(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
23 mai 2019 (23.05.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/097179 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 69/48 (2006.01) *A43B 13/04* (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) *C08G 69/40* (2006.01)
C08L 77/12 (2006.01) *C08G 69/44* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052870

(22) Date de dépôt international :
16 novembre 2018 (16.11.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1760880 17 novembre 2017 (17.11.2017) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **PINEAU, Quentin** ; 31 rue François Truffaut, 27000 EVREUX (FR). **BLONDEL, Philippe** ; Côte Saint Michel, N° 2 Résidence le Mont Joli, 27300 BERNAY (FR). **FLAT, Jean-Jacques** ; 2 Place Saint-Jean, 27170 GOUPILLIERES (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title:** BLOCK COPOLYMER EXHIBITING IMPROVED ABRASION RESISTANCE AND IMPROVED TEAR RESISTANCE

(54) **Titre :** COPOLYMERE A BLOCS PRESENTANT DES RESISTANCES AMELIOREES A L'ABRASION ET A LA DECHIRURE

(57) **Abstract:** The invention relates to a copolymer of rigid polyamide PA blocks and flexible blocks, characterised in that it comprises at least one carboxylic acid chain end blocked by a polycarbodiimide, said copolymer according to the invention having a non-crosslinked linear form. The invention also relates to the use of a polycarbodiimide in a method for producing a copolymer of rigid polyamide PA blocks and flexible blocks comprising at least one carboxylic acid chain end, for improving the extrudability of the copolymer, the stretching capacity of the copolymer, the abrasion resistance, the tear resistance and the durability of the copolymer, without increasing the dispersity thereof.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un copolymère à blocs polyamides rigides PA et blocs souples, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide, ledit copolymère selon l'invention étant sous forme linéaire non réticulée. L'invention concerne également l'utilisation d'un polycarbodiimide dans un procédé de fabrication de copolymère à blocs rigides polyamides PA et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer l'extrudabilité du copolymère, la capacité d'étirement du copolymère, la résistance à l'abrasion, la résistance à la déchirure et la durabilité du copolymère, sans augmenter sa dispersité.

WO 2019/097179 A1

COPOLYMERE A BLOCS PRESENTANT DES RESISTANCES AMELIOREES A L'ABRASION ET A LA DECHIRURE

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau copolymère à blocs rigides polyamide PA et blocs souples, tels que polyéther PE ou polyester PES, permettant la fabrication de matériaux à la fois résistants à l'abrasion et à la déchirure, plus durables grâce à une limitation de la déformation résiduelle, tout en étant facilement recyclables.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle composition et son utilisation notamment dans l'industrie du sport, en particulier de la chaussure, notamment pour la fabrication de semelles et tout particulièrement de semelles de chaussures de sport.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Durant la dernière décennie les copolymères à blocs polyamide PA et blocs polyéther PE (copolymère abrégé PEBA dans la présente description), notamment ceux commercialisés par la société Arkema sous la marque Pebax®, se sont progressivement imposés dans le domaine de la chaussure haut de gamme, en particulier de sport, grâce à leurs propriétés mécaniques et notamment leur propriété de retour élastique exceptionnel. En effet, les PEBA peuvent être avantageusement utilisés dans les chaussures de sport en tant que semelle de type "semi-rigide" (foot-ball, base-ball,...) ou souple (jogging) permettant de réaliser directement la semelle interne (amortissement) et/ou la semelle externe (tenue à l'abrasion-rigidité).

Malheureusement, la résistance à l'abrasion, exprimée par la perte de masse en mg (selon la norme ISO 9352:2012) et la résistance à la déchirure, exprimée en kN/m (selon la norme ISO 34-1:2015), des substrats à base de PEBA des systèmes de l'art antérieur, est loin d'être optimale. Ainsi, avec certains des substrats en PEBA de dureté 25 à 55 Shore D en moyenne (par exemple Pebax® 2533) on obtient au mieux une résistance à la déchirure de 41 kN/m mesurée selon la norme ISO 34-1:2015. Or, les fabricants de chaussures imposent pour certaines applications une résistance à la déchirure d'au moins 45 kN/m, de préférence d'au moins 50 kN/m, voire d'au moins 60 kN/m. Pour d'autres substrats en PEBA de dureté 25 à 55 Shore D

en moyenne, par exemple Pebax® 35R53, l'abrasion est telle que la perte de masse mesurée selon la norme ISO 9352:2012 est supérieure à 55 mg.

