

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 125 821

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

21 08196

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 69/40** (2020.12), C 08 G 69/44, C 08 L 77/12,
53/00, C 09 K 3/16

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.07.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.02.23 Bulletin 23/05.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : PINEAU Quentin et LEMAITRE Marie-
Ange.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤④ Composition polymérique transparente antistatique.

⑤⑦ La présente invention concerne un copolymère à
blocs polyamide et à blocs polyéther comportant des motifs
aromatiques, ainsi que son utilisation comme additif antista-
tique. La présente invention concerne également une com-
position transparente antistatique comprenant au moins un
copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther et une
matrice de polymère thermoplastique.

FR 3 125 821 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition polymérique transparente anti-statique

Domaine de l'invention

- [0001] La présente invention concerne un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther comportant des motifs aromatiques, ainsi que son utilisation comme additif antistatique. La présente invention concerne également une composition transparente antistatique comprenant au moins un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther et une matrice de polymère thermoplastique.

Arrière-plan technique

- [0002] La formation et la rétention de charges d'électricité statique à la surface de la plupart des matières plastiques sont connues. Par exemple, la présence d'électricité statique sur des films thermoplastiques conduit ces films à se coller les uns aux autres rendant leur séparation difficile. La présence d'électricité statique sur des films d'emballage peut provoquer l'accumulation de poussières sur les objets à emballer et ainsi gêner leur utilisation. L'électricité statique peut aussi endommager des microprocesseurs ou des constituants de circuits électroniques. L'électricité statique peut en outre provoquer la combustion ou l'explosion de matières inflammables telles que, par exemple, les billes de polystyrène expansible qui contiennent du pentane.
- [0003] Des agents antistatiques pour polymères sont décrits dans l'art antérieur. Il s'agit généralement de surfactants ioniques du type amines éthoxylées ou sulfonates qu'on ajoute aux polymères. Cependant, les propriétés antistatiques des polymères incorporant ces surfactants dépendent de l'humidité ambiante et elles ne sont donc pas permanentes. En effet, ces surfactants ont tendance à migrer à la surface des polymères puis à disparaître.
- [0004] Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéther hydrophiles constituent une autre catégorie d'agents antistatiques, qui présentent l'avantage de ne pas migrer. Leurs propriétés antistatiques sont permanentes et indépendantes de l'humidité ambiante. On peut citer notamment les brevets JP 60023435 A, EP 242158, WO 0110951, EP 1046675 et EP 829520, qui décrivent des substrats polymères rendus antistatiques par ajout d'un copolymère à blocs polyéther et blocs polyamide dans leur composition.
- [0005] Par ailleurs, il est aujourd'hui recherché de conférer des propriétés anti-statiques à des polymères transparents. Or, il s'avère, que lorsque les additifs anti-statiques sont ajoutés à la matrice polymérique transparente, la transparence de l'ensemble est détériorée. En effet, comme détaillé ci-dessous, les additifs anti-statiques ont tendance à se positionner sur la surface du matériau. Si cet agencement est un avantage pour les

propriétés anti-statiques conférées au matériau, il a le désavantage d'influencer la transparence du matériau.

- [0006] En effet, il a été observé, lorsque des sels d'acide sulfonique, connus en tant qu'additifs anti-statiques, sont ajoutés à une matrice polymérique transparente, les propriétés anti-statiques ne sont plus permanentes. Les sels ont tendance à migrer à la surface et sont éliminés peu à peu suite à des frottements répétés ou bien suite à des nettoyages de cette surface.
- [0007] Des polymères à blocs ont également été utilisés en tant qu'additif antistatique pour des matrices transparentes.
- [0008] Le document US 2006/0281860 concerne une résine thermoplastique pour produire des moulages ayant une transparence suffisante, des bonnes propriétés antistatiques permanentes et des bonnes propriétés mécaniques. La composition de résine transparente de ce document comprend au moins un polymère à blocs et une résine transparente, avec une différence d'indice de réfraction entre le polymère à blocs et la résine transparente n'étant pas supérieure à 0,01. Le copolymère à blocs est composé d'un bloc lipophile contenant un cycle aromatique ayant un indice de réfraction non inférieur à 1,575 et une résistivité volumique de 10^{12} à 10^{17} Ω .cm et un bloc hydrophile contenant un cycle aromatique ayant une résistivité volumique de 10^5 à 10^{11} Ω .cm et une température de dégradation thermique de 250 à 380°C.
- [0009] Le document JP 2016166332 concerne un agent antistatique, qui donne à un article moulé une excellente transparence et également des propriétés antistatiques et des propriétés mécaniques permanentes. L'agent antistatique contient un polymère à blocs et a un indice de réfraction de 1,500-1,600, le polymère à blocs ayant un bloc d'au moins un polymère hydrophobe choisi dans le groupe constitué de polyamides, polyoléfines et polyamide-imides, un bloc d'un polymère hydrophile, et un bloc d'un polyéther hydrophobe contenant un cycle aromatique en tant qu'unités constitutives.
- [0010] Or, ces solutions proposées ne sont pas satisfaisantes.
- [0011] Il existe donc un réel besoin de fournir une composition transparente à propriétés antistatiques permanentes, sans affecter les propriétés mécaniques de la composition.

