



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08K 3/04 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/33908 |
| | | | (43) Date de publication internationale: 8 juillet 1999 (08.07.99) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02703</p> <p>(22) Date de dépôt international: 11 décembre 1998 (11.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/16406 23 décembre 1997 (23.12.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92080 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BUSSI, Philippe [FR/FR]; Résidence Clairval, Immeuble Saphir, 4, chemin de la Planquette, F-27300 Bernay (FR). PERY, Frédérique [FR/FR]; La Mare des Ifs, F-27800 Saint Cyr de Salerne (FR). THOMASSET, Jacques [FR/FR]; 3, rue Taillefer, F-27300 Bernay (FR).</p> <p>(74) Mandataire: KAPLAN, Jean-Pierre; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris-La Défense Cedex (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> | |
| (54) Title: ANTISTATIC COMPOSITIONS BASED ON POLYAMIDE | | | |
| (54) Titre: COMPOSITIONS ANTISTATIQUES A BASE DE POLYAMIDE | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>The invention concerns an antistatic polyamide composition comprising at least one polyamide and a sufficient amount of carbon black to make it antistatic. The invention is characterised in that the carbon black is at least a carbon black selected among those having a specific BET surface, measured according to the ASTM D 3037-89 standard, from 5 to 200 m²/g, and a DBP absorption, measured according to the ASTM D 2414-90 standard, from 50 to 300 ml/100 g.</p> | | | |
| (57) Abrégé | | | |
| <p>Cette composition de polyamide antistatique, comprenant au moins un polyamide et une quantité suffisante de noir de carbone pour le rendre antistatique, est caractérisée par le fait que le noir de carbone est au moins un noir de carbone choisi parmi ceux ayant une surface spécifique BET, mesurée selon la norme ASTM D 3037-89, de 5 à 200 m²/g, et une absorption DBP, mesurée selon la norme ASTM D 2414-90, de 50 à 300 ml/100 g.</p> | | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|-----------|---------------------------|-----------|---|-----------|--|-----------|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

COMPOSITIONS ANTISTATIQUES À BASE DE POLYAMIDE

La présente invention porte sur des compositions à base de polyamide, utilisables notamment pour la fabrication de tubes et/ou canalisations mono- ou multicouches dans le domaine du transport et/ou du stockage d'hydrocarbures.

Dans les véhicules automobiles, sous l'effet de la pompe à injection, l'essence circule à grande vitesse dans les tubes reliant le moteur au réservoir, ces tubes étant obtenus à partir de compositions à base principalement de polyamide 11 ou 12 (RILSAN). Dans certains cas, le frottement essence/paroi interne du tube peut générer des charges électrostatiques, dont l'accumulation peut conduire à une décharge électrique (étincelle) capable d'enflammer l'essence avec des conséquences catastrophiques (explosion). Aussi, est-il nécessaire de limiter la résistivité superficielle de la face interne du tube à une valeur en général inférieure à 10^6 ohms (Ω).

Par ailleurs, ces compositions à base de polyamide doivent satisfaire les autres critères du cahier des charges de la ligne essence et notamment la résistance au choc à froid. En outre, la composition de polyamide, rendue antistatique, doit être extrudable : on cherche donc à en limiter autant que possible la viscosité à l'état fondu. Elle doit aussi être résistante chimiquement aux essences peroxydées.

Il est connu d'abaisser la résistivité superficielle de résines ou matériaux polymériques en leur incorporant des matériaux conducteurs et/ou semi-conducteurs, tels que le noir de carbone, les fibres en acier, les fibres de carbone, les particules (fibres, plaquettes, sphères, etc.) métallisées avec de l'or, de l'argent ou du nickel, ou couvertes par une fine couche de polymère intrinsèquement conducteur ou semi-conducteur.

Parmi ces matériaux, le noir de carbone est plus particulièrement employé en raison de sa grande disponibilité commerciale et de ses bonnes performances.

Lorsque l'on augmente le taux de noir de carbone dans une composition polymérique, la résistivité évolue d'abord peu. Puis lorsqu'un taux critique de noir de carbone, appelé seuil de percolation, est atteint, la
5 résistivité chute très brutalement jusqu'à atteindre un niveau relativement stable (zone de plateau), où une nouvelle augmentation du taux de noir de carbone ne modifie plus guère la résistivité.