La présente invention a donc pour but de fournir un copolymère à blocs aux propriétés améliorées de résistance à l'abrasion et de résistance à la déchirure.

La présente invention a aussi pour but de fournir un copolymère de plus faible déformation rémanente en traction selon la norme ISO 527-1A:2012, c'est-à-dire de plus faible pourcentage de déformation résiduelle, pour permettre une meilleure durabilité du matériau copolymère.

La présente invention a encore pour but de fournir des matériaux à la fois durables et recyclables, deux exigences généralement contradictoires dans le domaine des matériaux thermoplastiques élastomères.

La Demanderesse a maintenant développé un nouveau type de copolymère à blocs, qui présente une résistance à l'abrasion, une résistance à la déchirure, et une durabilité améliorées, tout en conservant d'excellentes propriétés de recyclabilité.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Dans la présente description, on précise que lorsqu'il est fait référence à des intervalles, les expressions du type « allant de…à » ou « comportant/comprenant de… à » incluent les bornes de l'intervalle. A l'inverse, les expressions du type « compris entre…et… » excluent les bornes de l'intervalle.

Sauf mention contraire, les pourcentages exprimés sont des pourcentages massiques. Sauf mention contraire, les paramètres auxquels il est fait référence sont mesurés à pression atmosphérique, et température ambiante (20-25°C, généralement 23°C).

L'invention est maintenant décrite en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

L'invention a donc pour objet un copolymère à blocs rigides polyamide PA et blocs souples, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide.

Le copolymère à blocs rigides polyamide PA et blocs souples ainsi défini selon l'invention fait partie des polymères thermoplastiques élastomères. Le terme « polymère thermoplastique élastomère », abrégé « TPE », désigne un polymère qui constitue un matériau polyphasique présentant au moins deux transitions, à savoir une première transition à une température T1 (en général il s'agit de la température de transition vitreuse) et une deuxième transition à une température T2 supérieure à T1 (en général il s'agit du point de fusion). A une température inférieure à T1, le matériau est rigide, entre T1 et T2 il a un comportement élastique, et au-dessus de T2 il est fondu. Un tel polymère combine le comportement élastique des matériaux de type caoutchouc avec l'aptitude à la transformation des thermoplastique.

Un élastomère thermoplastique sur base polyamide (TPE-A) au sens de l'invention, tel qu'un PEBA, est un copolymère à blocs comprenant un enchaînement de blocs, alternativement rigides ou durs (BD) et souples ou mous (BM), selon la formule générale suivante :

-[BD-BM]n-

et dans laquelle :

· BD ou Bloc Dur ou bloc rigide : représente un bloc comprenant du polyamide (homopolyamide ou copolyamide) ou un mélange de blocs comprenant du polyamide (homopolyamide ou copolyamide), ci-après abrégé indépendamment bloc PA ou BD ;

· BM ou Bloc Mou ou encore bloc souple : représente un bloc à base de polyéther (bloc PE), de polyester (bloc PES), de polydiméthylsiloxane (bloc PDMS), de polyoléfine (bloc PO), de polycarbonate (bloc PC) et/ou de tout autre polymère de faible température de transition vitreuse, ou de leurs mélanges sous forme de copolymères alternés, statistiques ou à blocs. De préférence, BM est un bloc à base de polyéther comportant des motifs oxyde d'alkylène, en tout ou partie.

· n représente le nombre d'unités de répétition du motif –BD-BM- dudit copolymère. n est compris dans la gamme allant de 1 à 60, de préférence de 5 à 30, ou mieux de 6 à 20.

