



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/02/16
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/08/23
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/08/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/050814
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/093751
(30) Priorités/Priorities: 2006/02/16 (FR0601355);
2006/03/21 (US60/784,350)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 69/44* (2006.01),
C08G 69/40 (2006.01), *C08G 81/02* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA FRANCE, FR
(72) Inventeur/Inventor:
MALET, FREDERIC, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COPOLYMERES COMPORTANT DES BLOCS POLYAMIDE ET DES BLOCS POLYETHER, AYANT DES PROPRIETES OPTIQUES AMELIOREES
(54) Title: COPOLYMERS COMPRISING POLYAMIDE BLOCKS AND POLYETHER BLOCKS AND HAVING IMPROVED OPTICAL PROPERTIES

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet un copolymère comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA étant constitués par des blocs homopolyamide PA X.Y, obtenus par polycondensation : d'une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ; d'un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ; et ledit copolymère étant caractérisé par le fait qu'il a des propriétés optiques améliorées (transmission à 460nm, à 560nm et à 700nm) comparées aux valeurs obtenues pour un copolymère PA12/PTMG de même taille de bloc ou de même rigidité caractérisée par les paramètres de module de flexion (en Mpa) ou module de traction (en Mpa) ou dureté shore D mesurées dans les mêmes conditions.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
23 août 2007 (23.08.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/093751 A3(51) Classification internationale des brevets :
C08G 69/44 (2006.01) *C08G 81/02* (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01)GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/050814(22) Date de dépôt international :
16 février 2007 (16.02.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0601355 16 février 2006 (16.02.2006) FR
60/784,350 21 mars 2006 (21.03.2006) US(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **MALET,**
Frédéric [FR/FR]; 77, rue L. Lecanuet, F-76000 Rouen
(FR).(74) Mandataire : **MOUTTET, Marie-Paule;** Arkema
France, Département Propriété Industrielle, 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, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 11 octobre 2007En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: COPOLYMERS COMPRISING POLYAMIDE BLOCKS AND POLYETHER BLOCKS AND HAVING IMPROVED
OPTICAL PROPERTIES(54) Titre : COPOLYMERES COMPORTANT DES BLOCS POLYAMIDE ET DES BLOCS POLYETHER, AYANT DES PRO-
PRIETES OPTIQUES AMELIOREES

(57) Abstract: The invention relates to a copolymer comprising polyamide blocks PA alternated with polyether blocks PE, said PA blocks being formed by homopolyamide blocks PA X.Y obtained by polycondensation of: a linear aliphatic diamine having X carbon atoms, and a carboxylic diacid having Y carbon atoms. Said copolymer is characterised in that it has improved optical properties (transmission at 460nm, 560nm and 700nm) compared with the values obtained for a PA12/PTMG copolymer with the same block size or the same stiffness characterised by bending modulus (Mpa), tensile modulus (Mpa) or Shore hardness D parameters, all measured under the same conditions.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un copolymère comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA étant constitués par des blocs homopolyamide PA X.Y, obtenus par polycondensation : d'une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ; d'un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ; et ledit copolymère étant caractérisé par le fait qu'il a des propriétés optiques améliorées (transmission à 460nm, à 560nm et à 700nm) comparées aux valeurs obtenues pour un copolymère PA12/PTMG de même taille de bloc ou de même rigidité caractérisée par les paramètres de module de flexion (en Mpa) ou module de traction (en Mpa) ou dureté shore D mesurées dans les mêmes conditions.

WO 2007/093751 A3

COPOLYMERE COMPORTANT DES BLOCS POLYAMIDE ET DES BLOCS
POLYETHER, AYANT DES PROPRIETES OPTIQUES AMELIOREES

La présente invention porte sur de nouveaux copolymères comportant des blocs polyamide (abrégé bloc PA) et des blocs polyéther (abrégé bloc PE) ayant des propriétés optiques et/ou mécaniques améliorées. De tels copolymères à blocs sont également appelés polyéthers bloc amides (abréviation PEBA).

Les copolymères PEBA de l'invention appartiennent à la classe particulière des polyétheresteramides lorsqu'ils résultent de la copolycondensation de séquences polyamide à extrémités carboxyliques réactives avec des séquences polyéther à extrémités réactives, qui sont des polyétherpolyols (polyétherdiols), les liaisons entre les blocs polyamide et les blocs polyéther étant des liaisons ester ou encore à la classe des polyetheramides lorsque les séquences polyéther sont à extrémités amine.

