélange de ionomère(s) et d'acide(s) organique(s) du mode de réalisation particulier de l'invention peut être réalisé par mélange en fusion de l'acide organique (ou sel de celui-ci) avec un ionomère à l'état fondu fabriqué séparément, puis éventuellement en neutralisant le mélange avec des cations identiques ou différents pour  
35 atteindre les niveaux souhaités de neutralisation du mélange obtenu de ionomère et d'acide organique. De préférence les terpolymères non neutralisés et les acides

organiques sont mélangés en masse fondue, puis neutralisés in situ. Dans ce cas, le niveau souhaité de neutralisation peut être atteint en une seule étape.

Par exemple, des copolymères d'éthylène contenant de l'acide (méth) acrylique peuvent être mélangés fondus avec soit le stéarate de potassium (ou des sels de potassium d'autres acides organiques); ou en variante, avec de l'acide stéarique (ou d'autres acides organiques), puis neutralisés in situ avec une source de cations potassium pour convertir les copolymères modifiés dans l'acide organique en ionomères acides modifiés par le potassium selon différents degrés de neutralisation, y compris 100%.

Les acides organiques utilisés dans la présente invention incluent les acides aliphatiques, mono-fonctionnels (saturés, insaturés, ou multi-insaturés), en particulier ceux ayant de 6 à 36 atomes de carbone. Des acides organiques préférés dans la présente invention comprennent l'acide caproïque, acide caprylique, acide caprique, acide laurique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide érucique, l'acide oléique, et de l'acide linoléique. A noter également l'utilisation d'isomères ramifiés de stéarique et / ou des acides oléiques, comme le 2-méthyl acide stéarique et ses sels et 2-méthyl acide oléique et les sels de celui-ci dans la présente invention. Les acides hydroxylés tels que l'acide 12-hydroxy stéarique sont préférés. De préférence, les sels de potassium de ces acides sont utilisés.

Des exemples d'acide carboxylique insaturé préférés pour les polyoléfines hydrophiles ionomères sont notamment : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique, le maléate de monométhyle, le maléate de monoéthyle, etc particulièrement préférés sont l'acide acrylique et / ou d'acide méthacrylique. Des exemples de monomères polaires qui peuvent servir en tant que composants de copolymérisation comprennent des esters vinyliques comme l'acétate de vinyle et propionate de vinyle; esters d'acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate d'isopropyle, n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de n-hexyle, l'acrylate d'isooctyle acrylate, méthacrylate de méthyle, le maléate de diméthyle et le maléate de diéthyle, le monoxyde de carbone; etc en particulier esters d'acides carboxyliques insaturés sont des composants de copolymérisation appropriés.

On peut également citer les copolymères éthylène-acide carboxylique insaturé ionomères de zinc, et en particulier ceux ayant une teneur en acide carboxylique insaturé d'1 à 25 % en poids, en particulier de 5 à 20 % en poids . La teneur du monomère polaire pouvant être copolymérisée est, par exemple, 40 % en poids ou moins, de préférence 30 % ou moins. L'ionomère de zinc a de préférence un degré de neutralisation d'environ 10 à 90 %, en particulier d'environ 15 à 80 %.

Le copolymère peut être en outre mélangé avec un ou plusieurs copolymères ionomères classiques (par exemple, di-, ter-etc) et/ou le copolymère peut être mélangé avec une ou plusieurs résines thermoplastiques classiques, de préférence hydrophiles. En effet, les ionomères de la présente invention peuvent être mélangés avec des résines thermoplastiques non-ioniques pour adapter les propriétés du produit. Les résines thermoplastiques non ioniques incluent notamment les élastomères thermoplastiques, tels que le polyuréthane, le poly-éther-ester, le poly-amide-éther, polyéther-urée, PEBA (une famille de copolymères à blocs sur la base de polyéther-bloc-amide, commercialement fourni par Arkema); styrène-butadiène-styrène, les copolymères bloc (SBS); styrène (éthylène-butylène copolymères séquencés)-styrène, etc, les polyamides (oligomère et polymère) les polyesters, les alcools de polyvinyle; polyoléfines comprenant en PE, PP, E / P copolymères, etc; copolymères d'éthylène avec des comonomères différents, tels que l'acétate de vinyle, (méth) acrylates, l'acide (méth) acrylique, époxy-fonctionnalisé monomère, CO, l'alcool vinylique, etc, les polymères fonctionnalisés avec greffage d'anhydride maléique, etc époxydation, élastomères, tel que l'EPDM, catalysé par un métallocène et un copolymère PE, etc.

Avantageusement, l'alliage utilisé dans l'invention comprend en outre au moins un TPE hydrophile choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs PEG (PEBA), les copolymères à blocs polyesters et blocs PEG (COPE), les copolymères à blocs polyuréthanes et blocs PEG (TPU) et leurs mélanges, ledit TPE hydrophile représentant de préférence une teneur de 1 à 99 %, de préférence de 20 à 80% du poids de l'alliage.

Par polymère thermoplastique élastomère (TPE), on entend un copolymère à blocs comprenant, en alternance, des blocs ou segments dits durs ou rigides (au comportement plutôt thermoplastique) et des blocs ou segments dits souples ou flexibles (au comportement plutôt élastomère). A titre d'exemple de copolymère à blocs durs et à blocs souples, on peut citer respectivement (a) les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers (ci-après COPE ou copolyétheresters), (b) les copolymères à blocs polyuréthanes et blocs polyéthers ou polyesters (appelés aussi TPU abréviation de polyuréthanes thermoplastiques) et (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther (appelés aussi PEBA selon l'IUPAC).