Le bulletin technique "Ketjenblack EC - BLACK
10 94/01" de la Société AKZO NOBEL indique qu'un noir de carbone conducteur et/ou semi-conducteur est d'autant plus efficace - c'est-à-dire qu'il faut en ajouter peu au polymère pour lui conférer des propriétés antistatiques - que sa structure est développée. La structure d'un noir
15 de carbone traduit la manière dont les particules carbonées de base, qui constituent le noir de carbone, sont arrangées en agrégats, voire en agglomérats. La structure d'un noir de carbone peut être exprimée par sa Surface Spécifique (mesurée par la méthode d'adsorption
20 d'azote - méthode BET - selon la norme ASTM D 3037-89), ainsi que par son Absorption DBP (di-butyl-phthalate) (mesurée selon la norme ASTM D 2414-90). Les noirs de carbone commercialisés par la société AKZO NOBEL sont très structurés et caractérisés une surface BET et une
25 absorption DBP élevées. Ils sont souvent qualifiés de noirs de carbone extra conducteurs. Grâce à leur structure développée, le seuil de percolation est atteint pour un faible taux d'addition.

En dehors de ses propriétés électroconductives
30 et/ou semi-conductrices, le noir de carbone se comporte comme une charge, telle que, par exemple, le talc, la craie, le kaolin, et affecte donc de nombreuses autres propriétés physiques et chimiques.

Ainsi, l'homme du métier sait que, lorsque le
35 taux de charges augmente, la viscosité du mélange polymère/charge augmente, ainsi que le module élastique de la composition. L'augmentation de viscosité s'observe par exemple par une mesure de l'indice de fluidité (MFI - melt

flow index). De même, lorsque le taux de charges augmente, la ténacité ou résistance au choc du polymère chargé, exprimée par exemple par une mesure d'allongement à la rupture ou de résilience, diminue. L'augmentation de
5 la viscosité et la diminution de la résistance au choc sont d'autant plus importantes que le taux de charges est élevé.

Aussi l'homme du métier préfère-t-il naturellement minimiser le taux de charge pour conférer la
10 propriété souhaitée au mélange polymère/charge tout en affectant le moins possible les autres propriétés, comme la viscosité ou la résistance au choc. Ainsi, s'il s'agit d'obtenir une faible résistivité superficielle, l'homme du métier utilisera plutôt des noirs de carbone extra
15 conducteurs.

La Société déposante a ainsi constaté que, pour du polyamide 12, de viscosité inhérente 1,65 (mesurée à 20°C pour un échantillon de 0,5 g dans 100 g de méta-crésol), plastifié par 11,4% en masse de n-butyl benzène
20 sulfonamide (BBSA), et contenant au moins 6% en masse de noir de carbone Ketjenblack EC 600 JD de la société AKZO NOBEL (caractérisé par une absorption DBP supérieure à 400 ml/g et par une surface BET supérieure à 1000 m²/g), la résistivité superficielle sur tube est inférieure à 10⁶
25 ohms. Elle a de plus constaté, pour ce même polyamide, que la zone de plateau (10²-10³ ohms) est atteinte dès 10% en masse de noir de carbone Ketjenblack EC 600 JD.

Il apparaît cependant que ce noir de carbone, que l'on peut qualifier de "structuré" ou "plus
30 structuré", se disperse mal dans le polyamide à l'état fondu, ce qui conduit à la présence d'agglomérats. Ces agglomérats ont un effet négatif sur la résilience.

La Société déposante a maintenant découvert de façon surprenante qu'en allant à l'encontre de
35 l'enseignement de l'état antérieur de la technique, concernant, d'une part, le choix du type de noir de carbone, et, d'autre part, sa quantité mise en oeuvre, à savoir en utilisant un noir de carbone conducteur et/ou

semi-conducteur "moins structuré" que le noir de carbone extra-conducteur ci-dessus et en outre en utilisant un tel noir de carbone en plus grande quantité que le noir de carbone extra-conducteur précédent, on parvenait à des compositions de polyamide présentant une meilleure résilience ainsi d'ailleurs que de meilleures propriétés rhéologiques (à niveaux de résistivité équivalents).

