

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 897 355**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 01355**

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 G 81/00 (2006.01), C 08 G 69/40, 69/44, C 08 J
5/18, A 43 B 13/04, D 01 F 6/78

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.02.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.08.07 Bulletin 07/33.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : MALET FREDERIC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 COPOLYMERES COMPORTANT DES BLOCS POLYAMIDE ET DES BLOCS POLYETHER, AYANT DES
PROPRIETES OPTIQUES ET THERMIQUES AMELIOREES.

⑤7 Copolymère comprenant des blocs PA alternant avec
des blocs PE, les blocs PA comprenant ou étant constitués
par des blocs polyamide PA X.Y, éventuellement PA X.Y /
{Z} obtenus par polycondensation d'au moins une diamine
aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone; d'au moins
un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone; et le
cas échéant, d'au moins un comonomère {Z}, choisi parmi
les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyli-
ques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimo-
laires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone
et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de
carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y), ledit ou lesdits
comonomères {Z} ayant été introduits dans une proportion
pondérale allant jusqu'à 50%, par rapport à l'ensemble des
monomères précurseurs de polyamide; ledit copolymère
étant caractérisé par le fait que lesdits blocs PA sont à ex-
trémités carboxyliques; X est au moins égal à 2; Y est au
moins égal à 6; lesdits blocs PE sont soit des blocs PE à ex-
trémités hydroxyliques, soit, dans le cas où Y a un nombre
d'atomes de carbone supérieur à 14, des blocs PE à extré-
mités NH₂.

FR 2 897 355 - A1



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

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

Différents PEBA sont connus pour leurs propriétés physiques telles que leur flexibilité.

La demande de brevet américain US 2005/0014842 décrit des PEBA, dont les blocs polyamide (issus de diamines linéaires en C₆ à C₁₄ et de diacides linéaires ou aromatiques en C₆ à C₁₄) et polyéther sont liés par des liaisons amide et dont les bonnes propriétés physiques, telles que la flexibilité, sont soulignées. On peut citer en particulier le polyamide 6.12-polypropylène glycol (abrégé PPG).

Le brevet américain US 6590065 décrit un PEBA dont le bloc polyéther est issu du polytriméthylène glycol (abrégé PO3G). Les Exemples 1 et 2 décrivent en particulier l'utilisation d'un tel PEBA avec un bloc polyamide 12, régulé avec l'acide adipique, pour ses bonnes propriétés élastiques.

Il a également été recherché d'améliorer les PEBA pour diminuer leur opacité.

Le brevet français FR 2 846 332 décrit l'utilisation de PEBA dans lesquels le bloc polyamide est un copolyamide microcristallin non miscible avec le bloc

polyéther. En particulier, l'Exemple 1 décrit un polyamide sur base 6/11/12, régulé avec l'acide adipique et couplé avec du polytétraméthylène glycol (abrégé PTMG).

La Société déposante a découvert de façon
5 surprenante que des PEBA peuvent avoir des propriétés optiques et/ou thermiques améliorées.

La présente invention a donc d'abord pour objet un copolymère comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA comprenant ou
10 étant constitués par des blocs polyamide PA X.Y, éventuellement PA X.Y /{Z} obtenus par polycondensation

- d'au moins une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
- d'au moins un diacide carboxylique ayant Y atomes de
15 carbone ; et
- le cas échéant, d'au moins un comonomère {Z}, choisi parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1
20 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),

ledit ou lesdits comonomères {Z} ayant été introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de
25 préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10%, par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide;

ledit copolymère étant caractérisé par le fait que :

- lesdits blocs PA sont à extrémités carboxyliques ;
- 30 - X est au moins égal à 2 ;
- Y est au moins égal à 6 ;
- lesdits blocs PE sont
 - (i) soit des blocs PE à extrémités hydroxyliques, autrement appelés des blocs PE diols de telle sorte
35 que les liaisons entre les blocs PA à extrémités

carboxyliques et les blocs PE diols sont des liaisons ester ;

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

Le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone du bloc PA du copolymère selon la présente invention est avantageusement choisi parmi les diacides aliphatiques linéaires.

Avantageusement, tous les blocs PA du copolymère selon l'invention sont des blocs PA X.Y.

X peut être compris entre 2 et 20 bornes incluses. De préférence X est au moins égal à 6, et, de façon davantage préférée, X est compris entre 6 et 14, bornes incluses.