(a) S'agissant des COPE ou copolyétheresters, ce sont des copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers. Ils sont constitués de blocs polyéthers souples issus de polyétherdiols et de blocs polyesters rigides qui résultent de la réaction d'au moins un diacide carboxylique avec au moins un motif diol court allongeur de chaîne. Les blocs polyesters et les blocs polyéthers sont reliés par des liaisons esters résultant de la réaction des fonctions acides de l'acide dicarboxylique avec les fonctions OH du polyétherdiol. L'enchaînement des polyéthers et des diacides forme les blocs souples alors que

l'enchaînement du glycol ou du butane diol avec les diacides forme les blocs rigides du copolyétherester. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du neopentylglycol, du cyclohexanediméthanol et des glycols aliphatiques de formule  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10.

5 Avantageusement, les diacides sont des acides dicarboxyliques aromatiques ayant de 8 à 14 atomes de carbone. Jusqu'à 50 % en mole de l'acide aromatique dicarboxylique peut être remplacé par au moins un autre acide aromatique dicarboxylique ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et/ou jusqu'à 20 % en mole peut être remplacé par un acide aliphatique dicarboxylique ayant de 2 à 14 atomes de carbone.

10 A titre d'exemple d'acides aromatiques dicarboxyliques, on peut citer l'acide téréphtalique, isophtalique, bibenzoïque, naphtalène dicarboxylique, l'acide 4,4'-diphénylenedicarboxylique, l'acide bis(p-carboxyphényl) méthane, l'éthylène bis p-benzoïque acide, l'acide 1-4 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide éthylène bis (p-oxybenzoïque), l'acide 1,3-triméthylène bis (p-oxybenzoïque).

15 A titre d'exemple de glycols, on peut citer l'éthylène glycol, le 1,3-triméthylène glycol, le 1,4-tétraméthylèneglycol, le 1,6-hexaméthylène glycol, le 1,3 propylène glycol, le 1,8 octaméthylèneglycol, le 1,10-décaméthylène glycol et le 1,4-cyclohexylène diméthanol. Les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéther sont, par exemple, des copolymères ayant des motifs polyéthers dérivés de polyétherdiols tels que le polyéthylène glycol  
20 (PEG), le polypropylène glycol (PPG), le polytriméthylène glycol (PO3G) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG), des motifs diacide carboxylique tels que l'acide téréphtalique et des motifs glycol (éthane diol) ou butane diol, 1-4. De tels copolyétheresters sont décrits dans les brevets EP 402 883 et EP 405 227. Ces polyétheresters sont des élastomères thermoplastiques. Ils peuvent contenir des plastifiants.

25

(b) S'agissant des TPU, on peut citer les polyétheruréthanes qui résultent de la condensation de blocs polyéthers souples qui sont des polyétherdiols et de blocs rigides polyuréthanes issus de la réaction d'au moins un diisocyanate pouvant être choisi parmi les diisocyanate aromatiques (ex : MDI, TDI) et les diisocyanates aliphatiques (ex : HDI ou  
30 hexaméthylènediisocyanate) avec au moins un diol court. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi parmi les glycols cités plus haut dans la description des copolyétheresters. Les blocs polyuréthanes et les blocs polyéthers sont reliés par des liaisons résultant de la réaction des fonctions isocyanates avec les fonctions OH du polyétherdiol.

On peut encore citer les polyesteruréthanes qui résultent de la condensation de blocs  
35 polyesters souples qui sont des polyesterdiols et de blocs rigides polyuréthanes issus de la réaction d'au moins un diisocyanate avec au moins un diol court. Les polyesterdiols résultent de la condensation de diacides carboxyliques avantageusement choisis parmi les diacides aliphatiques dicarboxyliques ayant de 2 à 14 atomes de carbone et de glycols qui

sont des diols courts allongeurs de chaîne choisis parmi les glycols cités plus haut dans la description des copolyétheresters. Ils peuvent contenir des plastifiants.

(c) S'agissant des « PEBA », ou copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide, ils résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 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 ;
- 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 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  $M_n$  des blocs polyamides est comprise entre 400 et 20000 g/mole et de préférence entre 500 et 10000 g/mole.

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).

5           Avantageusement, on a des blocs PA4.12, PA4.14, PA4.18, PA6.10, PA6.12, PA6.14, PA6.18, PA9.12, PA10.10, PA10.12, PA10.14 et PA10.18, le premier chiffre indiquant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et le second chiffre, le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique.

10           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'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples d'acide alpha omega amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, 15 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.

20           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
- 25           - 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),
- 30           - 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 ;

35           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  
5 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'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la  
10 triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre 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  
15 sont commercialisés sous la marque PRIPOL® par la société UNICHEMA, ou sous la 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-  
20 aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-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.

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

- 6.6/6 dans laquelle 6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensés avec l'acide adipique. 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame.