Résumé de l'invention

- [0012] L'invention concerne en premier lieu un copolymère à blocs, comprenant au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther (PEBA), caractérisé en ce que :
- le bloc polyamide comporte au moins une unité de formule XDY, dans laquelle :
XD désigne un motif issu de la m-xylylènediamine (MXD), la p-xylylènediamine (PXD) et leurs mélanges, et de préférence la m-xylylènediamine et
Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique aliphatique, linéaire ou ramifié, cycloaliphatique, ou aromatique, comportant de 4 à 36 atomes de carbone ;

- le bloc polyéther comprend des motifs d'oxyde d'éthylène, en une teneur supérieure ou égale à 20 % par rapport au poids total du copolymère ;
 - la teneur en motifs aromatiques est de 20 à 80 % par rapport au poids total du copolymère ; et
 - le copolymère présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51.
- [0013] Selon certains modes de réalisation, le diacide carboxylique (Y) est choisi parmi les diacides aliphatiques ayant de 6 à 36 atomes de carbone, de préférence de 9 à 18 atomes de carbone, en particulier l'acide 1,10-décanedicarboxylique (noté 10), l'acide 1,11-undécanedicarboxylique (noté 11), l'acide 1,12-dodécanedicarboxylique (noté 12), l'acide 1,14-tétradécanedicarboxylique (noté 14) et l'acide 1,18-octadécanedicarboxylique (noté 18), les diacides carboxyliques aromatiques ayant de 6 à 36 atomes de carbone, en particulier l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I), l'acide naphthalène dicarboxylique (noté N), l'acide 2,5-furanedicarboxylique.
- [0014] Selon certains modes de réalisation, le bloc polyamide comporte au moins un motif supplémentaire de formule Z dans laquelle Z désigne un motif obtenu par polycondensation de motifs aminoacide, de motifs lactame ou bien de motifs répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide carboxylique en Cb) dans laquelle le Ca et le Cb pouvant chacun comporter de 4 à 36 atomes de carbone.
- [0015] Selon certains modes de réalisation, le bloc polyamide est choisi parmi: XDI, XDT, XD10/XDI, XD10/XDT, 11/XDI, 11/XDT, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT.
- [0016] Selon certains modes de réalisation, les motifs d'oxyde d'éthylène sont issus du polyéthylène glycol ou de polyétheramines comprenant des motifs d'oxyde d'éthylène.
- [0017] L'invention concerne également une composition polymérique transparente anti-statique comprenant :
- (a) au moins un copolymère à blocs, comprenant au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, dans lequel le bloc polyamide comporte au moins une unité de formule AY, dans laquelle :
 - A désigne un motif issu d'une diamine aliphatique, linéaire ou ramifiée, cycloaliphatique, ou alkylaromatique, comportant de 4 à 36 atomes de carbone, et
 - Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique tel que défini ci-dessus;
 - la teneur en bloc polyéther des motifs d'oxyde d'éthylène est supérieure ou égale à 30 % par rapport au poids total du copolymère ;
 - la teneur en motifs aromatiques est de 20 à 80 % par rapport au poids total du copolymère ; et
 - le copolymère présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51 ; et
 - (b) une matrice de polymère thermoplastique transparente comprenant au moins un polymère thermoplastique présentant un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51.

- [0018] Selon certains modes de réalisation, la diamine (A) est choisie parmi la butanediamine (noté 4), la pentanediamine (noté 5), l'hexanediamine (noté 6), l'heptanediamine (noté 7), l'octanediamine (noté 8), la nonanediamine (noté 9), la décanediamine (noté 10), l'undécanediamine (noté 11), la dodécanediamine (noté 12), la tridécanediamine (noté 13), la tétradécanediamine (noté 14), l'hexadécanediamine (noté 16), l'octadécanediamine (noté 18), l'octadécènediamine (noté 18), l'eicosanediamine (noté 20), la docosanediamine (noté 22) et les diamines obtenues à partir d'acides gras, le bis- (3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (noté BMACM ou MACM), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (noté PACM) et l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (noté PACP), la m-xylylènediamine (MXD), la p-xylylènediamine (PXD) et leurs mélanges, et de préférence la m-xylylènediamine.
- [0019] Selon certains modes de réalisation, les motifs d'oxyde d'éthylène sont issus du polyéthylène glycol ou de polyétheramines comprenant des motifs d'oxyde d'éthylène.
- [0020] Selon certains modes de réalisation, le polymère thermoplastique de la matrice est choisi parmi le polycarbonate (PC), le polystyrène, le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polyéthylène téréphtalate glycolisé (PETG), le polysulphone, l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le styrène acrylonitrile (SAN), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA), leurs copolymères et leurs alliages.
- [0021] Selon un mode de réalisation, le bloc polyamide comporte en outre au moins un motif obtenu par polycondensation de motifs aminoacide ou de lactame.
- [0022] Selon certains modes de réalisation, le bloc polyamide du copolymère est choisi parmi 6I/6T, 4I/4T, 11/10T, 11T, 5I/5T, XDI, 11/XDI, XDT, XD10/XDI, XD10/XDT, 11/XDT, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT et/ou la matrice de polymère thermoplastique est choisie parmi le PC, le PET, le PETG, et/ou la teneur en motifs aromatiques est de 35 à 60 % par rapport au poids total du copolymère.
- [0023] Selon certains modes de réalisation, la composition comprend en outre un sel organique.
- [0024] L'invention concerne également l'utilisation du copolymère tel que décrit ci-dessus, comme additif antistatique.
- [0025] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit une composition transparente, plus particulièrement une composition de polymère transparente, à propriétés antistatiques permanentes sans affecter les propriétés mécaniques de la composition.
- [0026] Cela est accompli grâce à l'incorporation d'un copolymère spécifique dans une matrice de polymère thermoplastique transparente. Plus particulièrement, d'un côté la présence d'un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther comprenant une teneur massique en motifs d'oxyde d'éthylène (en tant que blocs polyéthers) supérieure ou égale à 20 % par rapport à la masse du copolymère, et de l'autre côté la présence

des groupements aromatiques dans le copolymère à une teneur massique de 20 à 80 % par rapport à la masse du copolymère, permettent non seulement d'améliorer les propriétés antistatiques de la composition, mais aussi d'obtenir un indice de réfraction élevé. Cet indice de réfraction, qui peut être supérieur ou égal à 1,51, est proche de l'indice de réfraction de la matrice utilisée, ce qui permet de former une composition sans impacter la transparence de la matrice.

