

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 octobre 2014 (16.10.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/167202 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 33/12 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050711

(22) Date de dépôt international :
26 mars 2014 (26.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1353244 10 avril 2013 (10.04.2013) FR

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

(72) Inventeurs : BERDIN, Laure; 8 rue des Ruisseaux, F-27300 Bernay (FR). RAULINE, Damien; 54, La Cochonnière, F-27270 Saint-Quentin-des-Isles (FR). LOYEN, Karine; 4 Impasse des Places, F-27500 Pont-Audemer (FR). MALET, Frédéric; 7 rue Alphonse Daudet, F-69007 Lyon (FR).

(74) Mandataire : GAVIN, Pablo; 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, IR, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 : TRANSPARENT AND ANTISTATIC PMMA COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE PMMA TRANSPARENTE ET ANTISTATIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a transparent antistatic poly(methyl methacrylate) (PMMA) composition, including relative to the total weight of the composition: 55 to 99.9 wt % of PMMA; and 0.1 to 45 wt % of at least one copolymer (PEBA) having polyamide blocks (PA) and polyether blocks (PE) including polyethylene glycol (PEG), wherein said copolymer is characterized in that it comprises 50 to 80 wt % of PEG relative to the total weight of the copolymer. The present invention also relates to the use of such a composition for producing at least parts of the following objects: industrial parts, automotive parts, safety accessories, signs, strip lights, signaling and advertising panels, display stands, engravings, furniture, store fixtures, decorations, contact balls, dental prostheses, ophthalmological implants, membranes for hemodialysis devices, optical fibers, works of art, sculptures, camera lenses, disposable camera lenses, printing media, in particular media for direct printing with UV inks for canvas photo prints, windows, and panoramic roofs.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition transparente antistatique à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), comprenant : - de 55 à 99,9% en poids de PMMA, et - de 0,1 à 45% en poids d'au moins un copolymère (PEBA) à blocs polyamide (PA) et à blocs polyéther (PE) comprenant du polyéthylène glycol (PEG), sur le poids total de la composition, ledit copolymère étant caractérisé en ce qu'il comporte entre 50% et 80% en poids de PEG sur le poids total de copolymère. La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une telle composition pour la fabrication d'au moins une partie des objets suivants : pièce industrielle, pièce automobile, accessoire de sécurité, enseigne, bandeau lumineux, panneau signalétique et publicitaire, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration, balle de contact, prothèse dentaire, implant en ophtalmologie, membrane pour hémodialyseur, fibres optique, objet d'art, sculpture, lentilles d'appareils photo, lentilles d'appareil photo jetable, support d'impression, notamment support d'impression directe avec encres UV pour tableau photo, vitre, toit panoramique.

WO 2014/167202 A1

COMPOSITION A BASE DE PMMA TRANSPARENTE ET ANTISTATIQUE

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à une composition transparente antistatique à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Au sens de l'invention, on entend par :

- « composition à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) », une composition comprenant de 55 à 99,9% en poids de PMMA ;
- « composition transparente », une composition de transmittance au moins égale à 88% selon la norme ASTM D1003 - 97 / ISO 13468, et de Haze inférieur à 15%, de préférence inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, selon la norme ASTM D1003 - 97, ces 2 propriétés étant mesurées à 560 nm sur plaque de 2 mm d'épaisseur.
- « composition antistatique », une composition dont la résistivité superficielle (ou surfacique) est inférieure à 10^{12} ohm/carré mesurée selon la norme ASTM D257.

Art antérieur

La formation et la rétention de charges d'électricité statique à la surface de la plupart des matières plastiques sont connues. Dans le cas du PMMA, au cours du transport des granulés de PMMA notamment, la formation d'électricité statique sur les granulés de PMMA conduit ces granulés à se coller les uns aux autres rendant leur séparation difficile, et à former un bloc, ce qui rend problématique le déchargement des granulés par exemple. La présence d'électricité statique sur des objets transparents en PMMA peut provoquer l'accumulation de poussières sur ces objets et ainsi gêner leur utilisation et leur apparence esthétique. Au niveau industriel, de la poudre résiduelle de PMMA a aussi tendance à coller sur les pièces usinées. L'accumulation de poussières à la surface de ces objets altère leur transparence.

L'art antérieur a décrit des agents antistatiques tels que des surfactants ioniques du type amines éthoxylées ou sulfonates que l'on ajoute dans des polymères. Cependant les propriétés antistatiques des polymères dépendent de l'humidité ambiante et elles ne sont pas permanentes puisque ces agents migrent à la surface des polymères et disparaissent. Il a alors été proposé comme agents antistatiques des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers hydrophiles, ces agents

ont l'avantage de ne pas migrer et donc de donner des propriétés antistatiques permanentes et de plus indépendantes de l'humidité ambiante.

La présente invention a donc pour but de rendre antistatique de façon permanente le PMMA transparent sans altérer sa transparence.

La demande de brevet japonais JP 60 023 435 A publiée le 6 février 1985 décrit des compositions antistatiques comprenant 5 à 80% de polyétherestéramide et 95 à 20% d'une résine thermoplastique choisie entre autres parmi le polystyrène, l'ABS et le PMMA, cette résine étant fonctionnalisée par l'acide acrylique ou l'anhydride maléique. Des exemples montrent des compositions constituées de 60 à 70 parties de PMMA carboxylé et de 40 à 30 parties de polyétherestéramide (pour 100 parties). D'autres montrent des compositions constituées de 30 à 45 parties de PMMA carboxylé, de 40 à 25 parties de PMMA et 30 parties de polyetherestéramide (pour 100 parties). Il n'est rien écrit sur la transparence des compositions à base de PMMA de plus il est nécessaire de disposer de PMMA carboxylé en proportions importantes.

La demande de brevet japonais JP 03 237 149 A publiée le 23 octobre 1991 décrit des compositions antistatiques constituées de 40 à 99% d'une résine acrylique, 1 à 60% de polyétherestéramide et 0,2 à 15% d'un polymère greffé ayant des fonctions anhydride maléique ou époxyde et une partie soluble dans la résine acrylique. Le polymère greffé est compliqué à préparer.

Les demandes de brevet japonais JP 08 253640 A publiée le 1 octobre 1996 et JP 04 146 947 A publiée le 20 mai 1992 décrivent des compositions antistatiques et transparentes constituées de résine acrylique, de polyetherestéramide et de sels. Il n'est pas souhaitable d'ajouter des sels dans de telles compositions parce qu'ensuite au cours de l'utilisation des compositions ils peuvent migrer.