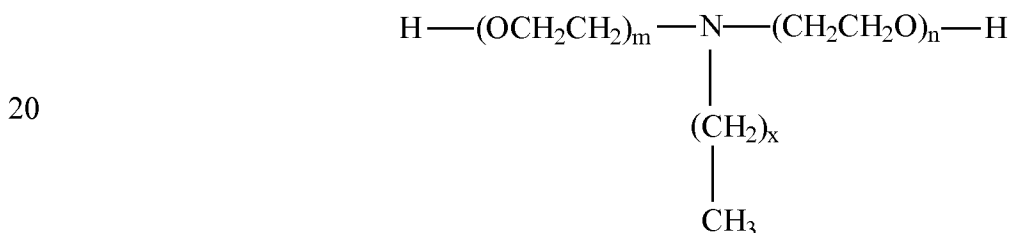
- 6.6/6.10/11/12 dans laquelle 6.6 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6.10 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique.

30 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

De préférence, le polymère comprend de 1 à 80 % en masse de blocs polyéther et de 20 à 99 % en masse de blocs polyamide, de préférence de 4 à 80 % en masse de blocs polyéther et 20 à 96 % en masse de blocs polyamide, de préférence encore de 30 à 60% en  
35 masse de blocs polyéther et de 40 à 70% en masse de blocs polyamide. La masse Mn des blocs polyéther est comprise entre 100 et 6 000 g/mole et de préférence entre 200 et 3 000 g/mole.

Les blocs polyéthers 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 US 6590065), et des blocs PTMG c'est-à-dire ceux constitués de motifs tétraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques. La perméabilité à la vapeur d'eau du copolymère PEBA augmente avec la quantité de blocs polyéther et varie en fonction de la nature de ces blocs. On préfère utiliser un bloc polyéther de polyéthylène glycol qui permet d'obtenir un PEBA présentant une bonne perméabilité.

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 tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement, on pourra 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 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 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 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 d'autres fournisseurs.

Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en PA 6, en PA 11, en PA 12, PA 6.12, en PA 6.6/6, en PA 10.10 et/ou en PA 6.14, 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 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 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  $0,6 \times 10^{-12}$ . 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 de PEBA à blocs PA 11 et blocs PE comprenant du PO3G, PTMG et/ou PPG issus de matières premières d'origine renouvelable.

Par amidon thermoplastique, ci-après nommé « TPS », on entend de l'amidon natif transformé en matériau processable par plastification en présence d'une faible quantité d'eau. L'amidon plastifié appelé « amidon thermoplastique » est obtenu notamment avec un plastifiant non volatil tel que le glycérol. Ce matériau a de nombreux avantages tels que son prix, son caractère biodégradable et son origine issue de ressources renouvelables abondantes. Il peut être mis en œuvre par des outils conventionnels de la plasturgie.

L'amidon plastifié possède quelques limites importantes telles que sa forte sensibilité à l'eau, des propriétés mécaniques et des propriétés adhésives limitées par rapport à un thermoplastique classique et un vieillissement très long, après sa mise en œuvre, avant une stabilisation de ses propriétés (phénomènes de rétrogradation ou de densification). Son utilisation sous forme d'alliage selon l'invention permet de pallier ces inconvénients grâce à la formulation de l'amidon avec d'autres composés et l'utilisation du procédé selon l'invention. Selon un mode de réalisation préféré, le pourcentage d'amidon thermoplastique dans l'alliage utilisé représente de 10% à 90% du poids de l'alliage, de préférence de 30 à 80%, de préférence encore de 40 à 70 %, de préférence encore de 50 à 70 % du poids de l'alliage.

Tout type d'amidon peut être utilisé dans l'invention. Ce peut être de l'amidon de maïs, de pomme de terre, de blé, de tapioca, de pois. L'amidon peut être modifié par greffage de groupements chimiques. Il peut être employé dans les différentes formes suivantes :

- l'amidon natif (non modifié): les grains d'amidon sont le siège de l'organisation semi-cristalline des deux polymères constitutifs que sont l'amylose et l'amylopectine. Le degré de polymérisation et la proportion d'amylose varient selon l'origine botanique de l'amidon.

- l'amidon gélatinisé : lors d'un chauffage voisin de 80°C en milieu aqueux, l'amidon s'hydrate et gonfle. Une partie de l'amylose, puis de l'amylopectine passe en solution (empesage). La suspension devient alors visqueuse, l'amidon devient plus facilement hydrolysable.

- l'amidon gélifié – l'amidon rétrogradé : lorsque la température de la solution aqueuse diminue, le système se gélifie puis se réorganise en une structure semi-cristalline (rétrogradation). Ces molécules réorganisées sont formées d'amylose, d'amylopectine et de cristaux mixtes amylose-amylopectine.

- l'amidon destructuré, forme dans laquelle les polymères d'amylose et d'amylopectine sont dispersés.

En plus de l'utilisation d'amidon qui est une matière naturelle, l'utilisation de polymères polyoléfinés préparés au moins partiellement à partir de matières premières bio-ressourcées permet d'augmenter davantage la quantité de matières naturelles dans le film selon l'invention.

L'alliage selon l'invention peut être préparé par toute méthode, qui rend possible l'obtention d'un mélange intime ou homogène contenant l'amidon thermoplastique et ladite au moins une polyoléfine fonctionnelle (ci-après POF) hydrophile selon l'invention, et éventuellement un(des) additif(s) et/ou un(des) agent(s) compatibilisant(s), telle que le compoundage à l'état fondu, l'extrusion, le compactage, ou encore le malaxeur à rouleau.