Le document EP1500684 fait état de compositions élastomériques antistatiques comprenant un copolymère PEBA comprenant des blocs PE essentiellement en PEG et des blocs PAX.Y avec X une diamine aliphatique comme par exemple l'hexaméthylène diamine et des diamines en C9 à C25 et Y un diacide aliphatique en C9 à C25. Ces copolymères à propriétés antistatiques n'entrent pas dans le champ de notre invention et sont, bien entendu, exclus en tant que tels.

Le document EP1262527 concerne une composition de polymères antistatiques comprenant un PEBA de type PAX.Y avec comme diamine aliphatique X : l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine et comme diacide aliphatique Y : les acides butanoïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés et les polyoxyalkylènes alpha, oméga diacides. Les blocs PE en PEG, conférant les propriétés antistatiques au copolymère et à la composition, peuvent être utilisés avec des blocs PPG voir avec des blocs PTMG. Ces copolymères n'entrent pas

dans le champ de notre invention et sont, bien entendu, exclus en tant que tels.

Le document WO03/050159 divulgue des PEBA avec comme segment dur un bloc PAX.Y avec X une diamine aliphatique linéaire contenant de 4-14 atomes de carbone et Y un diacide aliphatique linéaire contenant de 4 à 14 atomes de carbone et avec du PO3G en tant que segment mou, ce dernier pouvant comprendre jusqu'à 60% en poids d'un autre polyéther tel que le PEG, le PPG et le PTMG. Ces copolymères n'entrent pas dans le champ de notre invention et sont, bien entendu, exclus en tant que tels.

Le document WO04/037898 a pour objet un copolymère à blocs PA et blocs PE dont les blocs PA sont des copolyamides pouvant être du type PAX1.Y1/X2.Y2 ou PAX1.Y1/Z, X1 et X2 étant des diamines, Y1 et Y2 étant des diacides et Z étant un lactame ou un aminoacide. Ces copolymères n'entrent pas dans le champ de notre invention et sont, bien entendu, exclus en tant que tels.

La Société déposante a découvert de façon surprenante une nouvelle classe de PEBA présentant des propriétés optiques améliorées en particulier une diminution de l'opacité des PEBA et/ou des propriétés mécaniques améliorées, en particulier une très bonne résistance à la fatigue dynamique.

La présente invention a donc pour objet, dans le cadre des propriétés optiques améliorées, un copolymère PAX.Y/PE comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA étant constitués par des blocs homopolyamide PA X.Y, obtenus par polycondensation :

- d'une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
 - d'un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ;
- ledit copolymère étant caractérisé par le fait que :
- lesdits blocs PA sont à extrémités carboxyliques ;
 - X est au moins égal à 4, de préférence au moins égal à 6 ;

- Y est au moins égal à 10, de préférence au moins égale à 12 ;
- lesdits blocs PE :
 - (i) de préférence, sont soit des blocs PE à extrémités hydroxyliques, autrement appelés des blocs PE diols de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE diols sont des liaisons ester ;
 - (ii) de préférence, sont soit des blocs PE à extrémités NH_2 dans le cas où Y a un nombre d'atomes de carbone supérieur à 14, de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE à extrémités NH_2 sont des liaisons amide ;
 - (iii) comprenant 0 à 39% en poids de PO3G et/ou de PEG et 100 à 61% en poids de polyéther, différent du PO3G ou du PEG, (% en poids exprimé par rapport au poids total du copolymère) ;

caractérisé en ce que le copolymère PAX.Y/PE a des propriétés optiques de transmission à 460nm, à 560nm et à 700nm améliorées par rapport à un copolymère PA12/PTMG (iv) de même taille de bloc PA et de même taille de bloc PE respectivement et/ou (v) de même rigidité définie soit par un module de flexion (en Mpa), soit par un module de traction (en Mpa), soit par une dureté shore D.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est caractérisé en ce que les 100 à 61% de polyéther en (iii) sont choisis parmi le PTMG, le PPG, leurs mélanges et leurs copolymères.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est caractérisé en ce que $X + Y > \text{ou} = 22$, de préférence $> \text{ou} = 24$ et avantageusement égale à 22, 24, 26, 28 ou 30.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est caractérisé en ce que le bloc PA est choisi parmi un bloc PA10.12, PA6.18, PA10.14, PA12.12, PA12.14, PA10.18 et PA12.18.