Ainsi, comme diamines aliphatiques linéaires ayant X atomes de carbone, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine et la 1,10-décaméthylènediamine.

Y peut être compris entre 6 et 20 bornes incluses. De préférence, Y est au moins égal à 10 et de façon davantage préférée, Y est compris entre 10 et 18, bornes incluses.

Ainsi, comme diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone, on peut citer l'acide sébacique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide octadécanedicarboxylique.

Le bloc polyamide PA X.Y est avantageusement choisi parmi les blocs de polyamide 4.12, polyamide 4.14, polyamide 4.18, polyamide 6.10, polyamide 6.12, polyamide 6.14, polyamide 6.18, polyamide 9.12, polyamide 10.10, polyamide 10.12, polyamide 10.14 et polyamide 10.18. De façon plus particulièrement préférée, le bloc polyamide PA X.Y est un bloc polyamide 6.18.

Le polyamide 4.12 résulte de la condensation de la 1,4-tetraméthylène diamine et de l'acide 1,10-décanedicarboxylique.

5 Le polyamide 4.14 résulte de la condensation de la 1,4-tetraméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodécanedicarboxylique.

Le polyamide 4.18 résulte de la condensation de la 1,4-tetraméthylène diamine et de l'acide 1,16-hexadécanedicarboxylique.

10 Le polyamide 6.10 résulte de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide sébacique.

Le polyamide 6.12 résulte de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,10-décanedicarboxylique.

15 Le polyamide 6.14 résulte de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodécanedicarboxylique.

Le polyamide 6.18 résulte de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,16-hexadécanedicarboxylique.

20 Le polyamide 9.12 résulte de la condensation de la 1,9-nonanediamine et de l'acide 1,10-décanedicarboxylique.

Le polyamide 10.10 résulte de la condensation de 25 la 1,10-décaméthylènediamine et de l'acide sébacique.

Le polyamide 10.12 résulte de la condensation de la 1,10-décaméthylènediamine et de l'acide 1,10-décanedicarboxylique.

Le polyamide 10.14 résulte de la condensation de 30 la 1,10-décaméthylènediamine et de l'acide 1,12-dodécane dicarboxylique.

Le polyamide 10.18 résulte de la condensation de la 1,10-décaméthylènediamine et de l'acide 1,16-hexadécane dicarboxylique.

35 La diamine ayant X1 atomes de carbone est avantageusement choisie parmi les diamines aliphatiques

linéaires, ramifiées ou cycliques, et les diamines aromatiques.

Le diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbone est avantageusement choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques, et les diacides carboxyliques aromatiques.

Le lactame ayant Z atomes de carbone est, par exemple, le caprolactame, l'oënantholactame ou le lauryllactame.

L'acide alpha-oméga aminocarboxylique ayant Z atomes de carbone est avantageusement choisi parmi les acides alpha-oméga aminocarboxyliques, tels que l'acide aminocaproïque, l'acide amino-7-heptanoïque, l'acide amino-11-undécanoïque et l'acide amino-12-dodécanoïque.

Les blocs polyéther du copolymère PEBA de l'invention sont avantageusement issus d'au moins un polyalkylène éther polyol, notamment un polyalkylène éther diol. Le polyalkylène éther diol est plus particulièrement choisi parmi le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol (PPG), le polytriméthylène glycol (PO3G), le polytétraméthylène glycol (PTMG) et leurs mélanges ou leurs copolymères.

Pour $Y > 14$, les blocs polyéther du copolymère PEBA selon la présente invention peuvent également être des séquences polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH_2 , de telles séquences pouvant être obtenues par cyanoacétylation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement on pourra utiliser les Jeffamines (Par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman. Voir également brevets JP 2004346274, JP 2004352794 et EP1482011).

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

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

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

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

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un copolymère tel que défini à ci-dessus, caractérisé par le fait que :

- 15 - dans une première étape, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation
- o de la ou des diamines aliphatiques linéaires ayant X atomes de carbone ;
 - o du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de
20 carbone ; et
 - o le cas échéant, du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant
25 X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),
ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de
30 préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;
 - o en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ; puis

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

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

De préférence, on conduit la polycondensation à une température de 180 à 300°C.

Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification ou par amidification. Le catalyseur d'estérification est avantageusement un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou encore un acide fort tel que l'acide phosphorique ou l'acide borique.

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

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

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

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé, on ajoute ensuite le polyéther et un

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

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

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un copolymère tel que défini à ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on conduit une polycondensation en une étape

- de la ou des diamines aliphatiques linéaires ayant X atomes de carbone ;
- du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
- le cas échéant, du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique

ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),

ledit ou lesdits comonomères {z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de
5 préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10%, par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;

- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ;
- 10 - du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ;
- en présence d'un catalyseur pour la réaction entre les blocs PE et les blocs PA.

Le catalyseur est avantageusement tel que décrit
15 ci-dessus pour le procédé en deux étapes.

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

20 De préférence, on conduit la polycondensation à une température de 180 à 300°C.

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

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

30

35

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

5

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

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

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

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

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

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

11

qu'un copolymère PEBA de type PA12-PTMG de même taille de blocs a un point de fusion de 172°C.

REVENDEICATIONS

1 - Copolymère comprenant des blocs polyamide PA alternant avec des blocs polyéther PE, les blocs PA
5 comprenant ou étant constitués par des blocs polyamide PA X.Y, éventuellement PA X.Y /{Z} obtenus par polycondensation

- d'au moins une diamine aliphatique linéaire ayant X atomes de carbone ;
- 10 - d'au moins un diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone ; et
- le cas échéant, d'au moins un comonomère {Z}, choisi parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les
15 mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),
ledit ou lesdits comonomères {Z} ayant été introduits
20 dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10%, par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide;

ledit copolymère étant caractérisé par le fait que :

- 25 - lesdits blocs PA sont à extrémités carboxyliques ;
- X est au moins égal à 2 ;
- Y est au moins égal à 6 ;
- lesdits blocs PE sont
 - (i) soit des blocs PE à extrémités hydroxyliques,
30 autrement appelés des blocs PE diols de telle sorte que les liaisons entre les blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE diols sont des liaisons ester ;
 - (ii) soit, dans le cas où Y a un nombre d'atomes de
35 carbone supérieur à 14, des blocs PE à extrémités NH₂, de telle sorte que les liaisons entre les

blocs PA à extrémités carboxyliques et les blocs PE à extrémités NH₂ sont des liaisons amide.

2 - Copolymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le diacide carboxylique ayant Y
5 atomes de carbone est choisi parmi les diacides aliphatiques linéaires.

3 - Copolymère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que tous les blocs PA du copolymère sont des blocs PA X.Y.

10 4 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que X est compris entre 2 et 20 bornes incluses.

5 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que X est au moins égal à 6.

15 6 - Copolymère selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé par le fait que X est compris entre 6 et 14, bornes incluses.

7 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que Y est compris entre 6 et
20 20 bornes incluses.

8 - Copolymère selon l'une des revendications 1 et 7, caractérisé par le fait que Y est au moins égal à 10.

9 - Copolymère selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que Y est compris entre 10 et
25 18, bornes incluses.

10 - Copolymère selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisé par le fait que le bloc polyamide PA X.Y est choisi parmi les blocs de polyamide 4.12, polyamide 4.14, polyamide 4.18, polyamide 6.10, polyamide 6.12, polyamide 6.14, polyamide 6.18, polyamide 9.12, polyamide 10.10, polyamide 10.12, polyamide 10.14 et polyamide 10.18.

11 - Copolymère selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé par le fait que le bloc polyamide PA X.Y est un bloc polyamide 6.18.

35 12 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que la diamine ayant X1

atomes de carbone est choisie parmi les diamines aliphatiques linéaires, ramifiées ou cycliques, et les diamines aromatiques.

13 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbone est choisi parmi les diacides carboxyliques aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques, et les diacides carboxyliques aromatiques.

14 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que le lactame est choisi parmi le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.

15 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'acide alpha-oméga aminocarboxylique est choisi parmi les acides alpha-oméga aminocarboxyliques, tels que l'acide aminocaproïque, l'acide amino-7-heptanoïque, l'acide amino-11-undécanoïque ou l'acide amino-12-dodécanoïque.

16 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le bloc polyéther est issu d'au moins un polyalkylène éther polyol, notamment un polyalkylène éther diol.