Plus particulièrement, l'alliage selon l'invention est préparé par mélange à l'état fondu de tous les ingrédients (amidon, plastifiant, eau, POF, et éventuels compatibilisant(s) et additif(s)) dans un procédé dit « en direct ». On peut aussi préparer l'alliage selon un procédé en

deux étapes, la première consistant en un mélange concentré de l'amidon, plastifiant et eau, pour former une matrice TPS, puis diluer le TPS par mélange avec la matrice POF dans une seconde étape.

On utilise avantageusement les dispositifs habituels de mélange et de malaxage de l'industrie des thermoplastiques tels que les extrudeuses, les extrudeuses de type bi-vis, notamment les extrudeuses bi-vis co-rotatives engrenantes auto-nettoyantes, et les malaxeurs, par exemple les co-malaxeurs de marque BUSS ou les mélangeurs internes. Dans ce procédé, les ingrédients peuvent être soit mélangés à sec et introduits dans la trémie d'alimentation ou alors la POF hydrophile peut être introduite par gavage latéral dans le TPS ou dans un mélange amidon+plastifiant+eau préalablement fondu.

Il est recommandé que la préparation des alliages de l'invention (le compoundage) et leur mise en oeuvre soient faites dans les conditions les plus douces possibles en terme de température et de taux de cisaillement. Pour ce faire, on peut se reporter à la référence : O. Schacker, *Plastics Additives and Compounding*, April 2002, pages 28-33.

Les alliages selon l'invention présentent un excellent rapport performance/coût pour obtenir de nouveaux matériaux imper-respirants. Selon les ratios utilisés POF/TPS on obtient des performances différentes. Afin d'améliorer la compatibilité du mélange l'ajout de compatibilisants. Cette dernière est préférée dans la présente invention.

Contrairement aux multicouches fabriqués par coextrusion d'amidon plastifié et de polymères thermoplastiques, les alliages selon l'invention n'ont pas de problèmes d'instabilités interfaciales dus notamment aux différences de comportement chimique et rhéologique des matériaux mis en présence dans la filière. De plus, les alliages selon l'invention n'ont pas les problèmes de diminution des propriétés d'hydrophilie généralement rencontrés avec les biocomposites. En effet, l'introduction de fibres ligno-cellulosiques dans des biopolyesters ou dans une matrice d'amidon plastifié entraîne une diminution des propriétés d'hydrophilie liée à la présence des fibres plus hydrophobes.

La présente invention a également pour objet un film ultra fin, imper respirant et adhésif, caractérisé en ce qu'il comprend un alliage d'amidon thermoplastique et de POF hydrophile, ladite POF comprenant au moins 10%, de préférence au moins 20%, de préférence au moins 30%, de préférence au moins 40%, de préférence au moins 50%, en poids de polyéthylène glycol (PEG) et/ou de sel métallique sur le poids de la POF. Avantageusement, le pourcentage d'amidon thermoplastique représente 10% à 90%, et le pourcentage de POF hydrophile représente de 90% à 10%, du poids de l'alliage dans le film.

Selon un mode de réalisation, le film imper respirant de l'invention est préparé directement après la fabrication de l'alliage selon les étapes suivantes : préparer un mélange de la ou des POF(s) avec de l'amidon thermoplastique (ou de l'amidon de l'eau et un plastifiant), puis faire fondre le mélange par chauffage à une température supérieure à la

température de fusion du ou des polymère(s) et à la température de fusion de l'amidon, de façon à former un mélange homogène sous forme d'alliage. Puis, on étire l'alliage thermoplastique obtenu pour former un film. Le chauffage de la ou des POF peut être effectué séparément de l'étape de chauffage de l'amidon, la ou les POF fondue(s) et l'amidon étant ensuite mélangés.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, on réalise les étapes suivantes :

- a) mise à disposition d'un mélange d'amidon, de plastifiant et d'eau ;
- b) mise à disposition de POF hydrophile tel que défini ci-dessus ;
- 10 c) extrusion du mélange de l'étape a) puis ajout de la POF de l'étape b) au mélange en fin d'extrusion, généralement à une température supérieure à la température de fusion du ou des polymère(s) de l'étape a) et à la température de fusion de l'amidon ;
- d) étirement du mélange pour former un film.

De préférence, l'étape c) est effectuée à une température comprise dans la gamme de 15 100°C à 300°C, de préférence de 150 à 250°C.

Selon un mode de réalisation, l'étape d'étirement du mélange est effectuée par extrusion soufflage. Selon un mode de réalisation alternatif, l'étape d'étirement du mélange est effectuée par extrusion à plat.

Le procédé de l'invention permet de maintenir la POF à une température suffisamment élevée, supérieure au point de fusion de la POF hydrophile pour obtenir des films ultra-fins c'est-à-dire d'épaisseur inférieure ou égale à 25 µm, tout en limitant le risque de dégradation de l'amidon et du ou des POF(s). De préférence, la température de chauffage ou d'extrusion avant étirement du film est comprise dans la gamme de 100°C à 300°C, de préférence de 150 à 250°C.

25 Avantageusement, le film imper respirant selon l'invention a une épaisseur inférieure ou égale à 25 µm, de préférence comprise dans la gamme de 5 à 25 µm.

L'invention a également pour objet un produit stratifié (ci-après stratifié) comprenant au moins un matériau textile et au moins un film imper respirant selon l'invention, ledit film adhérent sur au moins une surface du matériau textile avec une force de pelage comprise 30 dans la gamme de 0,5 à 50 N.