Description détaillée

- [0027] L'invention est maintenant décrite plus en détails et de façon non limitative dans la description qui suit.
- [0028] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874- 1 : 1992 « Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1 : Désignation », notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connu de l'homme du métier.
- [0029] On entend par le terme « copolymère » un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère chimiquement différents, appelés comonomères. Un copolymère est donc formé d'au moins deux motifs de répétition différents. Il peut également être formé de trois ou plus motifs de répétition. Plus spécifiquement, on entend par le terme « copolymère à bloc » désigner des copolymères au sens précité, dans lesquels au moins deux blocs de monomère distincts sont liés par liaison covalente. La longueur des blocs peut être variable. De préférence, les blocs sont composés de 1 à 1000, de préférence 1 à 100, et en particulier 1 à 50 unités de répétition, respectivement. Le lien entre les deux blocs de monomère peut parfois exiger un motif non répétitif intermédiaire appelée bloc de jonction.
- [0030] Copolymère à blocs comprenant au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther (PEBA)
- [0031] Les copolymères PEBA résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telle que, entre autres :
- 1) blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diacides carboxyliques,
 - 2) blocs polyamides à bouts de chaînes diacides carboxyliques 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, ou encore
 - 3) blocs polyamides à bouts de chaînes diacides carboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.
- [0032] Les blocs polyamides à bouts de chaînes diacides carboxyliques 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.

- [0033] Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire.
- [0034] *Bloc polyamide*
- [0035] Dans l'unité de formule XDY selon l'invention :
- XD désigne un motif issu de la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine et leurs mélanges, et de préférence la m-xylylènediamine, et
- Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique comportant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence, de 6 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique.
- [0036] Le diacide carboxylique (Y) peut être aliphatique, linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique.
- [0037] Le diacide aliphatique peut être choisi parmi l'acide succinique (n=4), l'acide pentanedioïque (n=5), l'acide adipique (n=6), l'acide heptanedioïque (n=7), l'acide octanedioïque (n=8), l'acide azélaïque (n=9), l'acide sébacique (n=10), l'acide undécanedioïque (n=11), l'acide dodécanedioïque (n=12), l'acide brassylique (n=13), l'acide tétradécanedioïque (n=14), l'acide hexadécanedioïque (n=16), l'acide octadécanedioïque (n=18), l'acide octadécènedioïque (n=18), l'acide eicosanedioïque (n=20), l'acide docosanedioïque (n=22) et les dimères d'acides gras. Les dimères d'acides gras mentionnés ci-dessus sont des acides gras dimérisés obtenus par oligomérisation ou polymérisation d'acides gras monobasiques insaturés à longue chaîne hydrocarbonée (tels que l'acide linoléïque et l'acide oléïque), comme décrit notamment dans le document EP 0 471 566.
- [0038] Le diacide cycloaliphatique peut comporter les squelettes carbonés suivants norbornyl méthane, cyclohexylméthane, di cyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl)propane.
- [0039] Le diacide aromatique peut être choisi parmi l'acide téréphthalique (noté T), isophthalique (noté I) et naphthaléniques (noté N), l'acide 2,5-furanedicarboxylique, et les diacides naphthaléniques.
- [0040] Avantagusement, les unités XDY sont choisis parmi MXD10, MXD11, PXD10, PXD11, MXDT, MXDI, PXDT et PXDI.
- [0041] Le motif supplémentaire Z selon l'invention désigne un motif obtenu par polycondensation de motifs aminoacide, de motifs lactame ou bien de motifs répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb). Le bloc polyamide peut être alors de formule XDY/Z.

- [0042] Les motifs aminoacides peuvent être choisis parmi l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.
- [0043] Les motifs lactames peuvent être choisis parmi la pyrrolidinone, la 2-pipéridinone, l'énantholactame, le caprylolactame, le pelargolactame, le décanolactame, l'undecanolactame, et le lauryllactame.
- [0044] Concernant les motifs répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), le motif (diamine en Ca) est choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiées, les diamines cycloaliphatiques, et le motif (diacide en Cb), pouvant être choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiées, cycloaliphatique, ou aromatique, est tel que défini ci-dessus pour le motif Y.
- [0045] La diamine aliphatique et linéaire, typiquement de formule $H_2N-(CH_2)_m-NH_2$, peut être choisi parmi la butanediamine ($m=4$), la pentanediamine ($m=5$), l'hexanediamine ($m=6$), l'heptanediamine ($m=7$), l'octanediamine ($m=8$), la nonanediamine ($m=9$), la décanediamine ($m=10$), l'undécanediamine ($m=11$), la dodécanediamine ($m=12$), la tri-décane di amine ($m=13$), la tétradécanediamine ($m=14$), l'hexadécanediamine ($m=16$), l'octadécanediamine ($m=18$), l'octadécènediamine ($m=18$), l'eicosanediamine ($m=20$), la docosanediamine ($m=22$) et les diamines obtenues à partir d'acides gras.
- [0046] Lorsque la diamine est aliphatique et ramifiée, elle peut comporter un ou plusieurs substituant(s) méthyle ou éthyle sur la chaîne principale, par exemple, choisi parmi la 2,2,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, la 2,4,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, le 1,3-di-aminopentane, la 2-méthyl-1,5-pentanediamine, la 2-méthyl-1,8-octanediamine.
- [0047] La diamine cycloaliphatique peut être choisie parmi le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)propane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)butane, le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (PACM) et l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (PACP). Il peut également comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, di(cyclohexyl)propane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).
- [0048] Avantagusement, les blocs PA des formules XDY/Z sont choisis parmi les blocs XD10/XD11, 11/XDI, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT, XD10/XDI/XDN, 11/XDI/XDN.
- [0049] Le copolymère PEBA peut comprendre des blocs polyamide en une teneur su-

périeure ou égale à 35 % en poids par rapport au poids total du copolymère.