La présente invention a donc pour objet, dans le cadre des propriétés mécaniques améliorées, un copolymère PAX.Y/PE comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA étant constitués par des blocs homopolyamide PA X.Y, obtenus par polycondensation

- d'une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
 - d'un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ;
- et

ledit copolymère étant caractérisé par le fait que :

- lesdits blocs PA sont à extrémités carboxyliques ;
- X est au moins égal à 4, de préférence au moins égale à 6 ;
- Y est au moins égal à 10, de préférence au moins égale à 12 ;
- lesdits blocs PE :

(iv) de préférence, sont soit des blocs PE à extrémités hydroxyliques, autrement appelés des blocs PE diols de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE diols sont des liaisons ester ;

(v) de préférence, sont soit des blocs PE à extrémités NH₂ dans le cas où Y a un nombre d'atomes de carbone supérieur à 14, de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE à extrémités NH₂ sont des liaisons amide ;

(vi) comprenant 0 à 39% en poids de PO3G et/ou de PEG et 100 à 61% en poids de polyéther, différent du PO3G ou du PEG, (% en poids exprimé par rapport au poids total du copolymère) ;

caractérisé en ce que (iv) la cristallinité du bloc PAX.Y est > à la cristallinité d'un bloc PA12 de même taille et/ou (v) la séparation de phase PA/PE dudit copolymère PAX.Y/PE est > à celle d'un copolymère PA12/PTMG constitué de blocs en PA12 de même taille que

les blocs PA X.Y dudit copolymère PAX.Y/PE et de blocs en PTMG de même taille que les blocs PE du copolymère PAX.Y/PE.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère est caractérisé en ce que $X + Y < \text{ou} = 24$, de préférence égale à 24 ou à 22 ou à 20.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est caractérisé en ce que le bloc PA est choisi parmi un bloc PA10.14, PA12.12, PA6.18, PA10.12, PA6.14 et PA10.10.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est caractérisé, dans le cadre des propriétés mécaniques et/ou optiques améliorées:

- par le fait que le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone est choisi parmi les diacides aliphatiques linéaires ;

- par le fait que Y est compris entre 10 et 20 avantageusement entre 12 et 20, de préférence entre 10 et 18, encore plus préférentiellement entre 12 et 18, bornes incluses. Ainsi, comme diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone, on peut citer l'acide sébacique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide octadécanedicarboxylique ;

- par le fait que X est compris entre 6 et 20 bornes incluses, de préférence entre 6 et 14, bornes incluses. Ainsi, comme diamines aliphatiques linéaires ayant X atomes de carbone, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine et la 1,10-décaméthylènediamine.

Le bloc polyamide PA X.Y, en fonction de ses propriétés, est avantageusement choisi parmi les blocs de polyamide 4.12, polyamide 4.14, polyamide 4.18, polyamide 6.10, polyamide 6.12, polyamide 6.14, polyamide 6.18, polyamide 9.12, polyamide 10.10, polyamide 10.12, polyamide 10.14 et polyamide 10.18. De façon plus particulièrement préférée, le bloc polyamide PA X.Y est un bloc PA6.18 ou PA10.14 pour les propriétés optiques améliorées et un bloc PA6.12 ou PA6.14 pour les propriétés mécaniques améliorées.

6

Le PA6.12/PTMG peut être exclu du champ de notre invention.

Les polyamides PAX.Y ci-dessous résultent de la condensation de la diamine X et du diacide Y, tel que :

- PA4.12 : 1,4-tetraméthylène diamine et acide 1,10-décanedicarboxylique.
- PA4.14 : 1,4-tetraméthylène diamine et acide 1,12-dodécanedicarboxylique.
- PA4.18 : 1,4-tetraméthylène diamine et acide 1,16-hexadécanedicarboxylique.
- PA6.10 : hexaméthylène diamine et acide sébacique.
- PA6.12 : hexaméthylène diamine et acide 1,10-décanedicarboxylique.
- PA6.14 : hexaméthylène diamine et acide 1,12-dodécanedicarboxylique.
- PA6.18 : hexaméthylène diamine et acide 1,16-hexadécanedicarboxylique.
- PA9.12 : 1,9-nonanediamine et acide 1,10-décanedicarboxylique.
- PA10.10 : 1,10-décaméthylènediamine et acide sébacique.
- PA10.12 : 1,10-décaméthylènediamine et acide 1,10-décanedicarboxylique.
- PA10.14 : 1,10-décaméthylènediamine et acide 1,12-dodécane dicarboxylique.
- PA10.18 : 1,10-décaméthylènediamine et acide 1,16-hexadécane dicarboxylique.