Avantageusement, le film selon l'invention est notamment appliqué sur un matériau textile par tout procédé connu, de préférence sans utiliser de colle entre le film et le textile. On peut citer à titre d'exemple l'extrusion couchage d'un film de l'alliage sur le textile, ou bien le pressage à chaud (thermo-lamination) du film sur un textile ou entre deux textiles, à 35 une température suffisante pour que le film s'imprègne et emprisonne les fibres du textile. Selon un mode de réalisation alternatif ou combiné au(x) précédent(s), on peut également citer le collage à l'aide d'un joint de colle, de préférence un joint de colle aqueux, c'est-à-dire comprenant moins de 5% en poids de solvant sur la composition de joint de colle. Il

s'avère que les films utilisant un alliage selon l'invention présentent une meilleure adhérence sur textile, même sans colle, par rapport aux films imper respirants existants.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de mise en œuvre des alliages utilisés pour l'obtention de matériaux imper-respirants et des stratifiés selon l'invention, se caractérise en ce que les compositions sont appliquées sur une ligne d'extrusion-cast ou d'extrusion blown, à l'état fondu, à une température d'au moins 120°C pour former un film ayant une épaisseur minimale de 5 µm. Ce type de procédé permet aussi d'optimiser les conditions de transformation pour préparer des films les plus fins possible, avantageusement entre 5 et 50 µm d'épaisseur, de préférence d'épaisseur comprise dans la gamme de 5 à 25 µm, issus de mélanges en ligne des matériaux selon l'invention dilués en proportions variées et sans avoir de micro-perforations. En jouant avec les paramètres température et vitesse de tirage de la ligne, on peut contrôler l'épaisseur des films. Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé de mise en œuvre des compositions utilisées pour l'obtention de films et stratifiés imper-respirants selon l'invention, se caractérise en ce que les compositions sont appliquées à l'état fondu sur une ligne d'extrusion-couchage sur un textile, ou d'extrusion-lamination entre deux textiles, tel qu'un non-tissé en matériau fibreux et/ou tout autre matériau textile, y-compris le papier, pour former un complexe de grammage d'au moins 5 g/m<sup>2</sup>. Selon un procédé connu, le film selon l'invention est extrudé puis couché à l'état fondu sur le textile. De préférence, le film présente une épaisseur comprise entre 5 et 50 µm, et de préférence entre environ 5 et 10 µm. Avantageusement, dans le cadre d'une application par extrusion-couchage, on dépose de 10 à 50 g/m<sup>2</sup> de film thermoplastique sur le textile.

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

- Par « matériau textile » ou « textile », tout matériau réalisé à partir de fibres ou de filaments ainsi que tout matériau, y-compris le papier et le carton, 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 ;
- 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 tricots (rectiligne, circulaire, fullyfashioned) des tissus (traditionnel, Jacquard, multiple, double face, multi axial, 2D et demi, 3D), et bien d'autres. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, 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 synthétiques, notamment 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 textile comprend des fibres synthétiques obtenues à partir de matières premières bio-ressourcées, telles que des fibres de polyamide, notamment de polyamide 11. Avantageusement, ledit textile comprend en outre des fibres naturelles, telles que du coton, de la laine et/ou de la soie, des fibres artificielles fabriquées à partir de matières premières naturelles, des fibres minérales, telles que des fibres de carbone, de verre, de silice et/ou de magnésium.

De préférence, ledit matériau textile, quelle que soit sa forme, est fabriqué à partir d'au moins une des matières suivantes : du polypropylène, du polyéther, du polyester et/ou du coton.

Le textile est notamment choisi parmi des étoffes ou des surfaces textiles, telles que des surfaces tissées, tricotées, non-tissées ou tapis. Ces articles peuvent être par exemple des moquettes, des tapis, des revêtements d'ameublement, des revêtements de surface, les canapés, des rideaux, de la literie, des matelas et oreillers, des vêtements et des matériaux textiles médicaux.

Le textile selon l'invention constitue avantageusement un feutre, un filtre, un film, 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.

Ledit textile est avantageusement utilisé 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.

Un tel film présente à la fois une bonne durabilité ainsi qu'une meilleure perméabilité à la vapeur d'eau. Le film conserve au cours du temps sa propriété de barrière contre les éléments extérieurs qui pourraient s'infiltrer dans le textile. L'amélioration de la perméabilité du film à la vapeur d'eau favorise la ventilation à travers le textile.

## 30 EXEMPLES

Des films imper respirants ont été préparés à partir de mélanges comprenant diverses proportions d'une POF hydrophile, d'un copolyéther bloc amide PEBA, d'une autre polyoléfine fonctionnalisée et d'amidon thermoplastique. La POF utilisée dans les exemples ci-dessous est une POF greffée PEG (27% de PEG), ici terpolymère éthylène (79,9%) - butylacrylate (17%) – anhydride maléïque (3,1%) greffé PEG (Lotader BX3460) ou une POF ionomère de la gamme Surlyn® de Du Pont.

Le TPE utilisé dans les exemples ci-dessous appartient à la gamme des PEBA hydrophiles commercialisés par Arkema, et en particulier ceux dont le bloc polyéther dérive du polyéthylène glycol. Il s'agit ici du Pebax® MV3000.

