Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2355705 A1 2001/04/26

(21) 2 355 705

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/10/17
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/04/26
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/06/18
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 00/02889
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: WO 01/29113
(30) Priorité/Priority: 1999/10/18 (99/12956) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} C08G 69/44, C08L 101/00

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
LACROIX, CHRISTOPHE, FR;
HILGERS, HERMANN, FR;
BRIFFAUD, THIERRY, FR;
LINEMANN, REINHARD, FR

(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : POLYETHERESTERAMIDES ET COMPOSITIONS DE POLYMERES ANTISTATIQUES LES CONTENANT
(54) Title: POLYETHERESTERAMIDES AND COMPOSITIONS OF ANTISTATIC POLYMERS CONTAINING THE SAME

(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention concerne des polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques soit comme limiteurs de chaîne du bloc polyamide soit associés à une diamine comme l'un des monomères constitutifs du bloc polyamide et ayant des blocs polyethers constitués essentiellement de motifs oxyde d'alkylène. Elle concerne aussi des polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide du type oligomère de polyamide de faibles masses moléculaires ou du type copolyamide qui comprennent des sulfonates d'acides dicarboxyliques et ayant des blocs polyether qui sont des adducts d'oxyde d'alkylène sur un diol aromatique. Elle concerne aussi des compositions de polymères antistatiques ou imperrespirantes comprenant un polymère thermoplastique (A) et au moins un des polyétheresteramides (B) précédents.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
26 avril 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/29113 A1

(51) Classification internationale des brevets[7]:
C08G 69/44, C08L 101/00

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02889

(22) Date de dépôt international:
17 octobre 2000 (17.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/12956 18 octobre 1999 (18.10.1999) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)*: **ATOFINA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)*: **LINEMANN, Reinhard** [DE/FR]; 5, rue Eugène Boudin, F-27300 Bernay (FR). **BRIFFAUD, Thierry** [FR/FR]; 37, rue Thiers, F-27300 Bernay (FR). **HILGERS, Hermann** [DE/FR]; 3, village de la Mairie, F-27170 Le Tilleul Othon (FR). **LACROIX, Christophe** [FR/FR]; Hameau Les Verrières, F-27700 Harquency (FR).

(74) Mandataire: **NEEL, Henry**; Atofina, Dept. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(81) États désignés *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)*: brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, 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).

Publiée:
— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYETHERESTERAMIDES AND COMPOSITIONS OF ANTISTATIC POLYMERS CONTAINING THE SAME

(54) Titre: POLYETHERESTERAMIDES ET COMPOSITIONS DE POLYMERES ANTISTATIQUES LES CONTENANT

(57) Abstract: The invention relates to polyetheresteramides (B) with polyamide blocks containing dicarboxylic acid sulphonates as chain terminators of the polyamide block or associated with a diamine as one of the monomers making up the polyamide block; and with polyether blocks essentially comprising alkylene oxide units. The invention also relates to polyetheresteramides (B) with polyamide oligomer-type polyamide blocks with low mole weights or copolyamide-type polyamide blocks comprising dicarboxylic acid sulphonates and having polyether blocks which are adducts of alkylene oxide of an aromatic diol. The invention also relates to compositions of antistatic or "breathable" polymers containing a thermoplastic polymer (A) and at least one of the aforementioned polyetheresteramides (B).

(57) Abrégé: La présente invention concerne des polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques soit comme limiteurs de chaîne du bloc polyamide soit associés à une diamine comme l'un des monomères constitutifs du bloc polyamide et ayant des blocs polyethers constitués essentiellement de motifs oxyde d'alkylène. Elle concerne aussi des polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide du type oligomère de polyamide de faibles masses moléculaires ou du type copolyamide qui comprennent des sulfonates d'acides dicarboxyliques et ayant des blocs polyether qui sont des adducts d'oxyde d'alkylène sur un diol aromatique. Elle concerne aussi des compositions de polymères antistatiques ou imperrespirantes comprenant un polymère thermoplastique (A) et au moins un des polyétheresteramides (B) précédents.