[0050] De préférence, la masse molaire en nombre M_n des blocs PA est comprise entre 400 et 20000 g/mol, et de préférence entre 500 et 10000 g/mol.

[0051] *Bloc polyéther*

[0052] 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).

[0053] Le copolymère selon l'invention comprend des motifs d'oxyde d'éthylène (PEG).

[0054] Le copolymère peut comprendre éventuellement des motifs d'oxyde de propylène (PPG), des motifs d'oxyde de polytriméthylène (PO3G), et/ou des motifs d'oxyde de tétraméthylène (PTMG) appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.

[0055] Les blocs polyéthers peuvent être les blocs polyétherdiols, qui 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.

[0056] Le copolymère PEBA selon l'invention comprend des motifs d'oxyde d'éthylène à une teneur supérieure ou égale à 20 %, de préférence supérieure ou égale à 25 %, de préférence supérieure ou égale à 30 % de préférence supérieure ou égale à 40 %, et encore de préférence supérieure ou égale à 50 % en poids par rapport au poids total du copolymère. De préférence, le copolymère PEBA selon l'invention comprend des motifs d'oxyde d'éthylène à une teneur de 20 à 80 %, et encore de préférence de 25 à 55 % en poids par rapport au poids total du copolymère.

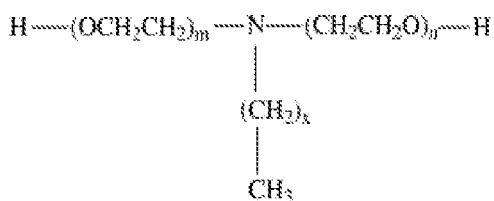
[0057] Selon certains modes de réalisation, le copolymère de la composition comprend en outre au moins un polyéther autre que le PEG, choisi parmi le PTMG, PPG, PO3G, et leurs mélanges.

[0058] On peut également utiliser des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphénols, tels que par exemple le bisphénol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP613919.

[0059] De préférence, le copolymère selon l'invention ne comporte pas de bloc polyéther issu du bisphénol éthoxylé. En effet, il a été constaté, qu'en absence de ce motif polyéther, les propriétés mécaniques conférées par le copolymère étaient renforcées.

[0060] 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 :

[0061] [Chem.1]



[0062] 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 Arkema et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

[0063] Les blocs polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH₂, de tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelés 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).

[0064] De préférence, les motifs d'oxyde d'éthylène peuvent être issus du polyéthylène glycol ou des polyétheramines comprenant des motifs d'oxyde d'éthylène.

[0065] 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).

[0066] 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.

[0067] Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en MXD10, MXD11, PXD10, PXD11, MXDT, MXDI, PXDT et PXDI; et des blocs polyétherdiol ou polyétheramines comprenant des motifs d'oxyde d'éthylène.

[0068] Encore de préférence, le copolymère selon l'invention est choisi parmi : PA MXD10-PEG, PA MXD11-PEG, PA PXD10-PEG, PA PXD11-PEG, PA MXDT-PEG, PA MXDI-PEG, PA PXDT-PEG, PA PXDI-PEG, et/ou leurs mélanges.

[0069] *Motifs aromatiques*

[0070] Le copolymère PEBA selon l'invention comprend de 20 à 80 %, de préférence de 20 à 60%, préférentiellement de 25 à 55%, en poids par rapport au poids totale du co-

polymère de motifs aromatiques.

- [0071] Par « *motifs aromatiques* », on entend dans le cadre de l'invention chaque motif comprenant un groupement aromatique issu d'un monomère. Ce motif peut être présent dans le bloc PA et/ou le bloc PE du copolymère PEBA, par exemple, les motifs XD, et éventuellement, s'ils sont présents, les motifs téréphatique, isophtalique, ou encore le bisphénol éthoxylé. Ainsi, tout motif, qui comporte un groupe aromatique est pris en compte pour le calcul de cette teneur pondérale.
- [0072] Selon un mode de réalisation, le copolymère à blocs selon l'invention consiste en au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, caractérisé en ce que :
- le bloc polyamide comporte au moins une unité de formule XDY, dans laquelle :
XD désigne un motif issu de la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine et leurs mélanges, et de préférence la m-xylylènediamine et
Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique aliphatique, linéaire ou ramifié, cycloaliphatique, ou aromatique comportant de 4 à 36 atomes de carbone ;
 - le bloc polyéther comprend des motifs d'oxyde d'éthylène, en une teneur supérieure ou égale à 20 % par rapport au poids total du copolymère ;
 - la teneur en motifs aromatiques est de 20 à 80 % par rapport au poids total du copolymère ; et
 - le copolymère présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51.
- [0073] Selon certains modes de réalisation, le copolymère selon l'invention est un copolymère 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. Ledit tribloc peuvent être 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.
- [0074] Le copolymère selon l'invention présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51, de préférence supérieur ou égal à 1,52, de préférence supérieur ou égal à 1,53 et encore de préférence supérieur ou égal à 1,55. Par exemple l'indice de réfraction peut être de 1,51 à 1,52 ; ou de 1,52 à 1,54 ; ou de 1,54 à 1,56 ; ou de 1,56 à 1,58 ; ou de 1,58 à 1,60 ; ou de 1,60 à 1,62 ; ou de 1,62 à 1,64 ; ou de 1,64 à 1,66 ; ou de 1,66 à 1,68 ; ou de 1,68 à 1,70. L'indice de réfraction peut être mesuré de manière connue à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.
- [0075] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA peut valoir par exemple de préférence de 400 à 10000 g/mol, plus préférentiellement de 500 à 10000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de 400 à

500 g/mol, ou 500 à 600 g/mol, ou de 600 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 9000 g/mol, ou de 9000 à 10000 g/mol.