Par faible température de transition vitreuse pour un polymère entrant dans la composition d'un BM au sens de l'invention, on entend une température de transition vitreuse Tg inférieure à 15°C, de préférence inférieure à 0°C, de préférence inférieure à -15°C,de préférence encore

inférieure à -30°C. A titre d'exemple, ledit bloc mou peut être à base de PEG de masse molaire en nombre égale à 1500g/mol et de Tg de l'ordre de -35°C. Ladite température de transition vitreuse Tg peut également être inférieure à -50°C, notamment dans le cas où ledit bloc mou est à base de PTMG.

Les copolyéther bloc amides, encore appelés copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide, soit en abrégé « PEBA », résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

1) blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;

2) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols ;

3) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre Mn des blocs polyamides est comprise entre 400 et 20000 g/mol et de préférence entre 500 et 10000 g/mol.

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

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone et d'une diamine aliphatique ou aromatique, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque,

subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine, les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), et l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).

Concernant le bloc rigide polyamide, la norme NF EN ISO 1874-1 : 2011 définit une nomenclature des polyamides. Le terme « monomère » dans la présente description doit être pris au sens d' « unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple « diaminediacide », dit aussi « XY », en quantité équimolaire qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à polymériser.

On a par exemple des blocs PA412, PA414, PA418, PA610, PA612, PA614, PA618, PA912, PA1010, PA1012, PA1014 et PA1018.

Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou d'une diamine. A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples d'acide alpha omega amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

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

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

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

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

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

Selon une variante de ce troisième type les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemple de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%; de préférence ils sont hydrogénés; ils sont

commercialisés sous la marque Pripol® par la société Unichema, ou sous la marque Empol® par la société Henkel) et les polyoxyalkylènes - α,ω diacides. A titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

Dans le cas où les blocs PA du PEBA selon l'invention comprennent au moins deux monomères différents, appelés «co-monomères», c'est à dire au moins un monomère et au moins un co-monomère (monomère différent du premier monomère), ils comprennent un copolymère tel qu'un copolyamide abrégé CoPA.

A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivantes :

- 66/6 dans laquelle 66 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame.

- 66/610/11/12 dans laquelle 66 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 610 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique. 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

La masse Mn des blocs souples est comprise entre 100 et 6 000 g/mol et de préférence entre 200 et 3 000 g/mol.

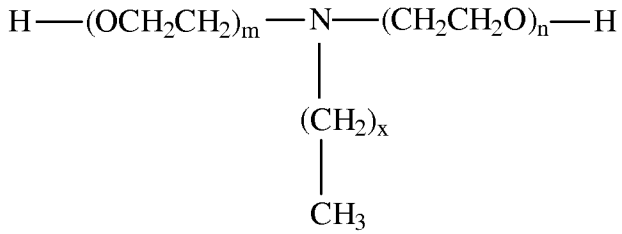
De préférence, le polymère comprend de 1 à 80 % en masse de blocs souples et de 20 à 99 % en masse de blocs polyamide, de préférence de 4 à 80 % en masse de blocs souples et 20 à 96 % en masse de blocs polyamide. Selon un mode de réalisation préféré, le bloc rigide polyamide, dans le copolymère à blocs rigides PA et blocs souples selon l'invention, comprend au moins un des motifs de polyamide suivants : 11, 12, 6, 610, 612, 1010, 1012, et leurs mélanges ou copolyamides.

Les blocs polyéthers PE sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent être par exemple des motifs oxyde d'éthylène, des motifs

oxyde de propylène ou tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise ainsi des blocs PEG (polyethylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG (propylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène, des blocs PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire ceux constitués de motifs polytriméthylène ether de glycol (de tels copolymères avec des blocs polytriméthylene ether sont décrits dans le document US6590065), et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.

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

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



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

Les blocs souples polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH_2, de tel blocs pouvant être obtenues par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement, on pourra utiliser les Jeffamines (Par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman, également décrites dans les documents de brevets JP2004346274, JP2004352794 et EP1482011).