Les blocs polyéther du copolymère PEBA de l'invention sont avantageusement issus d'au moins un polyalkylène éther polyol, notamment un polyalkylène éther diol et plus particulièrement choisi parmi le polypropylène glycol

(PPG), le polytétraméthylène glycol (PTMG), leurs mélanges et leurs copolymères. De préférence, on choisira le PTMG.

Pour $Y > 14$, les blocs PE peuvent comprendre un mélange de blocs PE ou être un copolymère de polyéther. Dans ce cas, ils comprennent 0-39% en poids de P03G et/ou de PEG et 100-61%, en poids de polyéther(s) différent(s) du P03G ou du PEG, (poids par rapport au poids des blocs PE).

Les blocs PE ne sont jamais majoritaire en PEG et ne comprennent jamais plus que 39% en poids de P03G (poids par rapport au poids des blocs PE).

Les blocs polyéther du copolymère PEBA selon la présente invention peuvent également être des séquences polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH_2 , de telles séquences pouvant être obtenues par cyanoacétylation de séquences 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. Voir également brevets JP 2004346274, JP 2004352794 et EP1482011).

La masse moléculaire moyenne en nombre d'un copolymère selon la présente invention est avantageusement comprise entre 5000 et 50000, de préférence entre 10000 et 30000.

La masse moléculaire moyenne en nombre des blocs PA est avantageusement comprise entre 500 et 10000, de préférence entre 600 et 7000, encore plus avantageusement entre 1500 et 6000.

La masse moléculaire moyenne en nombre des blocs PE est avantageusement comprise entre 250 et 5000, de préférence entre 250 et 2000, encore plus avantageusement entre 350 et 1000.

Les blocs PA représentent avantageusement entre 5 et 95, de préférence entre 10 et 95 % en poids de la somme des blocs PA et des blocs PE du copolymère de la présente invention.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un copolymère tel que défini plus haut, en plusieurs étapes, caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation
 - o de la diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
 - o du diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ; et
 - o en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ; puis
- dans une seconde étape, on fait réagir les blocs polyamide PA obtenus avec des blocs polyéther PE, en présence d'un catalyseur.

La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA de l'invention ayant des liaisons ester entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR 2 846 332. 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 EP 1 482 011.

La réaction de formation du bloc PA se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence de 200 à 290°C, la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, et on la maintient environ 2 à 3 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à la pression atmosphérique, puis on distille l'eau excédentaire par exemple pendant une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé, on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse, on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formation de liaisons ester et élimination d'eau. On

élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation, puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamides et des blocs polyéthers. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation, de préférence sous un vide d'au moins 6 mm Hg (800 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple, cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible.

L'invention est aussi relative à un procédé de préparation d'un copolymère tel que défini ci-dessus caractérisé en ce que l'on réalise une polycondensation en une seule étape :

- de la diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ;
- en présence de blocs polyéthers PE ; et
- en présence d'un catalyseur pour la réaction entre les blocs PE et les blocs PA.

Quelque soit le procédé de fabrication du copolymère, en une seule étape ou en plusieurs étapes:

- le procédé est caractérisé par le fait que l'on peut utiliser comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, qui est introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la diamine ;
- Le procédé est caractérisé par le fait que l'on peut utiliser, comme catalyseur, un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane,

le zirconium et l'hafnium ou un acide fort tel que l'acide phosphorique ou l'acide borique ;

- Le procédé est caractérisé par le fait que l'on peut conduire la polycondensation à une température de 180 à 300°C ;
- Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification ou par amidification. Le catalyseur d'estérification est avantageusement un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou encore un acide fort tel que l'acide phosphorique ou l'acide borique.

Des exemples de catalyseurs sont ceux décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

- On pourra également ajouter pendant la synthèse, au moment jugé le plus opportun, une ou plusieurs molécules utilisées comme anti-oxydant, par exemple l'Irganox® 1010 ou l'Irganox® 245.