[0076] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers peut valoir de préférence de 100 à 3000 g/mol, plus préférentiellement de 200 à 3000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de 100 à 200 g/mol, ou de 200 à 500 g/mol, ou de 500 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol.

[0077] La masse molaire moyenne en nombre peut être fixée par la teneur en limiteur de chaîne. Elle peut être calculée selon la relation :

$$[0078] \quad M_n = n_{\text{monomère}} \times MW_{\text{motif de répétition}} / n_{\text{limiteur de chaîne}} + MW_{\text{limiteur de chaîne}}$$

[0079] Dans cette formule, $n_{\text{monomère}}$ représente le nombre de moles de monomère, $n_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente le nombre de moles de limiteur diacide en excès, $MW_{\text{motif de répétition}}$ représente la masse molaire du motif de répétition, et $MW_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente la masse molaire du diacide en excès.

[0080] Des protocoles de mesure de M_n sont détaillés dans l'article « Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) - II. Characterization and properties of the multiblock copolymers », Maréchal et al., Polymer, Volume 41, 2000, 3561–3580.

[0081] Avantageusement, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère vaut de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 18, encore plus préférentiellement de 0,6 à 15. Ce rapport massique peut être calculé en divisant la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides par la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers. En particulier, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère peut être de 0,1 à 0,2, ou de 0,2 à 0,3, ou de 0,3 à 0,4, ou de 0,4 à 0,5, ou de 0,5 à 0,6, ou de 0,6 à 0,7, ou de 0,7 à 0,8, ou de 0,8 à 0,9, ou de 0,9 à 1, ou de 1 à 1,5, ou de 1,5 à 2, ou de 2 à 2,5, ou de 2,5 à 3, ou de 3 à 3,5, ou de 3,5 à 4, ou de 4 à 4,5, ou de 4,5 à 5, ou de 5 à 5,5, ou de 5,5 à 6, ou de 6 à 6,5, ou de 6,5 à 7, ou de 7 à 7,5, ou de 7,5 à 8, ou de 8 à 8,5, ou de 8,5 à 9, ou de 9 à 9,5, ou de 9,5 à 10, ou de 10 à 11, ou de 11 à 12, ou de 12 à 13, ou de 13 à 14, ou de 14 à 15, ou de 15 à 16, ou de 16 à 17, ou de 17 à 18, ou de 18 à 19, ou de 19 à 20.

[0082] De manière avantageuse, le copolymère PEBA a une dureté Shore D supérieure ou égale à 30. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.

[0083] Avantageusement, le copolymère présente une viscosité inhérente comprise entre 0,6 et 2 ; de préférence comprise entre 0,6 et 1,5 ; de préférence entre 0,8 et 1,4.

- [0084] 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.
- [0085] Le copolymère PEBA décrit ci-dessus peut être utilisé comme additif antistatique dans une composition (par exemple dans une composition comprenant une matrice de polymère thermoplastique) afin d'améliorer les propriétés antistatiques de ladite composition.

Composition polymérique transparente antistatique

- [0086] Par « *composition transparente* », on entend une composition présentant une 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.
- [0087] Par « *composition antistatique* », on entend une composition dont la résistivité superficielle (ou surfacique) est inférieure à 10^{12} ohm/carré mesurée selon la norme ASTM D257.
- [0088] Le bloc polyamide du copolymère (a) comprend au moins une unité formule AY, dans laquelle :
- A désigne un motif issu d'une diamine aliphatique, linéaire ou ramifiée, cycloaliphatique, ou alkylaromatique, et
- Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique tel que défini ci-dessus.
- [0089] Les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiées et cycloaliphatiques sont telles que définie ci-dessus pour la diamine en Ca.
- [0090] La diamine alkylaromatique peut être choisi parmi la m-xylylènediamine et la p-xylylènediamine.
- [0091] Selon un mode de réalisation, le motif A est choisi parmi la butanediamine (noté 4), la pentanediamine (noté 5), l'hexanediamine (noté 6), l'heptanediamine (noté 7), l'octanediamine (noté 8), la nonanediamine (noté 9), la décanediamine (noté 10), l'undécanediamine (noté 11), la dodécanediamine (noté 12), la tridécanediamine (noté 13), la tétradécanediamine (noté 14), l'hexadécanediamine (noté 16), l'octadécanediamine (noté 18), l'octadécènediamine (noté 18), l'eicosanediamine (noté 20), la docosanediamine (noté 22) et les diamines obtenues à partir d'acides gras, le bis- (3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (noté BMACM ou MACM), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (noté PACM) et l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (noté PACP), la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine et leurs mélanges, et de préférence la m-xylylènediamine.
- [0092] Le diacide Y est comme défini ci-dessus.
- [0093] Le bloc polyéther est comme défini ci-dessus.