Les demandes de brevet japonais JP 05 295 213 A publiée le 9 novembre 1993 et JP 05 287 157 A publiée le 2 novembre 1993 décrivent des compositions antistatiques et transparentes constituées de résine acrylique, de polyétherestéramide et éventuellement d'un électrolyte ou d'acide sulfonique. Elles ont le même inconvénient que les compositions précédentes.

Les demandes de brevet japonais JP 05 078 543 A et JP 04 146 947 A décrivent des compositions antistatiques et transparentes constituées de résine acrylique et de polyetherestéramide. Les propriétés mécaniques de la résine de base sont fortement altérées.

La demande de brevet EP 1144505 décrit une composition antistatique et à tenue au choc améliorée comprenant pour 100 parties en poids: 5 à 20 parties de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène $-(C_2H_4-O)-$; et 95 à 80 parties de (A)+(C), (A) étant un polymère acrylique, (C) étant un polymère choisi parmi les modifiants choc acryliques, les copolymères (C1) de faible masse du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C2) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C3) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou leurs mélanges. Cependant, les propriétés observées en termes de résistivité superficielle s'avèrent insuffisantes et la transparence du PMMA est fortement altérée.

La présente invention a donc pour but de fournir une composition transparente à base de PMMA à propriétés antistatiques permanentes, prête à l'emploi et facile à mettre en œuvre, qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur, et dont les propriétés mécaniques par rapport au PMMA seul ne sont pas modifiées.

On a maintenant trouvé de nouvelles compositions de PMMA à la fois antistatiques de façon permanente et transparentes. La demanderesse a démontré que, de manière surprenante, l'ajout à une matrice PMMA d'un type de copolymère à blocs comprenant une teneur totale en PEG supérieure à 50% en poids, permettait d'obtenir un PMMA aux propriétés antistatiques améliorées et permanentes tout en gardant la même transparence que le PMMA seul, et ses propriétés mécaniques.

Description détaillée de l'invention

La présente invention a donc pour objet une composition transparente antistatique à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), comprenant :

- de 55 à 99,9% en poids de PMMA, et
 - de 0,1 à 45% en poids d'au moins un copolymère (PEBA) à blocs polyamide (PA) et à blocs polyéther (PE) comprenant du polyéthylène glycol (PEG),
- sur le poids total de la composition,
- ledit copolymère étant caractérisé en ce qu'il comporte entre 50% et 80% en poids de PEG sur le poids total de copolymère.

Avantageusement, ladite composition comprend :

- de 65 à 97%, de préférence de 70 à 95%, de préférence de 80 à 93%, de préférence de 80 à 88%, de préférence de 85 à 88%, en poids de PMMA, et
- de 3 à 35%, de préférence de 5 à 30%, de préférence de 7 à 20%, de préférence de 12 à 20%, de préférence de 12 à 15%, en poids de copolymère comprenant du PEG,
sur le poids total de la composition.

De préférence, ledit copolymère comporte de 55% à 75%, de préférence de 60 à 70%, en poids de PEG sur le poids total de copolymère.

Le terme « PMMA » désigne un homopolymère ou copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, l'homo- ou le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend au moins 70%, de préférence au moins 80%, avantageusement au moins 90% et plus avantageusement au moins 95% en poids de méthacrylate de méthyle.

Selon un autre mode de réalisation, le PMMA est un mélange d'au moins un homopolymère et d'au moins un copolymère de MMA, ou un mélange d'au moins deux homopolymères ou deux copolymères de MMA ayant un poids moléculaire moyen différent, ou un mélange d'au moins deux copolymères de MMA ayant une composition de monomères différente.

Le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 70 % à 99,7 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,3 à 30 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle.

Ces monomères sont bien connus et on peut notamment mentionner les acides acrylique et méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone. À titre d'exemple, on peut mentionner l'acrylate de méthyle et le (méth)acrylate d'éthyle, de butyle ou de 2-éthylhexyle. De préférence, le comonomère est un acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 80 % à 99,7 %, avantageusement de 90 % à 99,7 % et plus avantageusement de 90 % à 99,5 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,3 % à 20 %, avantageusement de 0,3 % à 10 % et plus avantageusement de 0,5 % à 10 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation

éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle. De préférence, le comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle ou leurs mélanges.

Le poids moléculaire moyen en poids du polymère (méth)acrylique peut être élevé, ce qui signifie supérieur à 50 000 g/mol, de préférence supérieur à 100 000 g/mol.

Le poids moléculaire moyen en poids peut être mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

En ce qui concerne le monomère (méth)acrylique, le monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges.

De préférence, le monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques.

Avantageusement, le monomère (méth)acrylique est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

Plus avantageusement, le monomère (méth)acrylique est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle ou l'acide acrylique et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60% en poids du monomère est le méthacrylate de méthyle.

Selon un mode de réalisation davantage préféré, au moins 50% en poids, de préférence au moins 60 % en poids, de manière davantage préférée au moins 70% en poids et avantageusement au moins 80% en poids et encore plus avantageusement 90% en poids du monomère est un mélange de méthacrylate de méthyle avec de l'acrylate d'isobornyle et/ou de l'acide acrylique.

En tant qu'additifs du PMMA, on peut mentionner les additifs organiques tels que les modificateurs de la résistance aux impacts généralement appelés « modifiants

choc », ou les copolymères séquencés, les stabilisateurs thermiques, les stabilisateurs UV, les lubrifiants et leurs mélanges.

Le modifiant choc est sous la forme de fines particules comprenant un noyau élastomère et au moins une enveloppe thermoplastique, la taille des particules étant généralement inférieure à 1 μm et avantageusement comprise entre 50 et 300 μm . Le modifiant choc est préparé par polymérisation en émulsion. La teneur du modifiant choc dans le sirop (méth)acrylique liquide est de 0 à 50 % en poids, de préférence de 0 à 25 % en poids et avantageusement de 0 à 20 % en poids.

En tant que charges du PMMA, on peut mentionner les nanotubes de carbone ou les charges minérales, y compris les nanocharges minérales (TiO_2 , silice).

Les copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide abrégés « PEBA » 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 exemple 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).

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.