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés

avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons ester entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR2846332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA de l'invention ayant des liaisons amide entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le brevet européen EP1482011. Les blocs polyéther peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).

Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux Pebax® commercialisés par Arkema, aux Vestamid® commercialisés par Evonik®, aux Grilamid® commercialisés par EMS, qu'aux Kellaflex® commercialisés par DSM ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.

Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en PA 6, en PA 11, en PA 12, PA 612, en PA 66/6, en PA 1010 et/ou en PA 614, de préférence des blocs PA 11 et/ou PA 12 ; et des blocs PE en PTMG, en PPG et/ou en PO3G. Les PEBA à base de blocs PE constitués majoritairement de PEG sont à ranger dans la gamme des PEBA hydrophiles. Les PEBA à base de blocs PE constitués majoritairement de PTMG sont à ranger dans la gamme des PEBA hydrophobes.

Avantageusement, ledit PEBA utilisé dans la composition selon l'invention est obtenu au moins partiellement à partir de matières premières bio-ressourcées.

Par matières premières d'origine renouvelable ou matières premières bio-ressourcées, on entend des matériaux qui comprennent du carbone bio-ressourcé ou carbone d'origine renouvelable. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C. La « teneur en carbone d'origine renouvelable » ou « teneur en carbone bio-ressourcé » est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). A titre d'exemple, les PEBA à base de polyamide 11 proviennent au moins en partie de matières premières bio-ressourcées et présentent une teneur en carbone bio-ressourcé d'au moins 1%, ce qui correspond à un ratio isotopique de $^{12}C/^{14}C$ d'au moins 1,2 x

10^{-14}. De préférence, les PEBA selon l'invention comprennent au moins 50% en masse de carbone bio-ressourcé sur la masse totale de carbone, ce qui correspond à un ratio isotopique $^{12}C/^{14}C$ d'au moins $0{,}6.10^{-12}$. Cette teneur est avantageusement plus élevée, notamment jusqu'à 100%, qui correspond à un ratio isotopique $^{12}C/^{14}C$ de 1,2 x 10^{-12}, dans le cas par exemple de PEBA à blocs PA 11 et blocs PE comprenant du PO3G, PTMG et/ou PPG issus de matières premières d'origine renouvelable.

Les blocs polyesters PES sont habituellement fabriqués par polycondensation entre un acide dicarboxylique et un diol. Les acides carboxyliques appropriés comprennent ceux mentionnés ci-dessus utilisés pour former les blocs polyamide à l'exception des acides téréphthaliques et isophthaliques. Les diols appropriés comprennent les diols aliphatiques linéaires tel que l'éthylène glycol, le 1,3-propylène glycol, le 1,4-butylène glycol, le 1,6-hexylène glycol, les diols branchés tel que le néopentylglycol, le 3-méthylpentane glycol, le 1,2-propylène glycol, et les diols cycliques tel que le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane et le 1,4-cyclohexane-diméthanol.

On entend également par polyesters, le poly(caprolactone) et les PES à base de dimères d'acide gras, en particulier les produits de la gamme PRIPLAST® de la société Croda ou Uniqema.

On peut également envisager un bloc PES de type «copolyester» alterné, statistique ou à blocs, contenant un enchaînement d'au moins deux types de PES cités ci-dessus.

Par bloc polysiloxane (ci-après abrégé PSi) au sens de l'invention, on entend tout polymère ou oligomère organisilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée obtenu par polymérisation de silanes fonctionnalisés et constitué pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels des atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane Si-O-Si), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en C1-C10 et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényls et en particulier vinyle ; d'autres types de radicaux susceptibles d'être lies soit directement, soit par l'intermediaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou

le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements amines substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou betaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, et leurs mélanges, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiees").

De préférence, lesdits blocs polysiloxane comprennent du polydiméthylsiloxane (ci-après abrégé blocs PDMS), du polyméthylphénylsiloxane, et/ou du polyvinylsiloxane.