- [0094] Selon un mode de réalisation, le bloc polyamide compris dans la composition comporte en outre au moins un motif obtenu par polycondensation de motifs aminoacide ou de lactame tels que décrits ci-dessus.
- [0095] De préférence, les blocs polyamide du copolymère présent dans la composition selon l'invention sont choisis parmi 6I/6T, 4I/4T, 11/10T, 11T, 5I/5T, XDI, 11/XDI, XDT, XD10/DXI, XD10/DXT, 11/XDT, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT, XD10/XDI/XDN, 11/XDI/XDN.
- [0096] Selon certains modes de réalisation, le copolymère compris dans la composition selon l'invention peut être un tribloc, le troisième bloc étant comme décrit ci-dessus.
- [0097] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de préférence de 400 à 10000 g/mol, plus préférentiellement de 500 à 6000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de 400 à 500 g/mol, ou 500 à 600 g/mol, ou de 600 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 9000 g/mol, ou de 9000 à 10000 g/mol.
- [0098] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de préférence de 100 à 3000 g/mol, plus préférentiellement de 200 à 2000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de 100 à 200 g/mol, ou de 200 à 500 g/mol, ou de 500 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol.
- [0099] Avantageusement, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère vaut de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 18, encore plus préférentiellement de 0,6 à 15. Ce rapport massique peut être calculé en divisant la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides par la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers. En particulier, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère peut être de 0,1 à 0,2, ou de 0,2 à 0,3, ou de 0,3 à 0,4, ou de 0,4 à 0,5, ou de 0,5 à 0,6, ou de 0,6 à 0,7, ou de 0,7 à 0,8, ou de 0,8 à 0,9, ou de 0,9 à 1, ou de 1 à 1,5, ou de 1,5 à 2, ou de 2 à 2,5, ou de 2,5 à 3, ou de 3 à 3,5, ou de 3,5 à 4, ou de 4 à 4,5, ou de 4,5 à 5, ou de 5 à 5,5, ou de 5,5 à 6, ou de 6 à 6,5, ou de 6,5 à 7, ou de 7 à 7,5, ou de 7,5 à 8, ou de 8 à 8,5, ou de 8,5 à 9, ou de 9 à 9,5, ou de 9,5 à 10, ou de 10 à 11, ou de 11 à 12, ou de 12 à 13, ou de 13 à 14, ou de 14 à 15, ou de 15 à 16, ou de 16 à 17, ou de 17 à 18, ou de 18 à 19, ou de 19 à 20.
- [0100] De manière avantageuse, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une dureté Shore D supérieure ou égale à 30. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.

- [0101] Le copolymère compris dans la composition selon l'invention présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51, de préférence supérieur ou égal à 1,52, de préférence supérieur ou égal à 1,53 et encore de préférence supérieur ou égal à 1,55. Par exemple l'indice de réfraction peut être de 1,51 à 1,52 ; ou de 1,52 à 1,54 ; ou de 1,54 à 1,56 ; ou de 1,56 à 1,58 ; ou de 1,58 à 1,60 ; ou de 1,60 à 1,62 ; ou de 1,62 à 1,64 ; ou de 1,64 à 1,66 ; ou de 1,66 à 1,68 ; ou de 1,68 à 1,70. L'indice de réfraction peut être mesuré de manière connue à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.
- [0102] Avantageusement, le copolymère présente une viscosité inhérente comprise entre 0,6 et 2, de préférence comprise entre 0,6 et 1,5, de préférence entre 0,8 et 1,4.
- [0103] La composition selon l'invention peut avoir une teneur massique en copolymère PEBA de 0,1 à 45% et de préférence de 3 à 35%, préférentiellement de 5 à 30%, ou encore plus préférentiellement de 5 à 20%, par rapport au poids de la composition.
- [0104] La composition selon l'invention comprend également une matrice de polymère thermoplastique transparente présentant un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51.
- [0105] De préférence, la différence d'indice de réfraction entre le copolymère et la matrice de polymère thermoplastique transparente est inférieure à 0,02.
- [0106] Cette matrice thermoplastique comprend au moins un polymère thermoplastique, homopolymère ou copolymère, choisi parmi : des polyoléfines, des polyamides, des polymères fluorés, des polyesters saturés, du polycarbonate (PC), des résines styréniques, des polysulphones, des copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther, des copolymères à blocs polyester et blocs polyéther, des copolymères à blocs polyamide, à blocs polyéther et à blocs polyester, des copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, des copolymères de l'éthylène et de l'alcool vinylique (EVOH), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le polysulphone, le styrène acrylonitrile (SAN), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA), du polyacétal, des polycétones leurs copolymères et leurs alliages.
- [0107] Selon des modes de réalisation préférés, la matrice thermoplastique peut comprendre un polymère choisi parmi le polycarbonate, le polystyrène, le polytéréphtalate d'éthylène, le polyéthylène téréphtalate glycolisé, le polysulphone, l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le styrène acrylonitrile (SAN), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA), leurs copolymères et leurs alliages.
- [0108] Plus particulièrement, la matrice de la composition selon l'invention est choisie parmi le polycarbonate, le polytéréphtalate et le polyéthylène téréphtalate glycolisé.
- [0109] Par « *matrice* », on entend au sens de la présente invention un matériau présent en une teneur supérieure à 50% en poids de la composition.
- [0110] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, le bloc polyamide du copolymère est choisi parmi 6I/6T, 4I/4T, 11I/10T, 11T, 5I/5T, XDI, 11/XDI, XDT, XD10/XDI, XD10/XDT, 11/XDT, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT ; la matrice

de polymère thermoplastique est choisie parmi le PC, le PET, le PETG et la teneur en motifs aromatiques étant de 35 à 60 % par rapport au poids total du copolymère.

- [0111] La composition selon l'invention peut avoir une teneur massique en matrice thermoplastique de 55 à 99,9% et de préférence de 65 à 97%, préférentiellement de 70 à 95%, encore plus préférentiellement de 80 à 93%, par rapport au poids de la composition.
- [0112] 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.
- [0113] Néanmoins, il est possible d'incorporer un sel organique à la composition selon l'invention, pour améliorer encore ses performances antistatiques.
- [0114] 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.
- [0115] Les sels organiques sont des sels constitués de cations organiques associés avec des anions inorganiques ou organiques.
- [0116] 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.
- [0117] 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.
- [0118] 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 alkyl-phosphonates ; les amides, notamment dicyanamide (abrégé DCA⁻) ; les aluminates, notamment tétrachloroaluminate (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 éthyle sulfate, hydrogène sulfate, et leurs mélanges.