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, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

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

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

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

- de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;
- du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
- du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au

moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),

- ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;
- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ;

Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

Selon une variante de ce troisième type les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acide alpha oméga 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 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 sont commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "UNICHEMA", ou sous la marque EMPOL par la société HENKEL) et les Polyoxyalkylènes - α,ω diacides. A titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-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 suivantes :

- 6.6/6 dans laquelle 6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée 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. 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

Avantageusement, ledit au moins un bloc polyamide du(des) copolymère(s) utilisé(s) dans la composition de l'invention comprend au moins un des monomères de polyamide suivants: 6, 11, 12, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T et leurs mélanges ou copolymères ; et de préférence choisi parmi les monomères de polyamide suivants : 6, 11, 12, 6.10, 10.10, 10.12, et leurs mélanges ou copolymères.

De préférence, les blocs PA comprennent au moins 30%, de préférence au moins 50%, de préférence au moins 75%, de préférence 100%, en poids de PA 11 sur le poids total de blocs PA.

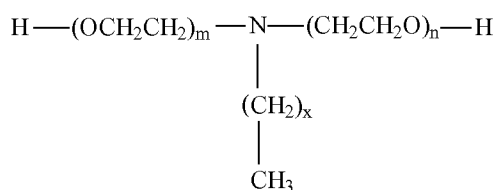
Les blocs polyéthers représentent 50 à 80 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. La masse Mn des blocs polyéther est comprise entre 100 et 6 000 g/mole et de préférence entre 200 et 3 000 g/mole.

Les blocs polyéthers sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent être habituellement des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise dans la présente composition selon l'invention des blocs PEG (polyéthylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, éventuellement combinés à 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, et/ou 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. Avantageusement, le copolymère de la composition comprend en outre au moins un polyether autre que le PEG, choisi parmi le PTMG, PPG, PO3G, et leurs mélanges. Le PEBA utilisé dans la composition de l'invention comprend plus de 50%, de préférence plus de 55%, voire plus de 60%, en poids de blocs polyéther PEG sur le poids total de PEBA.

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

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



dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

Les blocs souples polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH₂, de telles blocs pouvant être obtenues 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 Pelestat® type PEBA commercialisés par Sanyo 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 PEG.

De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins un PEBA choisi parmi : PA6-PEG, PA11-PEG, PA12-PEG, PA10.10-PEG, PA10.12-PEG, PA6/12-PEG et leurs mélanges ; et de préférence comprend, ou mieux est du PA11-PEG.

Si les copolymères à blocs décrits ci-dessus comprennent généralement au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, il est évident que la présente invention couvre en fait tous les alliages de copolymère comprenant deux, trois, quatre (voire plus) blocs différents choisis parmi ceux décrits dans la présente description, dès l'instant qu'au moins un de ces blocs est un bloc polyamide, et que le copolymère comprend plus de 50% de PEG.

Avantageusement, l'alliage de copolymère selon l'invention comprend un copolymère segmenté à blocs comprenant trois types de blocs différents (nommé «tribloc» dans la présente description de l'invention), qui résultent de la condensation de plusieurs des blocs décrits ci-dessus. Ledit tribloc est de préférence choisi parmi les copolyétheresteramides, les copolyétheramideuréthanes, dans le(s)quel(s) :

- le pourcentage massique en blocs polyamide est supérieure à 10% ;
- le pourcentage massique en blocs PEG est supérieur à 50% ;

sur la masse totale de tribloc.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de la composition selon l'invention, ledit copolymère comprenant des blocs PA et des blocs PE est un copolymère segmenté à blocs comprenant trois types de blocs différents, ledit copolymère étant choisi parmi les copolyétheresteramides et les copolyétheramideuréthanes.

Avantageusement, le copolymère présente une viscosité inhérente inférieure ou égale à 2 ; de préférence inférieure ou égale à 1,5 ; de préférence inférieure ou égale à 1,4 ; de préférence inférieure ou égale à 1,3 ; de préférence inférieure ou égale à 1,2. Il s'avère que la transparence de la composition est améliorée (transmittance accrue) aux plus basses viscosités de copolymère. Dans la présente description, la viscosité inhérente est mesurée à une concentration en polymère de 0,5% en poids en solution dans du métacrésol sur le poids total de la solution, à 20°C, au moyen d'un viscosimètre Ubbelohde.

Avantageusement, la composition de l'invention grâce à ses propriétés antistatiques permanentes, de résistivité superficielle (ou surfacique) inférieure à 10^{12} ohm/carré, ne nécessite pas, et ne comporte donc pas de sel organique.

Néanmoins, il est possible d'incorporer un sel organique ou un liquide ionique à la composition selon l'invention, pour améliorer encore ses performances antistatiques.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend en outre de 0,1 à 10%, de préférence de 0,1 à 5%, en poids d'au moins un sel organique à l'état fondu par rapport au poids total de la composition.

Les sels organiques sont des sels constitués de cations organiques associés avec des anions inorganiques ou organiques.

Ledit au moins un sel organique est ajouté à l'état fondu, c'est à dire lorsque le sel organique est à une température supérieure à sa température de fusion. De préférence, ledit au moins un sel organique a une température de fusion inférieure à 300 °C, de préférence inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 100°C et constitue alors avantageusement un liquide ionique, de préférence inférieure à 30°C. Les liquides ioniques en particulier ont pour principales propriétés d'être non volatils (pas de diffusion dans l'atmosphère de composés organiques volatils), ininflammables (donc faciles à manipuler et à stocker), stables à haute température (jusqu'à 400°C pour certains), très bons conducteurs, et très stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène.

Avantageusement, ledit au moins un sel organique comprend au moins un cation comprenant au moins une des molécules suivantes : ammonium, sulfonium, pyridinium, pyrrolidinium, imidazolium, imidazolinium, phosphonium, lithium, guanidinium, piperidinium, thiazolium, triazolium, oxazolium, pyrazolium, et leurs mélanges.

Avantageusement, ledit au moins un sel organique comprend au moins un anion comprenant au moins une des molécules suivantes : les imides, notamment bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (abrégé NTf₂-); les borates, notamment tétrafluoroborate (abrégé BF₄-); les phosphates, notamment hexafluorophosphate (abrégé PF₆-); les phosphinates et les phosphonates, notamment les alkylphosphonates; les amides, notamment dicyanamide (abrégé DCA-); les aluminates, notamment tetrachloroaluminate (AlCl₄-), les halogénures (tels que les anions bromure, chlorure, iodure...), les cyanates, les acétates (CH₃COO-), notamment trifluoroacétate; les sulfonates, notamment méthanesulfonate (CH₃SO₃-), trifluorométhanesulfonate; les sulfates, notamment éthyl sulfate, hydrogène sulfate, et leurs mélanges.