Le fait d'utiliser un noir de carbone moins structuré oblige à en augmenter la teneur en vue d'obtenir le même niveau d'antistatisme - on vise généralement une résistivité superficielle inférieure à 10^6 ohms. Et malgré ce taux d'addition en noir de carbone plus élevé, on obtient de meilleures propriétés rhéologiques (une plus faible viscosité à l'état fondu, ce que l'on met en évidence par un indice de fluidité (MFI) plus élevé) et de résilience (résistance au choc). Cela est d'autant plus surprenant qu'en général - et comme on l'a souligné précédemment - plus on augmente le taux de charges, et plus justement on dégrade ces propriétés.

Ainsi, la présente invention, résidant dans le choix de ce noir de carbone "moins structuré", ne réalise pas un meilleur compromis antistatisme/autres propriétés, mais conduit à une composition antistatique à base de polyamide possédant intrinsèquement de meilleures propriétés rhéologiques et de résilience.

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition de polyamide antistatique, comprenant au moins un polyamide et une quantité suffisante de noir de carbone pour le rendre antistatique, caractérisée par le fait que le noir de carbone est au moins un noir de carbone choisi parmi ceux ayant une surface spécifique BET, mesurée selon la norme ASTM D 3037-89, de 5 à 200 m^2/g , en particulier de 20 à 100 m^2/g , et une absorption DBP, mesurée selon la norme ASTM D 2414-90, de 50 à 300 $\text{ml}/100 \text{ g}$, en particulier de 125 à 250 $\text{ml}/100 \text{ g}$. (La mesure de l'absorption DBP est celle d'un volume de pore exprimé en ml de di-butyl-phthalate pour 100 g de noir de carbone.)

Les noirs de carbone selon l'invention peuvent être qualifiés de conducteurs ou semi-conducteurs contrairement aux noirs de carbone extra-conducteurs utilisés conformément à la technique antérieure, lesquels possèdent de manière générale une surface BET supérieure à 500 m²/g et une absorption DBP supérieure à 300 ml/100 g.

Par ailleurs, les compositions antistatiques à base de polyamide de l'invention contiennent de préférence de 16 à 30% en masse de ces noir(s) de carbone conducteur(s) ou semi-conducteur(s) "moins structurés", et plus particulièrement de 17,5 à 23% en masse, par rapport à la composition totale.

Les compositions antistatiques à base de polyamide de la technique antérieure, utilisant des noirs de carbone extra-conducteurs "plus structurés", contiennent quant à elles généralement de 4 à 14% en masse, et plus particulièrement de 6 à 10% en masse, pour obtenir le même niveau d'antistatisme.

Malgré le taux de noir de carbone plus élevé, les compositions antistatiques selon l'invention présentent une meilleure fluidité et une meilleure résistance au choc, comme cela sera illustré par les Exemples ci-après.

Par polyamide au sens de la présente invention, on entend les polyamides ou PA qui contiennent des motifs aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

On peut citer les polyamides obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs lactames, d' α,ω -aminoacides ou par une polycondensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s). On peut utiliser un excès de diamine de manière à obtenir un excès de groupes terminaux amine par rapport aux groupes terminaux carboxyle dans le polyamide.

Les lactames contiennent au moins 6 atomes de carbone, de préférence au moins 10. Les lactames préférés sont le décalactame, l'undécalactame, le dodécalactame.

Les α,ω -aminoacides préférés sont les acides 10-aminodécanoïque, 11-aminoundécanoïque, 12-aminododécanoïque.

Les diamines aliphatiques sont des α,ω -diamines
5 contenant entre les groupements amino terminaux au moins 6 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10. La chaîne carbonée peut être linéaire (polyméthylènediamine) ou ramifiée ou cycloaliphatique. Des diamines préférées sont l'hexaméthylènediamine (HMDA), la dodécaméthylènediamine,
10 la décaméthylènediamine.

Les diacides carboxyliques peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. Les diacides carboxyliques aliphatiques sont des α,ω -diacides carboxyliques possédant au moins 4 atomes de carbone (non
15 compris les atomes de carbone des groupements carboxyliques), de préférence au moins 6, dans la chaîne carbonée linéaire ou ramifiée. Les diacides sont les acides azélaïque, sébacique et 1,12-dodécanoïque.