L'autre polyoléfine fonctionnalisée éventuellement utilisée dans certains exemples est le Lotryl® 28MA07 qui est un copolymère d'éthylène avec de l'acrylate de n-méthyle à une teneur pondérale d'acrylate de 28%. L'amidon utilisé est de l'amidon modifié (TPS 3947) commercialisé par la Société Roquette.

L'imper-respirabilité (ou MVTR) des différents films de compositions A à M est mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW 38°C / 50 % Humidité Relative, rapportée à un film de 25 µm.

L'adhérence des substrats est directement liée aux valeurs de forces de pelage. Les essais de pelage sont faits de préférence dans un délai compris entre 2 heures et 48 heures après la fabrication d'un stratifié comprenant un film de 25 µm adhésif, après extrusion couchage, sur un textile non tissé de polypropylène. On a effectué sur les stratifiés de chacun des essais A à I un essai de pelage (selon la norme ISO11339), sur une bande de stratifiée de 15 mm de large, on initie la rupture entre le film et le textile par un objet tranchant, puis on tire simultanément sur le film imper respirant et le textile à une vitesse de 200 mm/minute.

Le Tableau 1 ci-dessous récapitule les compositions des différents mélanges

Les exemples A-G sont comparatifs. Les exemples H à M sont selon l'invention.

**Tableau 1**

	Essais	% en poids de polyoléfine greffée PEG (Lotader BX3460)	% en poids de POF ionomère	% en poids de polyoléfine fonctionnalisée (Lotryl 28MA07)	% en poids d'amidon thermoplastique	épaisseur du film (µm)	Imper-respirabilité MVTR (g/m2/jour) pour 25 µm
Exemples comparatifs	A	100	0	0	0	25	420
	B	80	0	20	0	25	320
	C	70	0	30	0	25	280
	D	30	0	70	0	25	120
	E	20	0	80	0	25	105
	F	0	0	100	0	25	80
	G	0	100	0	0	25	500
Exemples selon Invention	H	50	0	0	50	25	1200
	I	40	0	40	20	25	600
	J	10	0	80	10	25	200
	K	0	50	0	50	25	1400
	L	0	40	40	20	25	725
	M	0	10	80	10	25	180

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'amidon thermoplastique pour la fabrication d'un film ultra-fin imper  
5 respirant et adhésif,  
ledit amidon thermoplastique se présentant sous la forme d'un alliage avec au moins une  
polyoléfine fonctionnalisée hydrophile obtenue soit par copolymérisation, soit par  
greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé, ledit monomère insaturé  
étant greffé par des PEG et/ou formant un sel métallique.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans lequel le pourcentage d'amidon  
thermoplastique représente de 10% à 90% du poids de l'alliage, de préférence de 30 à  
80%, de préférence encore de 40 à 70 %, de préférence encore de 50 à 70 % du poids de  
l'alliage.
- 15 3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la polyoléfine  
hydrophile comprend au moins 10%, de préférence au moins 20%, de préférence au moins  
30%, en poids de polyéthylène glycol (PEG) et/ou de sel métallique, sur le poids de  
polyoléfine.
- 20 4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'alliage  
comprend en outre au moins un TPE hydrophile choisi parmi les copolymères à blocs  
polyamide et blocs PEG (PEBA), les copolymères à blocs polyesters et blocs PEG  
(COPE), les copolymères à blocs polyuréthanes et blocs PEG (TPU) et leurs mélanges,  
25 ledit TPE hydrophile représentant de préférence une teneur de 1 à 99 %, de préférence de  
20 à 80% du poids de l'alliage.
- 30 5. Film ultra fin, imper respirant et adhésif, caractérisé en ce qu'il comprend un  
alliage d'amidon thermoplastique et de polyoléfine hydrophile, ladite polyoléfine  
comprenant au moins un motif polyéthylène et au moins un monomère insaturé sur lequel  
est greffée une teneur d'au moins 10%, de préférence au moins 20%, de préférence au  
moins 30%, de préférence au moins 40%, en poids de polyéthylène glycol (PEG) et/ou de  
sel métallique, sur le poids de la polyoléfine.
- 35 6. Film selon la revendication 5, dans lequel :  
- le pourcentage d'amidon thermoplastique représente 10% à 90%,  
- le pourcentage de polyoléfine hydrophile représente de 90% à 10%,  
du poids de l'alliage.

7. Film selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, dans lequel ladite polyoléfine fonctionnalisée comporte un greffage par un monomère choisi dans le groupe comprenant les acides carboxyliques insaturés, les anhydrides carboxyliques insaturés, les monomères vinyliques, les monomères acryliques, ou un mélange de ceux-ci.
8. Film imper respirant selon la revendication 7, dans lequel la polyoléfine fonctionnalisée 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.
9. Film imper respirant selon l'une des revendications 5 à 8, dans lequel le film a une épaisseur inférieure ou égale à 25  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise dans la gamme de 5 à 25  $\mu\text{m}$ .
10. Procédé de fabrication du film selon l'une des revendications 5 à 9, comprenant les étapes de :
- a) mise à disposition d'un mélange d'amidon, de plastifiant et d'eau ;
  - b) mise à disposition de la polyoléfine hydrophile telle que définie par l'une quelconque des revendications 1 ou 3
  - c) extrusion du mélange de l'étape a) puis ajout de la polyoléfine de l'étape b) au mélange en fin d'extrusion,
  - d) étirement du mélange pour former un film.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'étape d'étirement du mélange est effectuée par extrusion soufflage.
12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'étape d'étirement du mélange est effectuée par extrusion à plat.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel l'étape c) est effectuée à une température comprise dans la gamme de 100°C à 300°C, de préférence de 150 à 250°C.
14. Produit stratifié comprenant au moins un matériau textile et au moins un film imper respirant selon l'une des revendications 5 à 9, ledit film adhérent sur au moins une surface du matériau textile avec une force de pelage comprise dans la gamme de 0,5 à 50 N, de préférence de 0,5 à 10 N.