La présente invention a également pour objet un article façonné, pouvant être avantageusement transparent ou translucide, tel que par exemple fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube, toute pièce injectée (pièces de semelle de chaussure, etc...) comprenant les copolymères tels que définis ci-dessus.

L'invention se rapporte de plus à l'utilisation d'un copolymère PAX.Y/PE évoqué plus haut pour fabriquer un objet dont les propriétés optiques sont améliorées par rapport au même objet fabriqué avec un copolymère PA12/PTMG à blocs PA en PA12 et à blocs PE en PTMG, sachant que :

- la taille des blocs PA desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même et la taille des blocs PE desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même; et/ou
- la rigidité desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même, ladite rigidité étant définie soit par un module de flexion (en Mpa), soit par un module de traction (en Mpa), soit par une dureté shore D.

« sensiblement » signifie que la valeur soit du module de flexion (en Mpa), soit du module de traction (en Mpa), soit de la dureté shore D du copolymère PAX.Y/PE, selon l'invention, est supérieur ou inférieure d'au plus 20%, de préférence d'au plus 10%, avantageusement d'au plus 5% à la valeur respectivement soit du module de flexion (en Mpa), soit du module de traction (en Mpa), soit de la dureté shore D du copolymère PA12/PTMG.

L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un copolymère PAX.Y/PE évoqué plus haut pour fabriquer un objet dont les propriétés mécaniques sont améliorées par rapport au même objet fabriqué avec un copolymère à blocs PA en PA12 et à blocs PE en PTMG, sachant que :

- la taille des blocs PA desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même et la taille des blocs PE desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même; et/ou
- la cristallinité du bloc PAX.Y est $>$ à la cristallinité d'un bloc PA12 de même taille et/ou la séparation de phase PA/PE dudit copolymère PAX.Y/PE est $>$ à celle d'un copolymère PA12/PTMG constitué de blocs en PA12 de même taille que les blocs PA X.Y dudit copolymère PAX.Y/PE et de blocs en PTMG de même taille que les blocs PE du copolymère PAX.Y/PE.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation de copolymère à blocs polyamide 6.18 et à blocs issus de polytétraméthylène éther glycol : abrégé PA 6.18-PTMG

On a préparé un PEBA à partir de blocs PA 6.18 de masse molaire 2000 g/mol et de blocs PTMG de masse molaire 1000 g/mol selon le mode opératoire suivant :

Les monomères suivants sont introduits dans un autoclave équipé d'un agitateur de façon à obtenir des blocs PA 6.18: 5 kg d'hexaméthylène diamine, 16,9 kg d'acide octadécanedioïque. Le mélange ainsi formé est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne 250 °C et 32 bar de pression. Après un maintien de 1h, on effectue ensuite une opération de détente de 1h pour revenir à la pression atmosphérique.

Le polytétraméthylène glycol de masse 1000 g/mol (10.22 kg) et $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ (30 g) sont ensuite ajoutés dans le réacteur pour terminer la polymérisation à 240°C sous pression absolue de 8 mbar (soit 800 Pa).

Le produit final PA 6.18-PTMG a une viscosité inhérente de 1,4 dl/g.

Le moulage par injection de plaques 100*100*2 mm confirme les propriétés optiques améliorées du produit avec une transmission à 460 nm de 59 %, à 560 nm de 74 % et à 700 nm de 82 %, une opacité d'environ 20 % et un haze de 11, que l'on peut comparer aux valeurs obtenues pour un copolymère de même taille de bloc mais sur base PA 12 et PE = PTMG, respectivement 29, 43, 58, 26 et 30.

Exemple 2 : Préparation de copolymère à blocs polyamide 10.14 et à blocs issus de polytétraméthylène éther glycol : abrégé PA 10.14-PTMG

On a préparé un PEBA à partir de blocs PA 10.14 de masse molaire 5000 g/mol et de blocs PTMG de masse molaire 650 g/mol selon le mode opératoire précédent avec

cependant comme diamine la 1,10-décaméthylènediamine (11,95 kg), comme diacide l'acide 1,12-dodécane dicarboxylique (19,4 kg) et le polytétraméthylène glycol (3,7 kg).

Le produit final PA 10.14-PTMG a une viscosité inhérente de 1,28 dl/g.