A titre d'illustration de tels PA, on peut
20 mentionner :

- le polyhexaméthylènesébacamide (PA-6,10),
- le polyhexaméthylènedodécanediamide (PA-6,12),
- le poly(undécanoamide) (PA-11),
- le polylauryllactame (PA-12),
- 25 le polydodécaméthylènedodécanediamide (PA-12,12),
- le polycapronamide (PA-6),
- le polyhexaméthylèneadipamide (PA-6,6).

Les PA ont une masse moléculaire moyenne en nombre en général supérieure ou égale à 5000. Leur
30 viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour un échantillon de 0,5 g dans 100 g de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

Par PA au sens de la présente invention, on entend également les mélanges de polymères contenant au
35 moins 50% en poids des polyamides décrits ci-dessus où la phase matricielle est constituée de polyamide.

A titre d'exemple de mélanges, on peut citer les mélanges de polyamides aliphatiques et de polyamides semi-

aromatiques et/ou amorphes, tels que ceux décrits dans EP 550308, ainsi que les mélanges PA-polyoléfine et notamment ceux décrits dans EP 342066.

Par PA selon l'invention, on entend également
5 les élastomères thermoplastiques (TPE) à base de polyamide qui sont des copolymères blocs, appelés aussi polyétheramides ou polyétherblocamides, dont les séquences rigides sont constituées de polyamide et les séquences souples cristallisables de polyéther.

10 Les compositions selon l'invention peuvent renfermer en outre au moins un additif choisi parmi :

- les plastifiants ;
- les additifs choc ;
- l'acide phosphorique, phosphoreux ou hydrophosphoreux
15 ou leurs esters ou sels de sodium ou de potassium ou les combinaisons de ces produits ;
- les colorants ;
- les pigments, autres que le noir de carbone ;
- les azurants ;
- 20 - les anti-oxydants ;
- les stabilisateurs UV ;
- les limiteurs de chaîne ; et
- les charges renforçantes.

Les plastifiants, dont la quantité peut aller
25 jusqu'à 30% en masse par rapport à la composition totale, peuvent être n'importe quels plastifiants connus dans le domaine des polyamides, et sont notamment choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA) ("Ucemid A"), l'éthyl toluène sulfonamide ("Santicizer 8") ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide ("Santicizer 1H") ; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2 hexyle (EHPB) et le parahydroxybenzoate de
30 décy-2 hexyle (DHPB) ; les lactames, tels que le caprolactame et la N-méthyl-pyrrolidone ; les esters ou
35 éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool ; et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tels

que l'oligoéthylèneoxy malonate. Un plastifiant particulièrement préféré est le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA).

Les additifs choc, dont la quantité peut aller jusqu'à 40% en masse par rapport à la composition totale sont, par exemple :

- 1) les polyoléfines que l'on peut définir comme polymères comprenant des motifs oléfine, comme, par exemple, des motifs éthylène, propylène, butène-1 ou tout autre alpha oléfine ; à titre d'exemples, on peut citer :
 - les polyéthylènes, tels que les LDPE, HDPE, LLDPE ou VLDPE ;
 - le polypropylène ;
 - les copolymères éthylène/propylène ;
 - les PE, en particulier les VLDPE, obtenus avec un métallocène comme catalyseur ;
 - les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés, ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques insaturés.

On peut citer en particulier le LLDPE, le VLDPE, le polypropylène, les copolymères éthylène/acétate de vinyle et les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle ; la densité de la polyoléfine peut être avantageusement comprise entre 0,86 et 0,965, et son MFI peut être compris entre 0,3 et 40,
- 2) les copolymères séquencés, tels que les copolymères éthylène-propylène caoutchoucs (EPR), les copolymères styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène (SBS), les copolymères styrène-*b*-isoprène-*b*-styrène (SIS), les copolymères éthylène-*b*-propylène-*b*-diène (EPDM), les copolymères éthylène-*b*-propylène-*b*-butadiène ou isoprène, les copolymères styrène-*b*-éthylène-butène-*b*-styrène (SEBS), tels que le copolymère commercialisé sous la dénomination "KRATON" par la Société Shell,

- 3) les polyoléfines fonctionnalisées, que l'on peut définir comme polymères comprenant des motifs alpha-oléfine et des motifs époxyde ou acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique.