Par sel organique au sens de l'invention, on entend plus particulièrement tout sel organique stable aux températures utilisées lors de la synthèse du copolymère à blocs selon le procédé de l'invention. L'homme du métier peut se reporter aux fiches techniques des sels organiques, qui indiquent la température limite de décomposition de chaque sel organique.

A titre d'exemples de sels organiques utilisables dans le procédé de synthèse selon l'invention, on peut citer notamment les sels organiques à base de cation ammonium, à base de cation imidazolium ou de cation imidazolinium, à base de cation pyridinium, à base de cation dihydropyridinium, à base de cation tétrahydropyridinium, à base de cation pyrrolidinium, à base de cation guanidine, à base de cation phosphonium.

Les sels organiques à base de cation ammonium associent par exemple:

- un cation N-triméthyl-N-propylammonium avec un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation N-triméthyl-N-butylammonium ou N-triméthyl-N-hexylammonium avec un anion choisi parmi le bromure, le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation N-tributyl-N-méthylammonium avec un anion iodure, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, ou dicyanamide ;
- un cation tétraéthylammonium avec un anion tétrafluoroborate ;
- un cation (2-hydroxyéthyl)triméthylammonium avec un anion diméthylphosphate
- un cation di(2-hydroxyéthyl)ammonium avec un anion trifluoroacétate ;

- un cation N,N-di(2-méthoxy)éthylammonium avec un anion sulfamate ;
- un cation N,N-diméthyl(2-hydroxyéthyl)ammonium avec un anion 2-hydroxyacétate ou trifluoroacétate ;
- un cation N-éthyl-N,N-diméthyle-2-méthoxyéthyle ammonium avec un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ;
- un cation éthyl-diméthyl-propylammonium et un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ;
- un cation méthyltrioctylammonium et un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ;
- un cation méthyltrioctylammonium et un anion trifluoroacétate ou trifluorométhylsulfonate ;
- un cation tétrabutylammonium et un anion bis(trifluorométhyl sulfonyl)imide ;
- un cation tétraméthylammonium et un anion bis(oxalato(2-))-borate ou tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate ;

On peut également citer les sels organiques à base d'imidazole, tels que les imidazoles disubstitués, imidazoles monosubstitués, imidazoles trisubstitués ; en particulier ceux à base de cation imidazolium ou de cation imidazolinium.

On peut citer les sels organiques à base de cation imidazolium associant par exemple:

- un cation H-methylimidazolium avec un anion chlorure ;
- un cation 1-éthyl-3-methylimidazolium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, tetrachloroaluminate, ethyl-phosphonate ou methyl-phosphonate, méthanesulfonate, ethyl-sulfate, ethyl-sulfonate ;
- un cation 1-butyl-3-methylimidazolium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, tetrachloroaluminate, acétate, hydrogen sulfate, trifluoroacetate, méthanesulfonate ;
- un cation 1,3-dimethylimidazolium avec un anion methyl-phosphonate ;
- un cation 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium avec un anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium avec un anion tétrafluoroborate bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ;

- un cation 1-hexyl-3-methylimidazolium avec un anion tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-octyl-3-methylimidazolium avec un anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.
- un cation 1-ethanol-3-methylimidazolium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, dicyanamide ;

On peut également citer à titre d'exemples les sels organiques à base de cation pyridinium tels que: N-Butyl-3-méthylpyridinium bromure, N-Butyl-méthyle-4-pyridinium chlorure, N-Butyl-méthyle-4-pyridinium tétrafluoroborate, N-Butyl-3-méthylpyridinium chlorure, N-Butyl-3-méthylpyridinium dicyanamide, N-Butyl-3-méthylpyridinium méthylsulfate, 1-Butyl-3-méthylpyridinium tétrafluoroborate, N-Butylpyridinium chlorure, N-Butylpyridinium tétrafluoroborate, N-Butylpyridinium trifluorométhylsulfonate, 1-Ethyl-3-hydroxyméthylpyridinium ethylsulfate, N-Hexylpyridinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, N-Hexylpyridinium trifluorométhansulfonate, N-(3-Hydroxypropyl)pyridinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, N-Butyl-3-méthylpyridinium trifluorométhanesulfonate, N-Butyl-3-méthylpyridinium hexafluorophosphate.

On peut également citer à titre d'exemples les sels organiques à base d'un cation pyrrolidinium tels que : Butyl-1-méthyle-1-pyrrolidinium chlorure, Butyl-1-méthyle-pyrrolidinium dicyanamide, Butyl-1-méthyle-1-pyrrolidinium trifluorométhanesulfonate, Butyl-1-méthyle-1-pyrrolidinium tris(pentafluoroéthyl), 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis[oxalato(2-)]borate, 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium dicyanamide, 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium trifluoroacétate, 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium trifluorométhanesulfonate, Butyl-1-méthyl-1-pyrrolidinium tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate, 1,1-Diméthylpyrrolidinium iodure, 1-(2-Ethoxyéthyl)-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, 1-Hexyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, 1-(2-méthoxyéthyle)-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, Méthyle-1-octyl-1-pyrrolidinium chlorure, 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bromure.

On peut citer en outre les sels organiques associant :

- un cation 1-ethyl-1-méthylpyrrolidinium avec un anion bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonate;

- un cation 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluoromethanesulfonate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, dicyanamide, acetate ou hydrogen sulfate ;
- un cation N-propyl-N-méthylpyrrolidinium avec un anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-méthyl-1-propylpiperidinium avec un anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ;

On peut également citer, à titre d'exemples, les sels organiques à base d'un cation guanidine, tels que : guanidine trifluorométhylsulfonate, guanidine tris(pentafluoroéthyl)trifluoro phosphate, hexaméthylguanidine tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate.

On peut citer les sels organiques à base d'un cation phosphonium tels que trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis[oxalat(2-)]borate ; trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide ; trihexyl(tétradécyl)phosphonium tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate.