[0119] 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.

[0120] A titre d'exemples de sels organiques utilisables dans la composition 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.

[0121] 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 ;

[0122] 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.

[0123] On peut citer les sels organiques à base de cation imidazolium associant par exemple :

- un cation H-méthylimidazolium avec un anion chlorure ;
- un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, tétrachloroaluminate, éthyl-phosphonate ou méthyl-phosphonate, méthanesulfonate, éthyl-sulfate, éthyl-sulfonate ;
- un cation 1-butyl-3-méthylimidazolium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, tétrachloroaluminate, acétate, hydrogen sulfate, trifluoroacetate, méthanesulfonate ;
- un cation 1,3-diméthylimidazolium avec un anion méthyl-phosphonate ;
- un cation 1-propyl-2,3-diméthylimidazolium avec un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium avec un anion tétrafluoroborate bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium avec un anion tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-octyl-3-méthylimidazolium avec un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-ethanol-3-méthylimidazolium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, dicyanamide.

[0124] 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 éthylsulfate, 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.

[0125] 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-méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, Méthyle-1-octyl-1-pyrrolidinium chlorure, 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium bromure.

[0126] On peut citer en outre les sels organiques associant :

- un cation 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium avec un anion bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate;
- un cation 1-butyl-1-methylpyrrolidinium avec un anion chlorure, bromure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, dicyanamide, acétate ou hydrogen sulfate ;
- un cation N-propyl-N-méthylpyrrolidinium avec un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ;
- un cation 1-méthyl-1-propylpiperidinium avec un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

[0127] 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.

[0128] 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.

[0129] 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. Avantageusement, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un sels inorganique, c'est-à-dire un sel de métal alcalin ou sel de métal 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 brom-

hydrique, 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.

- [0130] 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.
- [0131] La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un additif choisi parmi des stabilisants, des plastifiants, des lubrifiants, des charges naturelles ou organiques, des colorants, des pigments, de nacrés, des agents antimicrobiens, des agents ignifugeants, des agents antistatiques, des agents modifiant la viscosité du copolymère, les renforts, les stabilisants, les anti-oxydants, anti-UV, les retardateurs de flamme, les agents de démoulage, les agents anti-choc, agents anti-retrait, les agents moussant, les agents nucléants, et/ou tout autre additif ou adjuvant déjà cité et bien connu de l'homme du métier dans le domaine des polymères thermoplastiques.
- [0132] 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.
- [0133] 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.
- [0134] Les compositions transparentes de l'invention ont des propriétés antistatiques améliorées en raison de la diminution de résistivité superficielle apportée par le copolymère PEBA comme détaillé précédemment. La composition selon l'invention 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

[0135] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

[0136] Les copolymères illustrés dans le tableau ci-dessous sont préparés par mélange des monomères à l'état fondu.

[0137] Le tableau reprend la teneur pondérale des blocs présents dans le copolymère.

[0138] [Tableaux1]

PEBA	PA 11 (%)	PA MXD10 (%)	PA MXDI (%)	PEG (%)	IR	Teneur en motifs aromatiques (%)
1	50	-	20	30	1,510	20
2	30	-	40	30	1,545	40
3	-	70	-	30	1,533	28,2 *
4	-	55	15	30	1,543	37,1
5	-	40	30	30	1,562	46,1
6	15	-	55	30	1,600	55,0
7	-	60	10	30	1,538	34,1
8	35	-	35	30	1,542	35,0
9	25	-	45	30	1,556	45,0

[0139] 11 = motif issu de la polycondensation d'acide undécanedioïque

MXD10 = motif issu de la polycondensation de m-xylylènediamine et d'acide sébacique

MXDI = motif issu de la polycondensation de m-xylylènediamine et d'acide isophtalique

PEG : polyéthylèneglycol

IR = indice de réfraction mesuré à l'aide du réfractomètre d'Abbe selon la norme ISO 489.

* la teneur en motifs aromatiques pour le copolymère 3 est mesurée comme suit :

$$\text{Mm (MXD)} / (\text{Mm (MXD)} + \text{Mm (10)} \times 70 = 28.2 \%$$

Revendications

- [Revendication 1] Copolymère à blocs, comprenant au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, caractérisé en ce que :
- le bloc polyamide comporte au moins une unité de formule XDY, dans laquelle :
 - XD désigne un motif issu de la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine et leurs mélanges, et de préférence la m-xylylènediamine et
 - Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique aliphatique, linéaire ou ramifié, cycloaliphatique, ou aromatique, comportant de 4 à 36 atomes de carbone ;
 - le bloc polyéther comprend des motifs d'oxyde d'éthylène, en une teneur supérieure ou égale à 20 % par rapport au poids total du copolymère ;
 - la teneur en motifs aromatiques est de 20 à 80 % par rapport au poids total du copolymère ; et
 - le copolymère présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51.
- [Revendication 2] Copolymère selon la revendication 1, dans lequel le diacide carboxylique (Y) est choisi parmi les diacides aliphatiques ayant de 6 à 36 atomes de carbone, de préférence de 9 à 18 atomes de carbone, en particulier l'acide 1,10-décanedicarboxylique (noté 10), l'acide 1,11-undécanedicarboxylique (noté 11), l'acide 1,12-dodécanedicarboxylique (noté 12), l'acide 1,14-tétradécanedicarboxylique (noté 14) et l'acide 1,18-octadécanedicarboxylique (noté 18), les diacides carboxyliques aromatiques ayant de 6 à 36 atomes de carbone, en particulier l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I), l'acide naphthalène dicarboxylique (noté N), l'acide 2,5-furanedicarboxylique.
- [Revendication 3] Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bloc polyamide comporte au moins un motif supplémentaire de formule Z dans laquelle Z désigne un motif obtenu par polycondensation de motifs aminoacide, de motifs lactame ou bien de motifs répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide carboxylique en Cb) dans laquelle le Ca et le Cb pouvant chacun comporter de 4 à 36 atomes de carbone.
- [Revendication 4] Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc polyamide est choisi parmi : XDI, XDT, XD10/DXI,