5 A titre d'exemples, on peut citer les polyoléfines 1) et les polymères séquencés 2) greffés par des époxydes insaturés, tels que le (méth)acrylate de glycidyle, et/ou par des acides carboxyliques, tels que l'acide (méth)acrylique, 10 et/ou par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, tels que l'anhydride maléique.

On peut encore citer :

- 15 - les copolymères de l'éthylène, d'un époxyde insaturé et éventuellement d'un ester ou un sel d'acide carboxylique insaturé ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Ce sont, par exemple, les copolymères éthylène/acétate de vinyle/(méth)acrylate de glycidyle ou les copolymères éthylène/(méth)acrylate 20 d'alkyle/(méth)acrylate de glycidyle ; à titre d'exemples de ces derniers, on peut mentionner ceux commercialisés sous la dénomination "LOTADER" par la Société ELF ATOCHEM ;
- 25 - les copolymères de l'éthylène, d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et/ou d'un acide carboxylique insaturé pouvant être partiellement neutralisé par un métal (Zn) ou un alcalin (Li) et éventuellement d'un ester d'acide 30 carboxylique insaturé ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Ce sont, par exemple, les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou les copolymères éthylène/ (méth)acrylate d'alkyle ou d'aryle/anhydride maléique ou encore les 35 copolymères éthylène/ (méth)acrylate de Zn ou Li/anhydride maléique ;
- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères éthylène propylène greffés ou

5 copolymérisés avec un anhydride d'acide carboxylique insaturé puis condensés avec un polyamide (ou un oligomère de polyamide) monoaminé. Ces produits sont décrits dans le brevet européen EP 342066.

10 Avantageusement, la polyoléfine fonctionnalisée est choisie parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique, les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide 6 monoaminé ou des oligomères monoaminés du caprolactame.

On cite également tout particulièrement les co- ou terpolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle ou
15 d'aryle - anhydride d'acide dicarboxylique insaturé, comprenant de 77% à 99,2% en moles d'au moins un motif dérivé d'éthylène, de 0 à 20% en moles d'au moins un motif dérivé de (méth)acrylate(s) d'alkyle ou d'aryle et de 0,8 à 3% en moles d'au moins un motif dérivé d'anhydride(s) d'acide dicarboxylique
20 insaturé, et ayant un indice de fluidité compris entre 0,1 et 400 g/10 min. mesuré selon la norme NFT 51-016 (190°C/charge de 2,16 kg) ; les groupements alkyle de l'acrylate ou méthacrylate d'alkyle entrant dans ces terpolymères pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques, et comporter jusqu'à 10 atomes de carbone ; à titre d'exemples de (méth)acrylate d'alkyle entrant dans la composition de ces terpolymères, on peut citer l'acrylate de méthyle,
30 l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'éthyle, et tout particulièrement l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle et l'acrylate de méthyle ; à titre d'exemples d'anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés entrant dans la définition de ces co- ou terpolymères, on peut citer l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride

méthyl-2 maléique, l'anhydride diméthyl-2,3 maléique, l'anhydride bicyclo[2.2.2]-oct-5-ène 2,3-dicarboxylique, de préférence l'anhydride maléique ; à titre d'exemples préférés de ces terpolymères

5 éthylène-(méth)acrylate d'alkyle-anhydride d'acide dicarboxylique insaturé, on peut citer ceux commercialisés sous la dénomination "LOTADER" par la Société ELF ATOCHEM,

10 4) les ionomères, copolymères éthylène/acide (méth)acrylique, tels que celui commercialisé sous la dénomination "SURLYN" par la Société DuPONT.

A titre d'exemples de pigments, on peut citer le

15 dioxyde de titane, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de fer, le titanate de nickel, les pigments organiques comme les dérivés de phtalocyanine et d'anthraquinone.

Comme exemples d'azurants, on peut citer les dérivés de thiophène.

20 Les antioxydants sont, par exemple, l'iodure de cuivre combiné avec l'iodure de potassium, les dérivés des phénols encombrés et des amines encombrées.