WO 01/29113 A1

POLYETHERESTERAMIDES ET COMPOSITIONS DE POLYMÈRES ANTISTATIQUES LES CONTENANT

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne des polyetheresteramides (B) ayant dans leur chaîne des éléments portant des groupements sulfonates. Les polyetheresteramides (B) sont des copolymères provenant de la condensation de blocs polyamides à bouts de chaînes carboxyliques avec des blocs polyetherdiols comprenant essentiellement des motifs oxyde d'alkylène et de préférence des motifs oxyde d'éthylène —(C2H4—O)— . L'incorporation d'éléments portant des groupements sulfonates dans la chaîne du polyetheresteramide permet d'améliorer ses propriétés antistatiques intrinsèques.

La présente invention concerne aussi l'ajout de ces polyetheresteramides (B) dans des polymères thermoplastiques (A) pour les rendre antistatiques.

Il s'agit de donner au polymère thermoplastique (A) des propriétés antistatiques. La formation et la rétention de charges d'électricité statique à la surface de la plupart des matières plastiques sont connues. La présence d'électricité statique sur des films thermoplastiques conduit par exemple ces films à se coller les uns sur les 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 aussi provoquer la combustion ou l'explosion de matières inflammables telles que par exemple les billes de polystyrène expansible qui contiennent du pentane.

L'art antérieur a décrit des agents antistatiques tels que des surfactants ioniques du type amines ethoxylées ou sulfonates qu'on ajoute dans des polymères. Cependant les propriétés antistatiques des polymères dépendent de

l'humidité ambiante et elles ne sont pas permanentes puisque ces agents migrent à la surface des polymères et disparaissent. Il a alors été proposé comme agents antistatiques des copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers hydrophiles, ces agents ont l'avantage de ne pas migrer et donc de donner des propriétés antistatiques permanentes et de plus indépendantes de l'humidité ambiante.

[L'art antérieur]

Le brevet US 3 296 204 décrit des fibres de polyamide linéaire obtenu par la réaction de l'acide 5-sulfoisophtalique avec une diamine suivie de la polycondensation avec un amino acide ou un sel de diamine et de diacide tel que l'hexaméthylène adipate. Ces fibres ont une bonne aptitude à la teinture et absorbent l'humidité comme les fibres naturelles. Ce ne sont pas des polyetheresteramides.

La demande de brevet JP 11 029 685 A publiée le 2 février 1999 décrit des résines acryliques antistatiques contenant des polyetheresters obtenus par condensation de polyoxyalkylèneglycol et de diacides carboxyliques. Une partie de ces diacides contient des groupes sulfoniques. Ces polyetheresters ne sont pas des polyetheresteramides.

La demande de brevet JP 08 208 830 A publiée le 13 août 1996 décrit des élastomères hydrophiles contenant des sels de l'acide 5-sulfoisophtalique et des adducts de l'oxyde d'éthylène sur un diol aromatique. Les polyetheresteramides ne sont pas clairement décrits. Il n'est pas décrit de blocs constitués de copolyamide ou d'oligomères de polyamide de faibles masses moléculaires.

Le brevet US 5 096 995 décrit des polyetheresteramides ayant deux types de blocs polyether à savoir des blocs polyethers de type polyéthylène glycol et des blocs qui sont des adducts de l'oxyde d'éthylène sur un diol aromatique. Le limiteur de chaîne des blocs polyamide est un diacide carboxylique, il est cité des diacides portant un groupe sulfonate tel que le sel de sodium de l'acide 3-sulfoisophtalique et des diacides non substitués mais on

préfère utiliser des acides non substitués tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide sébacique, l'acide adipique et l'acide decanedicarboxylique. Aucun des exemples n'utilise de diacides portant des groupes sulfonates. Les blocs polyamides décrits dans les exemples sont constitués de caprolactame ou de lauryllactame, les copolyamides et les oligomères de polyamide de faibles masses moléculaires ne sont pas décrits.

La demande de brevet JP 05 140 541 A publiée le 8 juin 1993 décrit des polyetheresteramides ayant des blocs polyamides constitués par la condensation du caprolactame en présence du sel de sodium de l'acide 3-sulfoisophtalique et des blocs polyether qui sont des adducts de l'oxyde d'éthylène sur le bisphénol A. Il n'est pas décrit de blocs constitués de copolyamide ou d'oligomères de polyamide de faibles masses moléculaires.