La liste de sels organiques et de cations et anions précités pouvant entrer dans la composition des sels organiques utilisables selon l'invention, est donnée uniquement à titre d'exemples, elle n'est pas exhaustive ni limitative. Par conséquent l'addition de tout autre sel organique est bien entendu envisageable dans le procédé de l'invention, dès l'instant que la température de décomposition du sel organique est supérieure aux températures des étapes du procédé de l'invention au cours desquelles le sel organique est présent.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un sels inorganique, c'est-à-dire un sel de metal alcalin ou sel de metal alcalino-terreux ; parmi lesquels on peut notamment citer les sels de métaux alcalins, tels que lithium, sodium, potassium, etc ; et ceux d'alcalino-terreux, tels que magnésium, calcium, etc ; avec les acides organiques (mono-ou di-carboxyliques contenant 1 à 12 atomes de carbone, par exemple l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide oxalique, l'acide succinique, etc; acides sulfoniques contenant 1 à 20 carbones, par exemple l'acide méthanesulfonique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide thiocyanique, etc) ou des acides minéraux (acides halohydriques, par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, etc). On peut citer l'acétate de potassium, de

lithium ; l'acétate, le chlorure de lithium, le chlorure de magnésium, de calcium, le chlorure, le bromure de sodium, le bromure de potassium, le magnésium, le bromure, le perchlorate de lithium, le perchlorate de sodium, ou de potassium, le sulfate de potassium, le phosphate de potassium, thiocyanate, et analogues.

Parmi eux, on préfère les halogénures, de préférence le chlorure de lithium, chlorure de sodium, chlorure de potassium, les acétates de potassium et perchlorates de potassium. La quantité de sel inorganique est généralement comprise dans la gamme de 0,001 à 3%, de préférence 0,01 à 2%, sur le poids de la composition.

La composition selon l'invention peut en outre être additivée avec des stabilisants, des plastifiants, des lubrifiants, des charges naturelles ou organiques, des colorants, des pigments, de nacres, des agents antimicrobiens, des agents ignifugeants, des agents antistatiques, des agents modifiant la viscosité du copolymère, et/ou tout autre additif ou adjuvant déjà cité et bien connu de l'homme du métier dans le domaine des polymères thermoplastiques.

Avantageusement, ledit PMMA, lesdits blocs PA et/ou lesdits blocs PE de la composition selon l'invention sont issus au moins partiellement de matières premières renouvelables.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend une teneur en bio-carbone d'au moins 1%, qui correspond à un ratio isotopique de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'au moins $1,2 \cdot 10^{-14}$. De préférence, ladite composition comprend une teneur en bio-carbone supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement sensiblement égale à 100%.

Selon un mode particulièrement avantageux de la présente invention, les blocs polyamide et/ou les blocs polyéther et/ou le PMMA sont issus en totalité de matières renouvelables.

Un matériau d'origine renouvelable, appelé aussi biomatériau, est un matériau organique dans lequel le carbone provient de CO_2 fixé récemment (à l'échelle humaine) par photosynthèse à partir de l'atmosphère. Sur terre, ce CO_2 est capté ou fixé par les plantes. En mer, le CO_2 est capté ou fixé par des bactéries ou du plancton procédant à une photosynthèse. Un biomatériau (100% de carbone origine naturelle) présente un ratio isotopique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ supérieur à 10^{-12} , typiquement de

l'ordre de $1,2 \times 10^{-12}$, tandis qu'un matériau fossile a un ratio nul. En effet, l'isotope ^{14}C se forme dans l'atmosphère et est ensuite intégré par photosynthèse, selon une échelle de temps de quelques dizaines d'années au plus. La demi-vie du ^{14}C est de 5730 ans. Donc les matériaux issus de la photosynthèse, à savoir les végétaux de manière générale, ont nécessairement une teneur maximale en isotope ^{14}C .

La teneur en biomatériau ou teneur en biocarbone est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). La norme ASTM D 6866 a pour objet "Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis", tandis que la norme ASTM D 7026 a pour objet "Sampling and Reporting of Results for Determination of Biobased Content of Materials via Carbon Isotope Analysis". La seconde norme renvoie dans son premier paragraphe à la première.

La première norme décrit un test de mesure du ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'un échantillon et le compare avec le ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'un échantillon référence d'origine 100% renouvelable, pour donner un pourcentage relatif de C d'origine renouvelable dans l'échantillon. La norme est basée sur les mêmes concepts que la datation au ^{14}C , mais sans faire application des équations de datation.

Le ratio ainsi calculé est désigné comme le "pMC" (percent Modern Carbon). Si le matériau à analyser est un mélange de biomatériau et de matériau fossile (sans isotope radioactif), alors la valeur de pMC obtenu est directement corrélée à la quantité de biomatériau présent dans l'échantillon. La valeur de référence utilisée pour la datation au ^{14}C est une valeur datant des années 1950. Cette année a été choisie en raison de l'existence d'essais nucléaires dans l'atmosphère qui ont introduit des grandes quantités d'isotopes dans l'atmosphère après cette date. La référence 1950 correspond à une valeur pMC de 100. Compte tenu des essais thermonucléaires, la valeur actuelle à retenir est d'environ 107,5 (ce qui correspond à un facteur de correction de 0,93). La signature en carbone radioactif d'un végétal actuel est donc de 107,5. Une signature de 54 pMC et de 99 pMC correspondent donc à une quantité de biomatériau dans l'échantillon de 50% et de 93%, respectivement.

La norme ASTM D 6866 propose trois techniques de mesure de la teneur en isotope ^{14}C :

- LSC (Liquid Scintillation Counting) spectrométrie à scintillation liquide. Cette technique consiste à compter des particules "Bêta" issues de la

désintégration du ^{14}C . On mesure le rayonnement Bêta issu d'un échantillon de masse connue (nombre d'atomes C connu) pendant un certain temps. Cette "radioactivité" est proportionnelle au nombre d'atomes de ^{14}C , que l'on peut ainsi déterminer. Le ^{14}C présent dans l'échantillon émet des rayonnements β , qui au contact du liquide scintillant (scintillateur) donnent naissance à des photons. Ces photons ont des énergies différentes (comprises entre 0 et 156 keV) et forment ce que l'on appelle un spectre de ^{14}C . Selon deux variantes de cette méthode, l'analyse porte soit sur le CO_2 préalablement produit par l'échantillon carboné dans une solution absorbante appropriée, soit sur le benzène après conversion préalable de l'échantillon carboné en benzène. La norme ASTM D 6866 donne donc deux méthodes A et C, basées sur cette méthode LSC.

- AMS/IRMS (Accelerated Mass Spectrometry couplé avec Isotope Radio Mass Spectrometry). Cette technique se base sur la spectrométrie de masse. L'échantillon est réduit en graphite ou en CO_2 gazeux, analysé dans un spectromètre de masse. Cette technique utilise un accélérateur et un spectromètre de masse pour séparer les ions ^{14}C des ^{12}C et donc déterminer le rapport des deux isotopes.