Comme stabilisateurs UV, on peut mentionner les dérivés de résorcine, les benzotriazoles ou les

25 salicylates.

Comme limiteurs de chaîne, on peut utiliser des acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques ou des monoamines ou des diamines aliphatiques.

Des exemples de charges renforçantes sont la

30 wollastonite, les billes de verre, le kaolin, le talc, le mica, le mélange de quartz, mica et chlorite connu sous le nom de "plastorite", le carbonate de calcium et/ou de magnésium, les fibres de verre, les fibres de nitrure de bore, les fibres de carbone.

35 Les compositions selon l'invention peuvent être obtenues de façon connue par toute technique de mélangeage des constituants à l'état fondu telle que, par exemple, l'extrusion ou compoundage sur extrudeuse mono- ou double

vis, sur co-malaxeur ou par toute technique continue ou discontinue, comme par exemple à l'aide d'un mélangeur interne.

En particulier, sur une extrudeuse de type co-malaxeur, on peut introduire le ou les noirs de carbone en zone fondue, les granulés du ou des polyamides, le cas échéant modifiés par au moins un additif tel que défini ci-dessus, étant introduits pour partie dans la trémie d'alimentation, pour partie avec le ou les noirs de carbone.

La présente invention concerne également les procédés de transformation desdites compositions, ainsi que les articles obtenus. Les articles obtenus peuvent être des tubes, des films, des tuyaux, des plaques, des fibres, etc. Ces matériaux ou articles peuvent être monocouches ou multicouches. Dans le cas de matériaux ou articles multicouches, la couche la plus exposée à l'accumulation des charges électrostatiques sera à base d'une composition selon l'invention. L'invention permet en particulier de disposer de tube mono- ou multicouches antistatiques et résistants au choc, pour le transport et/ou le stockage d'hydrocarbures et notamment d'essence. Parmi toutes les méthodes conventionnelles de transformation utilisées dans l'industrie des thermoplastiques qui conviennent pour la réalisation d'articles, on citera tout particulièrement les techniques d'extrusion et de coextrusion.

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

30

EXEMPLES 1 à 3

On prépare comme suit des compositions de polyamide respectivement non antistatique (composition de référence), antistatique (composition comparative) et antistatique (composition de l'invention) ayant les formulations données dans le Tableau 1.

Tableau 1

| Exemple | 1 | 2 | 3 |
|--|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | non antistatique (de référence) | antistatique (comparative) | antistatique (de l'invention) |
| Formulation de la composition de polyamide | | | |
| PA 12 ayant une viscosité inhérente de 1,65 | 84 | 76 | 62 |
| n-Butyl benzène sulfonamide | 4 | 4 | 4 |
| Elastomère thermoplastique à base de polyamide de type polyéthérblocamide de dureté Shore D égale à 42 et de point de fusion 147°C | 12 | 12 | 12 |
| Noir de carbone extra conducteur commercialisé par la Société AKZO NOBEL sous la dénomination "Ketjenblack EC 600 JD", caractérisé par une absorption DPB supérieure à 400 ml/g et par une surface BET supérieure à 1000 m ² /g | - | 8 | - |
| Noir de carbone commercialisé par la Société M.M.M. sous la dénomination "Ensaco 250 Granular", caractérisé par une absorption DBP d'environ 190 ml/g et par une surface BET d'environ 65 m ² /g | - | - | 22 |

Pour préparer la composition de l'Exemple 1, on introduit les granulés de polyamide plastifié modifié par le polyétherblocamide, dans la trémie d'alimentation d'une extrudeuse de type comalaxeur. Les températures matières
5 d'extrusion sont typiquement de l'ordre de 240 à 270°C. Le débit est de 15 à 20 kg/h.

Pour préparer les compositions des Exemples 2 et 3, le noir de carbone est introduit en zone fondue à l'aide d'une trémie gaveuse sur une extrudeuse de type co-
10 malaxeur BUSS, les granulés de polyamide plastifié, modifié par le polyétherblocamide, étant introduits pour partie dans la trémie d'alimentation, pour partie avec le noir de carbone. Les températures de la matière d'extrusion sont typiquement de l'ordre de 240 à 270°C.
15 Le débit est de 15 à 20 kg/h.