Le moulage par injection de plaques 100*100*2 mm confirme les propriétés optiques améliorées du produit avec une transmission à 460 nm de 49,5 %, à 560 nm de 62,9 % et à 700 nm de 71,7 % (mesures faites selon ASTM D 1003), une opacité d'environ 20 % (mesure faite selon ASTM D 1003) et un haze de 11 (mesure faite selon ISO 2814), que l'on peut comparer aux valeurs obtenues pour un copolymère de même taille de blocs PA et de même taille de blocs PE respectivement mais sur base PA 12 et PTMG, lesdites valeurs étant respectivement 14, 23, 35, non mesurée et 25.

Il a également été observé que les propriétés thermiques, en particulier le point de fusion de la phase PA, peuvent être plus élevées que dans le cas d'un copolymère PA 12/PTMG et ce, pour une même masse molaire du bloc PA et du bloc PE. En particulier, un copolymère PEBA 6.14/PTMG avec un bloc PA 6.14 de masse 5000 g/mol et un bloc PTMG de 650 g/mol a un point de fusion de 196-206°C, alors qu'un copolymère PEBA de type PA12/PTMG de même taille de blocs a un point de fusion de 172°C.

Exemple 3 : Préparation de copolymère à blocs polyamide 6.14 et à blocs issus de polytétraméthylène éther glycol : abrégé PA 6.14-PTMG

On a préparé un PEBA à partir de blocs PA 6.14 de masse molaire 5000 g/mol et de blocs PTMG de masse molaire

650 g/mol selon le mode opératoire précédent avec cependant comme diamine la 1,6-hexaméthylènediamine (13,2 kg), comme diacide l'acide 1,12-dodécane dicarboxylique (31,6 kg) et le polytétraméthylène glycol (5,3 kg). Le produit final PA 6.14-PTMG a une viscosité inhérente de 1,44 dl/g.

Le module de flexion du produit ainsi obtenu (après conditionnement de 14 jours à 23°C et 50% d'humidité relative) a été mesuré à 680 MPa, que l'on peut comparer au module de flexion de 380 MPa pour un copolymère de même taille de blocs PA et de même taille de blocs PE respectivement mais sur base PA 12 et PTMG. Bien que beaucoup plus rigide, le nouveau produit ne casse pas après 150,000 cycles lors d'un test de fatigue en flexion à -10 °C (test de Ross Flex).

Exemple 4 : Préparation de copolymère à blocs polyamide 6.12 et à blocs issus de polytétraméthylène éther glycol : abrégé PA 6.12-PTMG

On a préparé un PEBA à partir de blocs PA 6.12 de masse molaire 4000 g/mol et de blocs PTMG de masse molaire 650 g/mol selon le mode opératoire précédent avec cependant comme diamine la 1,6-hexaméthylènediamine (13,9 kg), comme diacide l'acide dodécanedioïque (29,8 kg) et le polytétraméthylène glycol (6,4 kg). Le produit final PA 6.12-PTMG a une viscosité inhérente de 1,38 dl/g.

Le module de flexion du produit ainsi obtenu (après conditionnement de 14 jours à 23°C et 50% d'humidité relative) a été mesuré à 730 MPa, que l'on peut comparer au module de flexion de 380 MPa pour un copolymère de taille de blocs PA supérieure et de même taille de blocs PE respectivement mais sur base PA 12 et PTMG. Bien que possédant un pourcentage de phase souple supérieur à celui du produit sur base PA 12, le produit PA 6.12-PTMG est significativement plus rigide et ne casse pas après 150,000 cycles lors d'un test de fatigue en flexion à -10 °C (test de Ross Flex).

REVENDICATIONS

1 - Copolymère PAX.Y/PE comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA étant constitués par des blocs homopolyamide PA X.Y, obtenus par polycondensation

- d'une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
- d'un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ;
- et

ledit copolymère étant caractérisé par le fait que :

- lesdits blocs PA sont à extrémités carboxyliques ;
- X est au moins égal à 4, de préférence au moins égal à 6 ;
- Y est au moins égal à 10, de préférence au moins égale à 12 ;
- lesdits blocs PE :

(i) de préférence, sont soit des blocs PE à extrémités hydroxyliques, autrement appelés des blocs PE diols de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE diols sont des liaisons ester ;

(ii) de préférence, sont soit des blocs PE à extrémités NH₂ dans le cas où Y a un nombre d'atomes de carbone supérieur à 14, de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE à extrémités NH₂ sont des liaisons amide ;