Les compositions selon l'invention proviennent au moins en partie de biomatériau et présentent donc une teneur en biomatériau d'au moins 1%, ce qui correspond à une teneur en ^{14}C d'au moins $1,2 \times 10^{-14}$. Cette teneur est avantageusement plus élevée, notamment jusqu'à 100%, qui correspond à une teneur en ^{14}C de $1,2 \times 10^{-12}$. Les alliages selon l'invention peuvent donc comprendre 100% de bio-carbone ou au contraire résulter d'un mélange avec une origine fossile.

Avantageusement, la composition de l'invention comprend en outre au moins un agents améliorant la conductivité superficielle choisi parmi : des agents hygroscopiques ; des acides gras ; des lubrifiants ; des métaux ; des pellicules métalliques ; des poudres métalliques ; des nanopoudres métalliques ; des aluminosilicates ; des amines, telles que des amines quaternaires ; des esters ; des fibres ; du noir de carbone ; des fibres de carbone ; des nanotubes de carbone ; du polyéthylène glycol ; des polymères intrinsèquement conducteurs, tels que des dérivés de polyaniline, de polythiophène, du polypyrrole ; des masterbatches ; et leurs mélanges.

Avantageusement, la composition de l'invention comprend en outre au moins un additif et/ou adjuvant choisi parmi les charges organiques ou inorganiques, les

renforts, les plastifiants, les stabilisants, les anti-oxydants, anti-UV, les retardateurs de flamme, le noir de carbone, les nanotubes de carbone ; les colorants minéraux ou organiques, les pigments, les colorants, les agents de démoulage, lubrifiants, moussants, les agents anti-choc, agents anti-retrait, les agents ignifugeants, les agents nucléants, et leurs mélanges.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition conforme à l'invention pour la fabrication d'au moins une partie des objets suivants : pièce industrielle, pièce automobile, accessoire de sécurité, enseigne, bandeau lumineux, panneau signalétique et publicitaire, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration, balle de contact, prothèse dentaire, implant en ophtalmologie, membrane pour hémodialyseur, fibres optique, objet d'art, décoration, sculpture, lentilles, notamment lentilles d'appareils photo, lentilles d'appareil photo jetable, support d'impression, notamment support d'impression directe avec encres UV pour tableau photo, vitre, toit panoramique, phares de véhicules, etc.

En définitive, les compositions transparentes à base de PMMA de l'invention ont des propriétés antistatiques améliorées en raison de la diminution de résistivité superficielle apportée par l'incorporation d'au moins un copolymère à blocs selon l'invention dans au moins une partie d'une matrice PMMA telle que définie précédemment. L'ajout dudit au moins un copolymère à ladite matrice est réalisable par tous procédés bien connus de l'homme du métier dans le domaine des polymères, notamment par mélange à sec, ou par malaxage à une température supérieure à la température de transition vitreuse des différents polymères ajoutés, ou par cisaillement à une température sensiblement égale à la température de fluidisation des différents polymères ajoutés, notamment par calandrage, par extrusion, ou encore par mélange en solution.

Exemples

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention sans en limiter la portée. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

Produits utilisés dans les exemples:

PEBA non conforme à l'invention :

PEBA 1 : PA12 – PEG avec des blocs PA12 de masse molaire moyenne en nombre 1500 g/mol et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 g/mol, et de viscosité inhérente : 1,4.

PEBA 1b, « b » pour « basse viscosité » : PA12 – PEG avec des blocs PA12 de masse molaire moyenne en nombre 1500 g/mol et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 g/mol, et de viscosité inhérente : 1,1.

PEBA conforme à l'invention :

PEBA 2 : PA11 – PEG avec des blocs PA11 de masse molaire moyenne en nombre 1000 g/mol et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 g/mol, et de viscosité inhérente : 1,4.

PEBA 2b, « b » pour « basse viscosité » : PA11 – PEG avec des blocs PA11 de masse molaire moyenne en nombre 1000 g/mol et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 g/mol, et de viscosité inhérente : 1,2.

PMMA :

PMMA1 caractérisé par un MFI = 2 g/10 min (230°C, 3,8 kg) et un choc Charpy (entaillé) à +23°C de 2 kJ/ m².

PMMA2 caractérisé par un MFI = 14,5 g/10 min (230°C, 3,8 kg) et un choc Charpy (entaillé) à +23°C de 2 kJ/ m².

PMMA3 contenant un modifiant choc acrylique caractérisé par un MFI = 0,8 g/10 min (230°C, 3,8 kg) et un choc Charpy (entaillé) à +23°C de kJ/ m².

Tableau 1

	Echantillon	Taux de Pebax	Transmittance (ASTM D1003) (%)	Haze (ASTM D1003) (%)
PEBA 100%	PEBA 1	100%	81	61
	PEBA 2	100%	75	74
	PEBA 2b	100%	81,7	46
Compositions PMMA / PEBA (ratio en poids)	PMMA3 100%	0%	93	0,4
	PMMA3/PEBA 2 (93/7)	7%	91,6	2
	PMMA3/PEBA 2 (90/10)	10%	91,1	2,1
	PMMA3/PEBA 2 (88/12)	12%	90,4	2,2
	PMMA3/PEBA 2 (85/15)	15%	89,5	2,7
	PMMA3/PEBA 2 (80/20)	20%	89,2	3,1
	PMMA3/PEBA 2b (93/7)	7%	91,8	2,2
	PMMA3/PEBA 2b (90/10)	10%	91,8	2,2
	PMMA3/PEBA 2b (88/12)	12%	91,2	3
	PMMA3/PEBA 2b (85/15)	15%	91	3,77
	PMMA3/PEBA 2b (80/20)	20%	90,1	5,12
	PMMA1/PEBA 2 (80/20)	20%	88,4	2,92
	PMMA1/PEBA 2b (80/20)	20%	90	5,5
	PMMA1/PEBA 1 (80/20)	20%	86,4	15,3
	PMMA1/PEBA 1b (80/20)	20%	86,2	25,2
	PMMA2/PEBA 2 (80/20)	20%	89,3	4,06
	PMMA2/PEBA 2b (80/20)	20%	90,9	5,48
	PMMA2/PEBA 1 (80/20)	20%	87,9	19,6
	PMMA2/PEBA 1b (80/20)	20%	87,4	25,3

La **figure 1** (ou graphe 1) représente le log de la résistivité surfacique pour différentes compositions : 100% PMMA1 ou 80% PMMA1 / 20% PEBA.