15. Stratifié selon la revendication 14, dans lequel 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.

5 16. Stratifié selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ledit au moins un matériau textile comprend des fibres synthétiques, notamment 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.

10

17. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel ledit au moins un matériau textile constitue un feutre, un filtre, un film, 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.

15

18- Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 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.

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2013/051326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08J5/18 B32B27/12 B32B27/32  
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)  
C08J B32B

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	US 5 510 401 A (DEHENNAU CLAUDE [BE] ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23) column 2, lines 37-47 column 3, paragraphs 6-13,58-65; examples -----	1-18
A	FR 2 765 230 A1 (SOLVAY [BE]) 31 December 1998 (1998-12-31) examples -----	1-18
A	WO 2011/080623 A2 (KIMBERLY CLARK CO; WANG JAMES H; WANG YAN; HAO XUEEN GEORGE; ZHANG TON) 7 July 2011 (2011-07-07) page 2, lines 12-27 page 10, line 18 page 15, lines 10-25 page 23, lines 3-4 examples ----- -/--	1-18

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  5 September 2013	Date of mailing of the international search report  12/09/2013
---	--

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  Masson, Patrick
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2013/051326

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/009165 A1 (TRISTANO PTY LTD [AU]; CHANGPING CHEN [CN]; SCHEIRS JOHN [AU]; LEUFGEN) 27 January 2011 (2011-01-27) claims; examples -----	1-18
A	US 5 407 979 A (WU PAI-CHUAN [US] ET AL) 18 April 1995 (1995-04-18) column 1, lines 62-68; claims; examples -----	1-18
X	US 4 454 268 A (OTEY FELIX H [US] ET AL) 12 June 1984 (1984-06-12) column 1, lines 56-64 -----	1-3,5,6, 8-13,18
A	column 2, line 61 - column 3, line 11; examples 5-6 -----	4,7, 14-17
A	WO 2009/068928 A1 (NUOVA PANSAC S P A [IT]; LORI FABRIZIO [IT]; BARDUCCI FIORENZO [IT]) 4 June 2009 (2009-06-04) page 1; claims -----	14-17
A	US 5 908 690 A (SCHULTZE DIRK [DE] ET AL) 1 June 1999 (1999-06-01) column 4, lines 16-23,44-58 claims; examples -----	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5510401	A	23-04-1996	AT 154059 T	15-06-1997
			BE 1005694 A3	21-12-1993
			DE 69311148 D1	10-07-1997
			DE 69311148 T2	08-01-1998
			EP 0554939 A2	11-08-1993
			FI 930512 A	08-08-1993
			JP H07258488 A	09-10-1995
			NO 930413 A	09-08-1993
			US 5510401 A	23-04-1996
FR 2765230	A1	31-12-1998	BE 1011215 A3	01-06-1999
			DE 19825963 A1	17-12-1998
			FR 2765230 A1	31-12-1998
			GB 2326644 A	30-12-1998
			NL 1009396 A1	15-12-1998
			NL 1009396 C2	18-05-1999
WO 2011080623	A2	07-07-2011	AU 2010337977 A1	05-07-2012
			CN 102115576 A	06-07-2011
			CO 6551719 A2	31-10-2012
			EP 2519567 A2	07-11-2012
			KR 20120113220 A	12-10-2012
			US 2012315454 A1	13-12-2012
			WO 2011080623 A2	07-07-2011
WO 2011009165	A1	27-01-2011	AU 2010276083 A1	09-02-2012
			CA 2768708 A1	27-01-2011
			CN 102574374 A	11-07-2012
			EP 2456620 A1	30-05-2012
			JP 2012533453 A	27-12-2012
			KR 20120066005 A	21-06-2012
			SG 178083 A1	29-03-2012
			TW 201121783 A	01-07-2011
			US 2012315416 A1	13-12-2012
			WO 2011009165 A1	27-01-2011
US 5407979	A	18-04-1995	AT 161281 T	15-01-1998
			AU 652477 B2	25-08-1994
			BR 9206335 A	01-03-1995
			CA 2114638 A1	18-02-1993
			DE 69223629 D1	29-01-1998
			DE 69223629 T2	09-04-1998
			DK 0598048 T3	09-02-1998
			EP 0598048 A1	25-05-1994
			ES 2112327 T3	01-04-1998
			GR 3026292 T3	30-06-1998
			JP 2647262 B2	27-08-1997
			JP H07503029 A	30-03-1995
			US 5407979 A	18-04-1995
			WO 9303098 A1	18-02-1993
US 4454268	A	12-06-1984	DE 3480265 D1	30-11-1989
			EP 0132299 A2	30-01-1985
			JP H038817 B2	07-02-1991
			JP S60501645 A	03-10-1985
			US 4454268 A	12-06-1984
			WO 8500176 A1	17-01-1985