Le brevet EP 613 919 décrit des polyetheresteramides ayant des blocs polyether qui sont des adducts de l'oxyde d'éthylène sur le bisphénol A. Le limiteur de chaîne des blocs polyamide est un diacide carboxylique, il est cité des diacides portant un groupe sulfonate tel que le sel de sodium de l'acide 3-sulfoisophtalique et des diacides non substitués tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide sébacique, l'acide adipique et l'acide decanedicarboxylique. Aucun des exemples n'utilise de diacides portant des groupes sulfonates. De plus, l'avantage spécifique apporté par l'incorporation de groupement ioniques, tel que les groupements sulfonates, dans la chaîne de polyétheresteramide pour améliorer les propriétés antistatiques n'est pas décrit. Tel que montré dans ce brevet, l'utilisation d'un adduct de bisphénol-A joue un rôle de stabilisation thermique. En revanche, les propriétés antistatiques intrinsèques du produit ne sont pas améliorées. Les blocs polyamides décrits dans les exemples sont constitués de caprolactame, les copolyamides ne sont pas décrits. Ces polyetheresteramides sont ajoutés à différents polymères thermoplastiques pour les rendre antistatiques mais il est nécessaire d'ajouter aussi des sels choisis parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino terreux.

Selon une première forme de l'invention la demanderesse a maintenant trouvé de nouveaux polyetheresteramides ayant des blocs polyamide comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques soit comme limiteurs de chaîne du bloc polyamide soit associés à une diamine comme l'un des monomères constitutifs du bloc polyamide. Les blocs polyethers sont constitués essentiellement de motifs oxyde d'alkylène, de préférence de l'oxyde d'éthylène, mais ne comprennent pas de diols aromatiques, c'est à dire que c'est avantageusement du polyéthylène glycol. Ces polyetheresteramides de structure très simple ont de très bonnes propriétés antistatiques ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

Selon une deuxième forme de l'invention la demanderesse a trouvé de nouveaux polyetheresteramides ayant des blocs polyamide du type oligomère de polyamide de faibles masses moléculaires ou du type copolyamide qui comprennent des sulfonates d'acides dicarboxyliques et dont les blocs polyether sont des adducts d'oxyde d'alkylène, de préférence d'oxyde d'éthylène, sur un diol aromatique. Cette combinaison est particulièrement avantageuse pour améliorer la tenue thermique.

Selon une troisième forme de l'invention la demanderesse a trouvé que les polyetheresteramides des première et deuxième forme de l'invention sont particulièrement utiles pour rendre antistatique un polymère thermoplastique (A).

[Brève description de l'invention].

Selon une première forme la présente invention concerne des polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques soit comme limiteurs de chaîne du bloc polyamide soit associés à une diamine comme l'un des monomères constitutifs du bloc polyamide et ayant des blocs polyethers constitués essentiellement de motifs oxyde d'alkylène.

Selon une deuxième forme la présente invention concerne des polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide du type oligomère de

polyamide de faibles masses moléculaires ou du type copolyamide qui comprennent des sulfonates d'acides dicarboxyliques et ayant des blocs polyether qui sont des adducts d'oxyde d'alkylène sur un diol aromatique.

Selon une troisième forme la présente invention concerne des compositions de polymères antistatiques ou imperrespirantes comprenant un polymère thermoplastique (A) et au moins un polyétheresteramide (B) selon l'une des formes précédentes.

[description détaillée de l'invention]

Les sulfonates d'acides dicarboxyliques sont des sels de métaux alcalins ou d'ammonium de diacides aromatiques. Il s'agit par exemple des sels de sodium, de potassium, de lithium et d'ammonium des acides et / ou des esters d'alkyle d'acide 2-sulfoisophtalique, acide 4-sulfoisophtalique, acide 5-sulfoisophtalique (acide 3-sulfoisophthalique), acide 2-sulfothéréphthalique, acide 2,6-dicarboxynaphtalène-4-sulfonique, acide 2,7-dicarboxynaphtalène-4-sulfonique et diphenylsulfotéréphtalique.