EXEMPLE 4

MESURE DE L'INDICE DE FLUIDITÉ (NORME ISO 1133:91)

20

L'indice de fluidité (MFI) de chacune des compositions des Exemples 1 à 3 est mesuré (en g/10 min) à 235°C sous 10 kg (Norme ISO 1133 : 91). Les échantillons testés contiennent moins de 0,1% d'humidité.

25

MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ SUPERFICIELLE (Essai indiqué au paragraphe 7.9 "Electrical résistance" de la norme SAE XJ 2260).

Les compositions des Exemples 1 à 3 sont
30 extrudées sous forme de tubes monocouche de diamètre interne 6 mm et de diamètre externe 8 mm, sur une extrudeuse monovis équipée d'une vis de diamètre 45 mm, adaptée à l'extrusion des polyamides à des températures de 210 à 250°C.

35

Des électrodes cylindriques en cuivre sont introduites aux extrémités d'un tube de 100 mm de longueur. On applique une tension adaptée à ces électrodes et on mesure le courant. La résistance ainsi

mesurée (mesure brute) est ensuite multipliée par la circonférence interne du tube, puis divisée par la distance entre électrodes ; on obtient la résistivité superficielle qui est exprimée en ohm (Ω).

5

ESSAI DE CHOC MULTIAXIAL (NORME ISO 6603-2 : 89)

Les compositions des Exemples 1 à 3 sont injectées sur presse sous forme de plaques à des températures de 250 à 270°C. Ces plaques ont les dimensions suivantes : 100 x 100 x 2 mm et permettent d'effectuer les essais de choc multiaxial à une vitesse de 4,3 m/s. Dans cet essai, on mesure l'énergie totale absorbée (en Joules) par la composition au cours du choc. On note également le type de faciès de rupture : fragile ou ductile. Ces essais sont effectués à -30°C. Les plaques sont conditionnées 15 jours à 50% d'humidité relatives avant d'être testées.

20 ESSAI DE CHOC SUR TUBE (essai indiqué au paragraphe 7-6 "Cold Temperature Impact" de la norme SAE XJ 2260).

Les compositions des Exemples 1 à 3 sont extrudées sous forme de tubes comme indiqué pour la mesure de la résistivité superficielle.

Une masse de 0,912 kg vient frapper un tube perpendiculairement d'une hauteur de 305 mm. Un tube passe l'essai s'il conserve après impact une résistance à l'éclatement (pression d'éclatement) supérieure à 70% de la pression d'éclatement d'un tube non impacté. Dans le cas contraire, on considère que le tube casse. Les tubes sont testés à -40°C. Les tubes sont conditionnés 15 jours à 50% d'humidité relative avant d'être testés.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

35

Tableau 2

| Composition polyamide de l'Exemple | Indice de fluidité (g/10 min.) | Résistivité superficielle (Ω) | Choc multiaxial | Choc sur tube |
|--|--------------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------|
| | | | Energie totale absorbée (J) | Nombre de cassés /10 |
| 1 (de référence) | >12 | $>10^{13}$ | ≥ 60 , Ductile | 0C/10 |
| 2 (comparatif) | 2-4 | 10^2-10^4 | ≤ 10 , Fragile | $\geq 5C/10$ |
| 3 (de l'invention) | 6-8 | 10^2-10^4 | ≥ 50 , Ductile | $\leq 1C/10$ |

REVENDEICATIONS

- 1 - Composition de polyamide antistatique, comprenant au moins un polyamide et une quantité suffisante de noir de carbone pour le rendre antistatique, caractérisée par le fait que le noir de carbone est au moins un noir de carbone choisi parmi ceux ayant une surface spécifique BET, mesurée selon la norme ASTM D 3037-89, de 5 à 200 m²/g, et une absorption DBP, mesurée selon la norme ASTM D 2414-90, de 50 à 300 ml/100 g.
- 2 - Composition de polyamide selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la surface BET du ou des noirs de carbone est de 20 à 100 m²/g.
- 3 - Composition de polyamide selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que l'absorption DBP du ou des noirs de carbone est de 125 à 250 ml/100 g.
- 4 - Composition de polyamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les noirs de carbone sont présents à raison de 16 à 30% en masse par rapport à la composition totale.
- 5 - Composition de polyamide selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les noirs de carbone sont présents à raison de 17,5 à 23% en masse par rapport à la composition totale.
- 6 - Composition de polyamide selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'elle renferme en outre au moins un additif choisi parmi :
- les plastifiants ;
 - les additifs choc ;
 - l'acide phosphorique, phosphoreux ou hydrophosphoreux ou leurs esters ou sels de sodium ou de potassium ou les combinaisons de ces produits ;
 - les colorants ;
 - les pigments autres que le noir de carbone
 - les azurants ;
 - les anti-oxydants ;
 - les stabilisateurs UV ;
 - les limiteurs de chaîne ; et