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009068928	A1	04-06-2009	NONE
-----			
US 5908690	A	01-06-1999	AT 223934 T 15-09-2002
		CA 2135958 A1	20-05-1995
		DE 4339475 A1	24-05-1995
		EP 0658581 A2	21-06-1995
		ES 2183825 T3	01-04-2003
		US 5908690 A	01-06-1999
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051326

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08J5/18      B32B27/12      B32B27/32 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) C08J B32B		
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
A	US 5 510 401 A (DEHENNAU CLAUDE [BE] ET AL) 23 avril 1996 (1996-04-23) colonne 2, ligne 37-47 colonne 3, alinéas 6-13,58-65; exemples -----	1-18
A	FR 2 765 230 A1 (SOLVAY [BE]) 31 décembre 1998 (1998-12-31) exemples -----	1-18
A	WO 2011/080623 A2 (KIMBERLY CLARK CO; WANG JAMES H; WANG YAN; HAO XUEEN GEORGE; ZHANG TON) 7 juillet 2011 (2011-07-07) page 2, ligne 12-27 page 10, ligne 18 page 15, ligne 10-25 page 23, ligne 3-4 exemples -----	1-18
	-/--	
<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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
5 septembre 2013	12/09/2013	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Patrick	

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	WO 2011/009165 A1 (TRISTANO PTY LTD [AU]; CHANGPING CHEN [CN]; SCHEIRS JOHN [AU]; LEUFGEN) 27 janvier 2011 (2011-01-27) revendications; exemples -----	1-18
A	US 5 407 979 A (WU PAI-CHUAN [US] ET AL) 18 avril 1995 (1995-04-18) colonne 1, ligne 62-68; revendications; exemples -----	1-18
X	US 4 454 268 A (OTEY FELIX H [US] ET AL) 12 juin 1984 (1984-06-12) colonne 1, ligne 56-64 -----	1-3,5,6, 8-13,18
A	colonne 2, ligne 61 - colonne 3, ligne 11; exemples 5-6 -----	4,7, 14-17
A	WO 2009/068928 A1 (NUOVA PANSAC S P A [IT]; LORI FABRIZIO [IT]; BARDUCCI FIORENZO [IT]) 4 juin 2009 (2009-06-04) page 1; revendications -----	14-17
A	US 5 908 690 A (SCHULTZE DIRK [DE] ET AL) 1 juin 1999 (1999-06-01) colonne 4, ligne 16-23,44-58 revendications; exemples -----	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051326

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5510401	A	23-04-1996	AT 154059 T	15-06-1997
			BE 1005694 A3	21-12-1993
			DE 69311148 D1	10-07-1997
			DE 69311148 T2	08-01-1998
			EP 0554939 A2	11-08-1993
			FI 930512 A	08-08-1993
			JP H07258488 A	09-10-1995
			NO 930413 A	09-08-1993
			US 5510401 A	23-04-1996
-----				
FR 2765230	A1	31-12-1998	BE 1011215 A3	01-06-1999
			DE 19825963 A1	17-12-1998
			FR 2765230 A1	31-12-1998
			GB 2326644 A	30-12-1998
			NL 1009396 A1	15-12-1998
			NL 1009396 C2	18-05-1999
-----				
WO 2011080623	A2	07-07-2011	AU 2010337977 A1	05-07-2012
			CN 102115576 A	06-07-2011
			CO 6551719 A2	31-10-2012
			EP 2519567 A2	07-11-2012
			KR 20120113220 A	12-10-2012
			US 2012315454 A1	13-12-2012
			WO 2011080623 A2	07-07-2011
-----				
WO 2011009165	A1	27-01-2011	AU 2010276083 A1	09-02-2012
			CA 2768708 A1	27-01-2011
			CN 102574374 A	11-07-2012
			EP 2456620 A1	30-05-2012
			JP 2012533453 A	27-12-2012
			KR 20120066005 A	21-06-2012
			SG 178083 A1	29-03-2012
			TW 201121783 A	01-07-2011
			US 2012315416 A1	13-12-2012
			WO 2011009165 A1	27-01-2011
-----				
US 5407979	A	18-04-1995	AT 161281 T	15-01-1998
			AU 652477 B2	25-08-1994
			BR 9206335 A	01-03-1995
			CA 2114638 A1	18-02-1993
			DE 69223629 D1	29-01-1998
			DE 69223629 T2	09-04-1998
			DK 0598048 T3	09-02-1998
			EP 0598048 A1	25-05-1994
			ES 2112327 T3	01-04-1998
			GR 3026292 T3	30-06-1998
			JP 2647262 B2	27-08-1997
			JP H07503029 A	30-03-1995
			US 5407979 A	18-04-1995
			WO 9303098 A1	18-02-1993
-----				
US 4454268	A	12-06-1984	DE 3480265 D1	30-11-1989
			EP 0132299 A2	30-01-1985
			JP H038817 B2	07-02-1991
			JP S60501645 A	03-10-1985
			US 4454268 A	12-06-1984
			WO 8500176 A1	17-01-1985

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051326

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009068928	A1	04-06-2009	AUCUN	
-----				
US 5908690	A	01-06-1999	AT 223934 T	15-09-2002
			CA 2135958 A1	20-05-1995
			DE 4339475 A1	24-05-1995
			EP 0658581 A2	21-06-1995
			ES 2183825 T3	01-04-2003
			US 5908690 A	01-06-1999
-----				