Les polyetheresteramides (B) sont des polymères à blocs polyamide et blocs polyéthers qui résultent de la copolycondensation de séquences polyamides dicarboxyliques (à bouts de chaînes carboxyliques) avec des polyétherdiols.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre $\overline{M_n}$ des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 400 et 5 000. La masse $\overline{M_n}$ des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être

préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, une viscosité inhérente entre 0.4 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25° C pour une concentration initiale de 0.5 g/100 ml.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

On va décrire maintenant **trois types** de polyetheresteramides de **cette première forme de l'invention**, ces types différent par la nature des blocs polyamide.

Selon un premier type les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent de la condensation soit d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques soit de lactames soit de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Si le bloc polyamide est formé par réaction d'un diacide et d'une diamine le limiteur de chaîne peut être le diacide utilisé en excédent ou un autre diacide. Selon la présente invention le diacide carboxylique excédentaire utilisé comme limiteur de chaîne ou le diacide carboxylique utilisé comme limiteur de chaîne est en tout ou en partie un sulfonate d'acide dicarboxylique. A titre d'exemple d'acides alpha oméga aminocarboxyliques on peut citer l'acide aminoundecanoïque, à titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame, à titre d'exemple de diacide carboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide decanedioïque et l'acide dodecanedioïque, à titre d'exemple de diamine on peut

citer l'hexamethylène diamine. Avantageusement les blocs polyamides sont en polyamide12, en polyamide 6 ou en polyamide 6-6 et de préférence en PA 6 ou en PA 12 et le limiteur est le SIPNA (sel de sodium de l'acide 5-sulfoisophtalique). La température de fusion de ces séquences polyamides qui est aussi celle du copolymère (B) est en général 10 à 15°C en dessous de celle du PA 12 ou du PA 6.

Selon la nature de (A) il peut être utile d'utiliser un polyétheresteramide (B) ayant une température de fusion moins élevée pour ne pas dégrader (A) pendant l'incorporation de (B), c'est ce qui fait l'objet des deuxième et troisième types de polyetheresteramides ci dessous.

Selon un deuxième type les séquences polyamides sont des oligomères qui résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un sulfonate d'acide dicarboxylique et éventuellement d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse moleculaire c'est-à-dire $\overline{Mn}$ de 400 à 900. C'est à dire que le limiteur de chaîne est en tout ou partie un sulfonate d'acide dicarboxylique. A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique ayant de 6 à 12 atomes de carbone on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, les acides gras dimérisés(ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanédioïque . A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame. Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en présence de SIPNA et de masse $\overline{Mn}$ 750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon un troisième type les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. Comme pour le premier type le limiteur de chaîne peut être un excédent de l'acide

dicarboxylique ou un autre acide dicarboxylique, tout ou partie du limiteur de chaîne étant remplacé par un sulfonate d'acide dicarboxylique. Selon une variante de ce troisième type la quantité de sulfonate d'acide dicarboxylique peut être supérieure à la quantité nécessaire comme limiteur de chaîne et même remplacer tout ou partie des acides dicarboxyliques utilisé en association avec la diamine pour constituer le bloc polyamide de ce troisième type. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut.

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée.

A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'1-aminoethylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohéxyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohéxyl) méthane (BMACM).

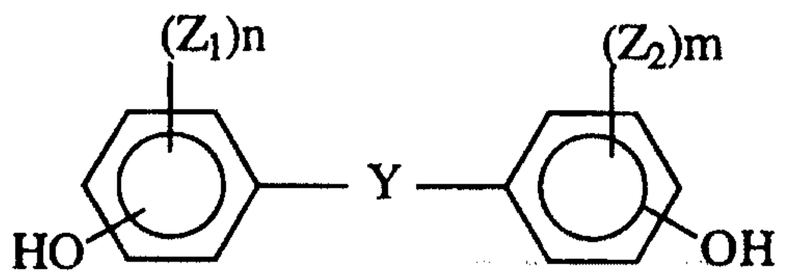
Dans les deuxième et troisième type de blocs polyamide les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour obtenir une température de fusion inférieure à 150°C et avantageusement comprise entre 90 et 135°C. Des copolyamides à basse température de fusion sont décrits dans les brevets US 4 483 975, DE 3 730 504, US 5 459 230 on reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides de (B). (B) peut être aussi les copolymères décrits dans US 5 489 667.