17 - Copolymère selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le polyalkylène éther diol est choisi parmi le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol (PPG), le polytriméthylène glycol (PO3G), le polytétraméthylène glycol (PTMG) et leurs mélanges ou leurs copolymères.

18 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre des blocs PA est comprise entre 500 et 10000, de préférence entre 600 et 7000, encore plus avantageusement entre 1500 et 6000.

19 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre des blocs PE est comprise entre 250 et

5000, de préférence entre 250 et 2000, encore plus avantageusement entre 350 et 1000.

20 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre dudit copolymère est comprise entre 5000 et 50000, de préférence entre 10000 et 30000.

21 - Copolymère selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé par le fait que les blocs PA représentent avantageusement entre 5 et 95, de préférence entre 10 et 95% en poids de la somme des blocs PA + PE dudit copolymère.

22 - Procédé de préparation d'un copolymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait que :

- 15 - dans une première étape, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation
- o de la ou des diamines aliphatiques linéaires ayant X atomes de carbone ;
 - o du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
 - o le cas échéant, du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),
- 25 ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;
- 30 o en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ; puis

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

23 - Procédé de préparation d'un copolymère tel
5 que défini à l'une des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait que l'on conduit une polycondensation en une étape

- de la ou des diamines aliphatiques linéaires ayant X atomes de carbone ;
- 10 - du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
- le cas échéant, du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les
15 mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),
ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans
20 une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10%, par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;
- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les
25 diacides carboxyliques ;
- en présence de blocs polyéthers PE ;
- en présence d'un catalyseur pour la réaction entre les blocs PE et les blocs PA.

24 - Procédé de préparation selon l'une des
30 revendications 22 et 23, caractérisé par le fait que l'on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

25 - Procédé de préparation selon l'une des
35 revendications 22 à 24, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme catalyseur, un dérivé d'un métal choisi dans

le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou un acide fort tel que l'acide phosphorique ou l'acide borique.

26 - Procédé de préparation selon l'une des
5 revendications 22 à 25, caractérisé par le fait que l'on conduit la polycondensation à une température de 180 à 300°C.

27 - Article façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube, pièce injectée, par exemple pièce de
10 semelle de chaussure, comprenant le copolymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 21.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 675782
FR 0601355

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	EP 1 500 684 A (ARKEMA) 26 janvier 2005 (2005-01-26) * page 4, ligne 36 - page 8, ligne 29; revendications 1,7,9; exemples 1,2 * -----	1-27	C08G81/00 C08G69/40 C08G69/44 C08J5/18 A43B13/04 D01F6/78 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G
X	EP 1 262 527 A (ATOFINA; ARKEMA) 4 décembre 2002 (2002-12-04) * page 4, ligne 16 - page 7, ligne 53; exemple B4 *	1-27	
X	WO 03/050159 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 juin 2003 (2003-06-19) * revendications 1,10; exemple 1 *	1-27	
X	WO 2004/037898 A (ATOFINA) 6 mai 2004 (2004-05-06) * page 9, ligne 25 - page 13, ligne 3 *	1-27	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 septembre 2006		Scheuer, Sylvie	
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 0601355 FA 675782**

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 18-09-2006

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
EP 1500684	A	26-01-2005	AT	329966 T	15-07-2006

EP 1262527	A	04-12-2002	AT	298775 T	15-07-2005
			CA	2383278 A1	03-11-2002
			CN	1385471 A	18-12-2002
			DE	60204820 D1	04-08-2005
			DE	60204820 T2	20-04-2006
			ES	2245396 T3	01-01-2006
			FR	2824329 A1	08-11-2002
			JP	2002371189 A	26-12-2002
			US	2003065107 A1	03-04-2003

WO 03050159	A	19-06-2003	AU	2002335132 A1	23-06-2003
			CA	2427205 A1	10-06-2003
			CN	1481405 A	10-03-2004
			EP	1453881 A1	08-09-2004
			JP	2005511834 T	28-04-2005
			MX	PA03005769 A	26-02-2004

WO 2004037898	A	06-05-2004	AU	2003285447 A1	13-05-2004
			CA	2503074 A1	06-05-2004
			CN	1708538 A	14-12-2005
			EP	1560872 A1	10-08-2005
			FR	2846332 A1	30-04-2004
			JP	2006503951 T	02-02-2006
			US	2005165210 A1	28-07-2005