(iii) comprenant 0 à 39% en poids de PO3G et/ou de PEG et 100 à 61% en poids de polyéther, différent du PO3G ou du PEG, (% en poids exprimé par rapport au poids total du copolymère) ;

caractérisé en ce que le copolymère PAX.Y/PE a des propriétés optiques de transmission à 460nm, à 560nm et à 700nm améliorées par rapport à un copolymère PA12/PTMG
(iv) de même taille de bloc PA et de même taille de bloc

PE respectivement ou (v) de même rigidité définie soit par un module de flexion (en Mpa), soit par un module de traction (en Mpa), soit par une dureté shore D.

2 - Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que les 100 à 61% de polyéther en (iii) sont choisis parmi le PTMG, le PPG, leurs mélanges et leurs copolymères, de préférence le polyéther est le PTMG.

3 - copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que $X + Y > \text{ou} = 22$.

4 - Copolymère selon la revendication 3, caractérisé en ce que $X + Y > \text{ou} = 24$.

5 - Copolymère selon la revendication 3, caractérisé en ce que $X + Y = 22$ et le bloc PA est un bloc PA10.12.

6 - Copolymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que $X + Y = 24$ et le bloc PA est le PA6.18.

7 - Copolymère selon la revendication 6, caractérisé en ce que le bloc PA est le PA10.14

8 - Copolymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que $X + Y = 26$ et le bloc PA est en PA12.14.

9 - Copolymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que $X + Y = 28$ et le bloc PA est en PA10.18.

10 - Copolymère selon la revendication 4, caractérisé en ce que $X + Y = 30$ et le bloc PA est en PA12.18.

11 - Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone est choisi parmi les diacides aliphatiques linéaires.

12 - Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que Y est compris

entre 12 et 20 bornes incluses, de préférence entre 12 et 18, bornes incluses.

13 - Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que X est compris entre 6 et 20 bornes incluses, de préférence entre 6 et 14, bornes incluses.

14 - Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre de ses blocs PA est comprise entre 500 et 10000, de préférence entre 600 et 7000, encore plus avantageusement entre 1500 et 6000.

15 - Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre de ses blocs PE est comprise entre 250 et 5000, de préférence entre 250 et 2000, encore plus avantageusement entre 350 et 1000.

16 - Copolymère selon l'une des précédentes, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre dudit copolymère est comprise entre 5000 et 50000, de préférence entre 10000 et 30000.

17 - Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les blocs PA représentent avantageusement entre 5 et 95%, de préférence entre 10 et 95% en poids de la somme des blocs PA et des blocs PE dudit copolymère.

18 - Procédé de préparation d'un copolymère tel que défini à l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation
 - o de la diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
 - o du diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ;
 - et
 - o en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ; puis

- dans une seconde étape, on fait réagir les blocs polyamide PA obtenus avec des blocs polyéther PE, en présence d'un catalyseur.

19 - Procédé de préparation d'un copolymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que l'on réalise une polycondensation en une seule étape :

- de la diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ;
- en présence de blocs polyéthers PE ; et
- en présence d'un catalyseur pour la réaction entre les blocs PE et les blocs PA.

20 - Procédé de préparation selon l'une des revendications 18 et 19, caractérisé par le fait que l'on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, qui est introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la diamine.

21 - Procédé de préparation selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur, un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou un acide fort tel que l'acide phosphorique ou l'acide borique.

22 - Procédé de préparation selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé par le fait que l'on conduit la polycondensation à une température de 180 à 300°C.

23 - Article façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube, pièce injectée, par exemple pièce de semelle de chaussure, comprenant le copolymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 17.

24 - Utilisation d'un copolymère PAX.Y/PE selon l'une des revendications 1 à 17 pour fabriquer un objet dont les propriétés optiques sont améliorées par rapport au

même objet fabriqué avec un copolymère PA12/PTMG à blocs PA en PA12 et à blocs PE en PTMG, sachant que :

- la taille des blocs PA desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même et la taille des blocs PE desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même; et/ou
- la rigidité desdits copolymères PAX.Y/PE et PA12/PTMG est la même ou sensiblement la même, ladite rigidité étant définie soit par un module de flexion (en Mpa), soit par un module de traction (en Mpa), soit par une dureté shore D.