La résistivité surfacique de la matrice PMMA est diminuée d'au moins 2 décades par incorporation de 20% en poids de copolymère à blocs (PEBA) sur le poids total de la composition.

La **figure 2** (ou graphe 2) représente le Haze (%) en fonction de la teneur en PEBA (pour PEBA 1 et pour PEBA2) dans une composition à base de PMMA1.

Le Haze reste inférieur à 4% dans le cas des compositions de PMMA selon l'invention (comprenant du PEBA2), au contraire des compositions non conformes à l'invention comprenant du PEBA1).

Revendications

1- Composition transparente antistatique à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), comprenant :

- de 55 à 99,9% en poids de PMMA, et
 - de 0,1 à 45% en poids d'au moins un copolymère (PEBA) à blocs polyamide (PA) et à blocs polyéther (PE) comprenant du polyéthylène glycol (PEG),
- sur le poids total de la composition,
- ledit copolymère étant caractérisé en ce qu'il comporte entre 50% et 80% en poids de PEG sur le poids total de copolymère.

2- Composition selon la revendication 1, comprenant de :

- de 65 à 97%, de préférence de 70 à 95%, de préférence de 80 à 93%, de préférence de 80 à 88%, de préférence de 85 à 88%, en poids de PMMA, et
 - de 3 à 35%, de préférence de 5 à 30%, de préférence de 7 à 20%, de préférence de 12 à 20%, de préférence de 12 à 15%, en poids de copolymère comprenant du PEG,
- sur le poids total de la composition.

3- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit copolymère comporte de 55% à 75%, de préférence de 60 à 70%, en poids de PEG sur le poids total de copolymère.

4- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit au moins un bloc polyamide comprend au moins un des monomères de polyamide suivants: 6, 11, 12, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T et leurs mélanges ou copolymères ; et de préférence choisi parmi les monomères de polyamide suivants : 6, 11, 12, 6.10, 10.10, 10.12, et leurs mélanges ou copolymères.

5- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les blocs PA comprennent au moins 30%, de préférence au moins 50%, de

préférence au moins 75%, de préférence 100%, en poids de PA 11 sur le poids total de blocs PA.

6- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit copolymère comprend en outre au moins un polyether autre que le PEG, choisi parmi le PTMG, PPG, PO3G, et leurs mélanges.

7- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit copolymère comprend au moins un PEBA choisi parmi : PA6-PEG, PA11-PEG, PA12-PEG, PA10.10-PEG, PA10.12-PEG, et leurs mélanges ; et de préférence comprend le PA11-PEG.

8- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit copolymère comprenant des blocs PA et des blocs PE est un copolymère segmenté à blocs comprenant trois types de blocs différents, ledit copolymère étant choisi parmi les copolyétheresteramides et les copolyétheramideuréthanes.

9- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit copolymère présente une viscosité inhérente inférieure ou égale à 2 ; de préférence inférieure ou égale à 1,5 ; de préférence inférieure ou égale à 1,4 ; de préférence inférieure ou égale à 1,3 ; de préférence inférieure ou égale à 1,2.

10- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit PMMA, lesdits blocs PA et/ou lesdits blocs PE sont issus au moins partiellement de matières premières renouvelables.

11- Composition selon la revendication 13, comprenant une teneur en bio-carbone d'au moins 1%, qui correspond à un ratio isotopique de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'au moins $1,2 \cdot 10^{-14}$.

12- Composition selon la revendication 14, comprenant une teneur en bio-carbone supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à

75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement sensiblement égale à 100%.

13- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant pas de sel organique.

14- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre de 0,1 à 10%, de préférence de 0,1 à 5%, en poids d'au moins un sel organique à l'état fondu par rapport au poids total de la composition.

15- Composition selon la revendication 6, dans laquelle ledit au moins un sel organique comprend au moins un cation comprenant au moins une des molécules suivantes : ammonium, sulfonium, pyridinium, pyrrolidinium, imidazolium, imidazolinium, phosphonium, lithium, guanidinium, piperidinium, thiazolium, triazolium, oxazolium, pyrazolium, et leurs leurs mélanges.

16- Composition selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, dans laquelle ledit au moins un sel organique comprend au moins un anion comprenant au moins une des molécules suivantes : les imides, notamment bis(trifluorométhanesulfonyl)imide; les borates, notamment tétrafluoroborate; les phosphates, notamment hexafluorophosphate; les phosphinates et les phosphonates, notamment les alkyl-phosphonates ; les amides, notamment dicyanamide; les aluminates, notamment tetrachloroaluminate ; les halogénures, tels que les anions bromure, chlorure, iodure; les cyanates ; les acétates, notamment trifluoroacétate ; les sulfonates, notamment méthanesulfonate, trifluorométhanesulfonate ; les sulfates, notamment ethyl sulfate, hydrogène sulfate ; et leurs leurs mélanges.

17- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un agents améliorant la conductivité superficielle choisi parmi : des agents hygroscopiques ; des acides gras ; des lubrifiants ; des métaux ; des pellicules métalliques ; des poudres métalliques ; des nanopoudres métalliques ; des aluminosilicates ; des amines, telles que des amines