Les blocs polyéther peuvent représenter 5 à 85 % en poids de (B) et avantageusement de 15 à 50%. Les blocs sont constitués d'un ou plusieurs motifs d'oxyde d'alkylène répartis de manière ordonnée ou statistique ou être constitués d'un mélange de ces composés. A titre d'oxyde d'alkylène on peut citer l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le tétrahydrofurane. Avantageusement on utilise essentiellement l'oxyde d'éthylène. On peut par exemple utiliser des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de

propylène et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycol appelés aussi polytétrahydrofurane.

S'agissant de la deuxième forme de l'invention les polyetheresteramides ont des blocs polyamides identiques à ceux des polyetheresteramides du deuxième et troisième type de la première forme. Dans cette deuxième forme les blocs polyether sont des adducts d'oxyde d'alkylène sur un diol aromatique.

A titre d'exemple de diol aromatique on peut citer les produits de formule(1) suivante :



dans laquelle :

Z_1 et Z_2 sont choisis parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les groupes aralkyles ayant de 6 à 10 atomes de carbone, les groupes aryles et les halogènes ; Z_1 et Z_2 peuvent être identiques ou différents;

Y est une liaison covalente, un groupe alkylidène, un groupe arylalkylidène, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe sulfonyle, un groupe bistrifluorométhylméthylène ou un groupe carbonyle;

n et m sont des entiers de 0 à 4.

Ces composés sont des bisphénols, à titre d'exemple on peut citer le dihydroxydiphényle, le bisphénol substitué par des alkyles, les bisphénols halogénés, les alkylène bisphénols tels que le bisphénol F, les alkylidène bisphénols tels que le bisphénol A, le cyclohéxylidène bisphénol, le bistrifluorométhylméthylène bisphénol, l'aryle alkylidène bisphénol, le bisphénol S et l'hydroxybenzophénone. On préfère le bisphénol A.

Les polyetheresteramides selon la première et deuxième forme de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En pratique on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape. Dans la description

des procédés on utilise les expressions générales de limiteur de chaîne et de precurseur de polyamide sans détailler leur nature exacte sachant qu'ils ont été décrits plus haut dans la description des polyetheresteramides.

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur. La réaction se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence 200 à 260°C pendant environ 2 heures. La pression dans le réacteur peut s'établir par exemple entre 5 et 30 bars. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 5 mm Hg (650 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

A titre d'exemple de dérivé on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale $M(OR)_4$, dans laquelle M représente le titane,

le zirconium ou le hafnium et les R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

Les radicaux alcoyles en C_1 à C_{24} parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé suivant l'invention sont par exemple tels que méthyle, éthyle, propyl, isopropyl, butyle, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alcoyles en C_1 à C_8. Des exemples de tels catalyseurs sont notamment Z_r $(OC_2H_5)_4$, Z_r $(O\text{-}isoC_3H_7)_4$, $Z_r(OC_4H_9)_4$, $Z_r(OC_5H_{11})_4$, $Z_r(OC_6H_{13})_4$, $H_f(OC_2H_5)_4$, $H_f(OC_4H_9)_4$, $H_f(O\text{-}isoC_3H_7)_4$.

Le catalyseur utilisé dans ce procédé suivant l'invention peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule $M(OR)_4$ définis précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule $(R_1O)_pY$ dans laquelle R_1 désigne un reste hydrocarboné, avantageusement un reste alcoyle en C_1 à C_{24}, et de préférence en C_1 à C_8, Y représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et p est la valence de Y. Les quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de zirconium ou de hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de tétraalcoxyde.

La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

A titre d'exemple d'autres dérivés on peut citer aussi les sels du métal (M) en particulier les sels de (M) et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique. Avantageusement l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique et l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement préférés. Avantageusement M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent ZrO^{++} au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les dérivés $M(OR)_4$.