- XD10/XDT, 11/XDI, 11/XDT, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT.
- [Revendication 5] Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les motifs d'oxyde d'éthylène sont issus du polyéthylène glycol ou de polyétheramines comprenant des motifs d'oxyde d'éthylène.
- [Revendication 6] Copolymère selon l'une des revendications précédentes, étant choisi parmi : PA MXD10-PEG, PA MXD11-PEG, PA PXD10-PEG, PA PXD11-PEG, PA MXDT-PEG, PA MXDI-PEG, PA PXDT-PEG, PA PXDI-PEG, et/ou leurs mélanges.
- [Revendication 7] Composition polymérique transparente antistatique comprenant :
- (a) au moins un copolymère à blocs, comprenant au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, dans lequel le bloc polyamide comporte au moins une unité de formule AY, dans laquelle :
 - A désigne un motif issu d'une diamine aliphatique, linéaire ou ramifiée, cycloaliphatique, ou alkylaromatique, et
 - Y désigne un motif issu d'un diacide carboxylique tel que défini selon la revendication 1 ou 2 ;
 - la teneur en bloc polyéther des motifs d'oxyde d'éthylène est supérieure ou égale à 30 % par rapport au poids total du copolymère ;
 - la teneur en motifs aromatiques est de 20 à 80 % par rapport au poids total du copolymère ; et
 - le copolymère présente un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51 ; et
 - (b) une matrice de polymère thermoplastique transparente comprenant au moins un polymère thermoplastique présentant un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,51.
- [Revendication 8] Composition selon la revendication 7, dans laquelle la diamine A est choisie parmi la butanediamine (noté 4), la pentanediamine (noté 5), l'hexanediamine (noté 6), l'heptanediamine (noté 7), l'octanediamine (noté 8), la nonanediamine (noté 9), la décanediamine (noté 10), l'undécanediamine (noté 11), la dodécanediamine (noté 12), la tridécanediamine (noté 13), la tétradécanediamine (noté 14), l'hexadécanediamine (noté 16), l'octadécanediamine (noté 18), l'octadécènediamine (noté 18), l'eicosanediamine (noté 20), la docosanediamine (noté 22) et les diamines obtenues à partir d'acides gras, le bis- (3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (noté BMACM ou MACM), le p- bis(aminocyclohexyl)-méthane (noté PACM) et l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (noté PACP), la m-xylylènediamine, la p-xylylènediamine et leurs mélanges, et de

- préférence la m-xylylènediamine.
- [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel les motifs d'oxyde d'éthylène sont issus du polyéthylène glycol ou de polyétheramines comprenant des motifs d'oxyde d'éthylène.
- [Revendication 10] Composition selon l'une des revendications 7 à 9, dans laquelle le polymère thermoplastique de la matrice est choisi parmi le polycarbonate (PC), le polystyrène, le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polyéthylène téréphtalate glycolisé (PETG), le polysulphone, l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le styrène acrylonitrile (SAN), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA), leurs copolymères et leurs alliages.
- [Revendication 11] Composition selon l'une des revendications 7 à 10, dans laquelle le bloc polyamide comporte en outre au moins un motif obtenu par polycondensation de motifs aminoacide ou de lactame.
- [Revendication 12] Composition selon l'une des revendications 7 à 11, dans laquelle le bloc polyamide du copolymère est choisi parmi 6I/6T, 4I/4T, 11/10T, 11T, 5I/5T, XDI, 11/XDI, XDT, XD10/XDI, XD10/XDT, 11/XDT, XD10/XDI/XDT, 11/XDI/XDT, et/ou
la matrice de polymère thermoplastique est choisie parmi le PC, le PET, le PETG, et/ou
la teneur en motifs aromatiques est de 35 à 60 % par rapport au poids total du copolymère.
- [Revendication 13] Composition selon l'une des revendications 7 à 12, comprenant un sel organique.
- [Revendication 14] Utilisation du copolymère selon l'une des revendications 1 à 5, comme additif antistatique.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 895877
FR 2108196

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 3 839 245 A (SCHLOSSMAN I ET AL) 1 octobre 1974 (1974-10-01) * col.9, ex, IV, tableau, 1er exemple, diamine = xylylènediamine; col.10, ex, VI, col.11-12; col. 14 et 15, revendications 1, 13. * -----	1-14	C08G69/40 C08G69/44 C08L77/12 C08L53/00 C09K3/16
A	JP S50 143896 A (TOYO SPINNING CO LTD) 19 novembre 1975 (1975-11-19) * pages 1-2 - pages 7-9; revendications 1-3; exemples 1-4 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G C09J F16D C08L C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 mars 2022		Stefaniu, Cristina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2108196 FA 895877**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-03-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3839245	A	01-10-1974	AT	371493 B	27-06-1983
			BE	797627 A	01-10-1973
			CH	596251 A5	15-03-1978
			DE	2315753 A1	11-10-1973
			ES	413122 A1	16-06-1976
			FR	2178205 A1	09-11-1973
			GB	1432011 A	14-04-1976
			IT	981782 B	10-10-1974
			JP	S498472 A	25-01-1974
			LU	67332 A1	03-10-1973
			NL	7304433 A	02-10-1973
			US	3839245 A	01-10-1974
			ZA	732089 B	27-11-1974

JP S50143896	A	19-11-1975	JP	S597723 B2	20-02-1984
			JP	S50143896 A	19-11-1975