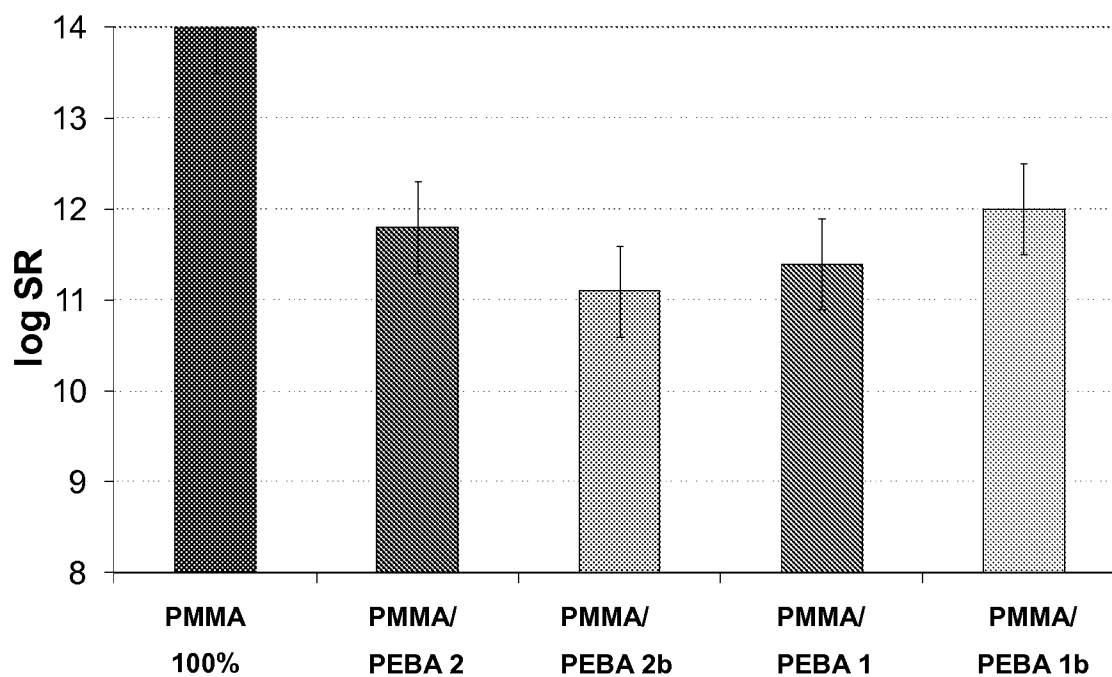
quaternaires ; des esters ; des fibres ; du noir de carbone ; des fibres de carbone ; des nanotubes de carbone ; du polyéthylène glycol ; des polymères intrinsèquement conducteurs, tels que des dérivés de polyaniline, de polythiophène, du polypyrrole ; des masterbatches ; et leurs mélanges.

18- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un additif et/ou adjuvant choisi parmi les charges organiques ou inorganiques, les renforts, les plastifiants, les stabilisants, les anti-oxydants, anti-UV, les retardateurs de flamme, le noir de carbone, les nanotubes de carbone ; les colorants minéraux ou organiques, les pigments, les colorants, les agents de démoulage, lubrifiants, moussants, les agents anti-choc, agents anti-retrait, les agents ignifugeants, les agents nucléants, et leurs mélanges.

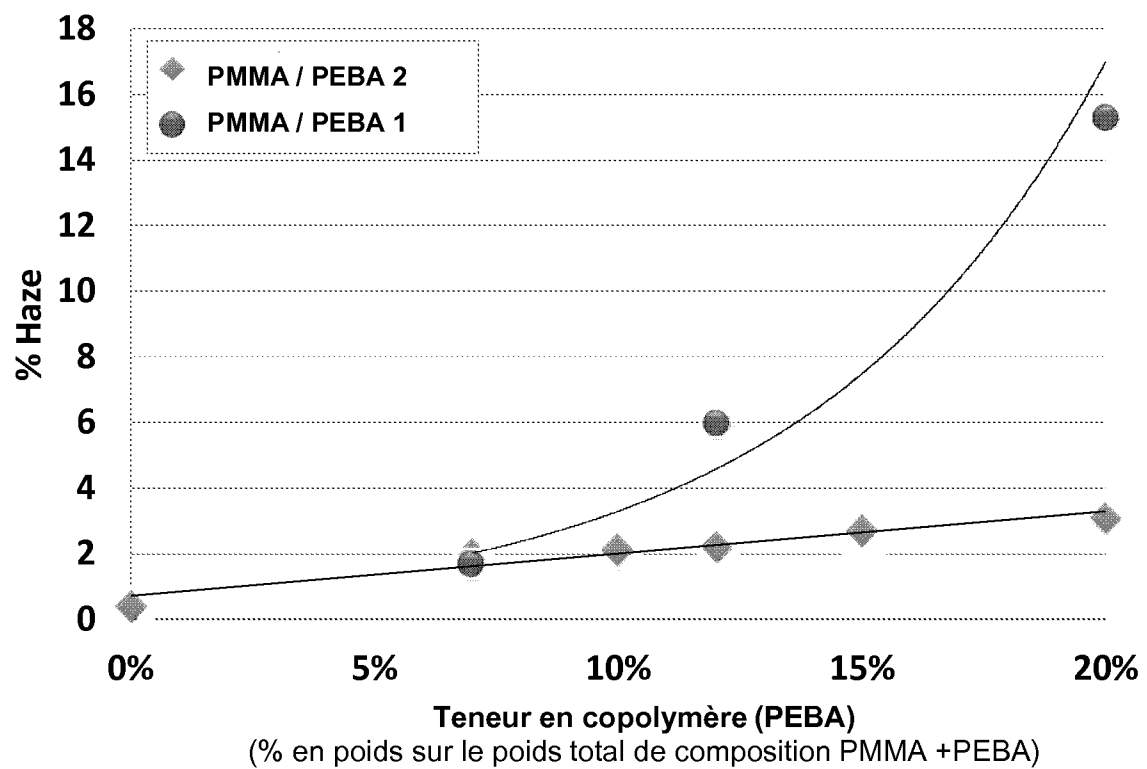
19- Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la fabrication d'au moins une partie des objets suivants : pièce industrielle, pièce automobile, accessoire de sécurité, enseigne, bandeau lumineux, panneau signalétique et publicitaire, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration, balle de contact, prothèse dentaire, implant en ophtalmologie, membrane pour hémodialyseur, fibres optique, objet d'art, sculpture, lentilles d'appareils photo, lentilles d'appareil photo jetable, support d'impression, notamment support d'impression directe avec encres UV pour tableau photo, vitre, toit panoramique.

Figure 1

Graphe 1 : Résistivité superficielle (log SR) pour différentes compositions :
100% PMMA ou 80% PMMA / 20% PEBA



2/2

Figure 2Graphe 2 : Haze = f (teneur en copolymère)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L33/12 C08L77/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/18111 A2 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]; MEUNIER GILLES [FR]) 15 March 2001 (2001-03-15) the whole document -----	1-19



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

7 May 2014

Date of mailing of the international search report

16/05/2014

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

Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0118111	A2	15-03-2001	
		AU 7298700 A	10-04-2001
		EP 1144505 A2	17-10-2001
		JP 2003508622 A	04-03-2003
		US 6525134 B1	25-02-2003
		WO 0118111 A2	15-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050711

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L33/12 C08L77/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/18111 A2 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]; MEUNIER GILLES [FR]) 15 mars 2001 (2001-03-15) le document en entier -----	1-19



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

7 mai 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/05/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Yannick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050711

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0118111	A2	15-03-2001	AU 7298700 A 10-04-2001
			EP 1144505 A2 17-10-2001
			JP 2003508622 A 04-03-2003
			US 6525134 B1 25-02-2003
			WO 0118111 A2 15-03-2001