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut.

On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La réaction est suivie comme précédemment pour le procédé en deux étapes.

Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal (M) et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

S'agissant de la troisième forme de l'invention à titre d'exemple de polymères (A) on peut citer les polyoléfines, les polyamides, les polymères fluorés, les polyesters saturés, le polycarbonate, les résines styréniques, le PMMA, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), le PVC, les copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA), les copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'ABS, le SAN, le polyacétal et les polycétones. Les polyoléfines au sens de l'invention désignent aussi les copolymères de l'éthylène et d'une alpha oléfine. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de deux ou plusieurs polymères (A).

S'agissant des proportions de (A) et (B) la quantité de (B) dépend du niveau d'antistatisme demandé et de la proportion de polyéther dans (B). La proportion de (A) et (B) varie de 2 à 40 parties de (B) pour 98 à 60 parties de (A), avantageusement on utilise 2 à 20 parties de (B) pour 98 à 80 parties de (A).

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

- les charges (minérales, anti-feu...),
- les fibres
- les sels inorganiques et/ou organiques et/ou de polyélectrolyte
- les colorants ;
- les pigments ;
- les azurants ;
- les anti-oxydants ;
- les stabilisateurs UV.

Les compositions de l'invention se préparent par les techniques habituelles des thermoplastiques telles que par exemple par extrusion ou à l'aide de mélangeurs bivis.

[Exemples]

On a preparé des polyetheresteramides selon les procédés décrits plus haut. Les détails figurent dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1 : Composition et résistivité des exemples 1 – 5 bis polyetheresteramide limité par SIPNa

Exemple	*1 (comparatif)*	*2 (comparatif)*	*3*	*4*	*5*	*5 bis*
Bloc-PA	PA12	PA12	PA12	PA12	PA 12	PA12
Limiteur de chaîne	AA (exemple hors l'invention)	AI (exemple Hors l'invention)	SIPNa	SIPNa	SIPNa	SIPNa
Mn PA	1500	1500	1500	2500	4000	600
Mn PEG	1500	1500	1500	1500	1500	600
Catalyseur	Butylate de zirconium	Butylate de zirconium	Butylate de zirconium	Butylate de zirconium	Butylate de zirconium	Butylate de zirconium
Résistivité transversale (ohm.cm) Norme :IEC93	3.5 E+09	3.7 E+10	1.3 E+08	4.4 E+08	1.5 E+09	6 E+08
Résistivité superficielle (ohm/) Norme :IEC93	4.0 E+10	1.5 E+13	2.4 E+10	5.6 E+10	5.6 E+11	5 E+10

AA : acide adipique
AI : acide isophthalique
SIPNa : sel de sodium de l'acide sulphoisophthalique

Pour simplifier l'écriture des exemples on décrit d'abord l'exemple 7 avant l'exemple 6.

Exemple 7: Synthèse d'un polyetheresteramide limité SIPNA: 6/11/6.12/PEG.SIPNA de proportions en poids 24,5/24,5/21/30

Dans un réacteur de 1 litre on introduit 147g de Caprolactame, 147g d'acide undecanoïque, 42,2g de hexaméthylènediamine et 83,8g d'acide dodecandioïque ainsi qu'une solution de 55,6g de SIPNA dans 190,2g d'eau déminéralisée.

Le mélange est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne 230 °C en maintenant une agitation vigoureuse dès la fusion des réactifs, pendant 2h. Puis on augmente la température à 260 °C pendant une heure. En travaillant à pression atmosphérique on distille continuellement l'eau qui s'évapore du mélange réactionnel. Sous balayage d'azote et à T=245 °C on introduit la solution de 124,4 g de Polyéthyèneglycol de Mn = 600 g/mol et 1,05 g d'une solution d' acétate de zirconyle dans l'eau / acide acétique (0,625% charge totale d' acétate de zirconyle; pH = 3,0-3,5).

Le mélange obtenu est mis sous pression réduite de ca. 5 mbar. La réaction est poursuivie pendant une durée de 2 heures. Le produit obtenu a une viscosité inhérente égale à 0.80 dl/g ; température de fusion (optiquement déterminée) : 105-115 °C.