- les charges renforçantes.

7 - Composition de polyamide selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les plastifiants sont choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, les esters d'acides hydroxy-benzoïques, les lactanes, les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxymalonique.

8 - Composition de polyamide selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le plastifiant est le n-butyl-benzène sulfonamide (BBSA).

9 - Composition de polyamide selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que la quantité de plastifiant(s) va jusqu'à 30% en masse par rapport à la composition totale.

10 - Procédé de transformation de la composition de polyamide telle que définie à l'une des revendications 1 à 9, selon une technique de transformation des matériaux thermoplastiques, et, de préférence, par extrusion.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que, sur une extrudeuse de type co-malaxeur, on introduit le ou les noirs de carbone en zone fondue, les granulés du ou des polyamides, le cas échéant modifiés par au moins un additif tel que défini à la revendication 6, étant introduits pour partie dans la trémie d'alimentation, pour partie avec le ou les noirs de carbone.

12 - Articles obtenus à partir d'une composition de polyamide telle que définie à l'une des revendications 1 à 9.

13 - Articles selon la revendication 12, obtenus par extrusion, en particulier tubes monocouches, ou encore tubes multicouches formés par coextrusion, la couche la plus exposée à l'accumulation des charges électrostatiques étant à base de la composition de polyamide telle que définie à l'une des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K3/04

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)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 5 084 504 A (SANO SABURO ET AL) 28 January 1992 see the whole document ---- | 1-13 |
| X | FR 2 089 734 A (CONRADTY FA C) 7 January 1972 see the whole document ---- | 1-13 |
| X | US 5 179 155 A (SANO SABURO ET AL) 12 January 1993 see the whole document ---- | 1-13 |
| X | FR 2 460 198 A (OREAL) 23 January 1981 see the whole document ----- | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

3 February 1999

Date of mailing of the international search report

11/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02703

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5084504 | A | 28-01-1992 | US 5179155 A | 12-01-1993 |
| FR 2089734 | A | 07-01-1972 | BE 765420 A | 30-08-1971 |
| | | | DE 2017410 A | 28-10-1971 |
| | | | NL 7101832 A | 13-10-1971 |
| | | | ZA 7101012 A | 27-10-1971 |
| US 5179155 | A | 12-01-1993 | US 5084504 A | 28-01-1992 |
| FR 2460198 | A | 23-01-1981 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No

PCT/FR 98/02703

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08K3/04

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)

CIB 6 C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | US 5 084 504 A (SANO SABURO ET AL) 28 janvier 1992 voir le document en entier ---- | 1-13 |
| X | FR 2 089 734 A (CONRADTY FA C) 7 janvier 1972 voir le document en entier ---- | 1-13 |
| X | US 5 179 155 A (SANO SABURO ET AL) 12 janvier 1993 voir le document en entier ---- | 1-13 |
| X | FR 2 460 198 A (OREAL) 23 janvier 1981 voir le document en entier ----- | 1-13 |



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

3 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/02/1999

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dénomination internationale No

PCT/FR 98/02703

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5084504 A | 28-01-1992 | US 5179155 A | 12-01-1993 |
| FR 2089734 A | 07-01-1972 | BE 765420 A | 30-08-1971 |
| | | DE 2017410 A | 28-10-1971 |
| | | NL 7101832 A | 13-10-1971 |
| | | ZA 7101012 A | 27-10-1971 |
| US 5179155 A | 12-01-1993 | US 5084504 A | 28-01-1992 |
| FR 2460198 A | 23-01-1981 | AUCUN | |