Exemple 6 : on opère comme dans l'exemple 7 mais sans utiliser de SIPNA.

Exemples 8 et 9 : on opère comme dans l'exemple 7 mais en modifiant le catalyseur et /ou la proportion de SIPNA et /ou la proportion de PEG.

Tableau 2 : Composition et résistivité des exemples 6 – 9 polyetheresteramide limité par SIPNa

Exemple	*6 (comparatif)* *23.1% en poids PEG600*	*7* *21.4% en poids PEG600*	*8* *21.4% en poids PEG600*	*9* *40.5% en poids PEG1500*
Bloc-PA	PA 6/11/6.12	PA 6/11/6.12/6.SIPNa	PA 6/11/6.12/6.SIPNa	PA 6/11/6.12/6.SIPNa
SIPNa (% en poids)	0	9.4	9.4	7.1
Mn PA	2000	2200	2200	2200
Mn PEG	600	600	600	1500
Catalyseur	Butylate de zirconium	Acétate de Zirconyle	Butylate de zirconium	Butylate de zirconium
Résistivité transversale (ohm.cm) Norme :IEC93	7.2 E+10	3.2 E+07	5.1 E+07	1.2 E+08
Résistivité superficielle (ohm) Norme :IEC93	2.1 E+13	1.2 E+10	3.9 E+10	1.3 E+10

SIPNa : sel de sodium de l'acide sulphoisophthalique

REVENDICATIONS

1 Polyetheresteramides (B) ayant des blocs polyamide comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques soit comme limiteurs de chaîne du bloc polyamide soit associés à une diamine comme l'un des monomères constitutifs du bloc polyamide et ayant des blocs polyethers constitués essentiellement de motifs oxyde d'alkylène.

2 Polyetheresteramides (B) selon la revendication 1 dans lesquels les séquences polyamides sont à bouts de chaînes dicarboxyliques et proviennent de la condensation :

(i) soit d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques soit de lactames en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne,

(ii) soit de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne ou d'un excedent du (ou des) diacides carboxyliques utilisés dans les séquences polyamides,

et tels que le diacide carboxylique en excédent utilisé comme limiteur de chaîne ou le diacide carboxylique utilisé comme limiteur de chaîne est en tout ou en partie un sulfonate d'acide dicarboxylique.

3 Polyetheresteramides (B) selon la revendication 1 dans lesquels les séquences polyamides sont des oligomères qui résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un sulfonate d'acide dicarboxylique et éventuellement d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de masse moleculaire $\overline{Mn}$ entre 400 et 900.

4 Polyetheresteramides (B) selon la revendication 1 dans lesquels les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au

moins un diacide carboxylique et tels que le limiteur de chaîne peut être un excédent de l'acide dicarboxylique ou un autre acide dicarboxylique, tout ou partie du limiteur de chaîne étant remplacé par un sulfonate d'acide dicarboxylique.

5 Polyetheresteramides (B) selon la revendication 4 dans lesquels la quantité de sulfonate d'acide dicarboxylique est supérieure à la quantité nécessaire comme limiteur de chaîne et remplace tout ou partie des acides dicarboxyliques utilisés en association avec la diamine pour constituer le bloc polyamide.

6 Polyetheresteramides (B) ayant (i) des blocs polyamide du type oligomère de polyamide de masse moléculaire $\overline{Mn}$ comprise entre 400 et 900 ou du type copolyamide ces blocs polyamides comprenant des sulfonates d'acides dicarboxyliques et ayant (ii) des blocs polyether qui sont des adducts d'oxyde d'alkylène sur un diol aromatique.

7 Compositions de polymères antistatiques ou imperrespirantes comprenant un polymère thermoplastique (A) et au moins un polyétheresteramide (B) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

8 Compositions selon la revendication 7 dans lesquelles le polymère thermoplastique (A) est choisi parmi les polyoléfines, les polyamides, les polymères fluorés, les polyesters saturés, le polycarbonate, les résines styréniques, le PMMA, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), le PVC, les copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA), les copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'ABS, le SAN, le polyacétal et les polycétones.