Par bloc polyoléfine (ci-après abrégé bloc PO) au sens de l'invention, on entend tout polymère comprenant comme monomère une alpha-oléfine, c'est-à-dire les homopolymères d'une oléfine ou les copolymères d'au moins une alpha-oléfine et d'au moins un autre monomère copolymérisable, l'alpha-oléfine ayant avantageusement de 2 à 30 atomes de carbone.

A titre d'exemple d'alpha-oléfine, on peut citer l'éthylène, le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1-eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1-octacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou plus de deux.

A titre d'exemples, on peut citer :

- les homopolymères et copolymères de l'éthylène, en particulier le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), le polyéthylène très basse densité (VLDPE), le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène ;
- les homopolymères et copolymères du propylène,
- les polyalphaoléfines essentiellement amorphes ou attactiques (APAO),
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les élastomères EPR (éthylène-propylène-rubber), et EPDM (éthylène- propylène-diène), et les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM,

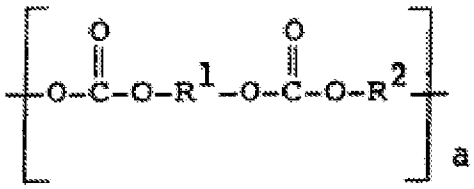
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/ butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), et styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, l'alkyle pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle, et les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène ou le polybutadiène.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention ledit au moins un bloc polyoléfine comprend du polyisobutylène et/ou du polybutadiène.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le copolymère à blocs selon l'invention comporte au moins un bloc souple polyoléfine (bloc PO) et au moins un bloc dur hydrophile (ci après abrégé BDh) comprenant à la fois du polyamide et du polyéther, tel qu'un bloc polyétheramide, un bloc polyétheresteramide, et/ou un bloc polyétheramideimide, etc... Ledit bloc PO comprend de préférence une polyoléfine comportant des groupements terminaux acides, alcools ou amines. De préférence, le bloc PO est obtenu par dégradation thermique de polyoléfines de haut poids moléculaire pour former des polyoléfines de plus faible masse et fonctionnalisées (méthode de référence : Japanese Kokai Publication Hei-03-62804). En ce qui concerne le bloc BDh, il peut comprendre en outre au moins un polymère choisi parmi: des polymères cationiques, de type amine quaternaire et/ou dérivés phosphorés ; et/ou des polymères anioniques, de type diacide modifié, comportant un groupement sulfonate et susceptible de réagir avec un polyol. L'ajout de sel organique est alors envisageable dans la préparation du bloc BDh ou lors de la réaction entre le bloc PO et le bloc BDh. Le document US6552131 décrit la synthèse et les différentes structures possibles pour le copolymère à blocs PO et à blocs BDh, celles-ci étant bien entendu envisageables dans le procédé selon l'invention.

Par bloc polycarbonate (ci-après abrégé bloc PC) au sens de l'invention, on entend plus particulièrement tout polycarbonate aliphatique. Les polycarbonates aliphatiques sont décrits par exemple dans les documents DE2546534 et JP1009225. De tels polycarbonates homopolymères ou copolymères sont également décrits dans le doument

US471203. Les demandes WO92/22600 et WO95/12629 décrivent des copolymères comprenant des blocs polycarbonate ainsi que leurs procédés de synthèse. Les blocs (et leur synthèse) décrits dans ces documents sont parfaitement envisageables pour la synthèse d'un copolymère à blocs PC selon l'invention. De préférence, les blocs polycarbonate du copolymère selon l'invention ont pour formule :



dans laquelle a est un nombre entier de 2 à 300; R1 et R2, qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne droite ou ramifiée, aliphatique ou alicyclique possédant de 2 à 18 atomes de carbone, ou bien représentent un groupement polyoxyalkylène ou encore représentent un groupement polyester.

Les polycarbonates dans lesquels R1 et R2 sont choisis parmi les groupements hexylène, décylène, dodécylène, 1,4-cyclohéxylene, 2,2-diméthyl1,3-propylène, 2,5-diméthyl-2,5-hexylène ou polyoxyéthylèene sont préférés.

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

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

- le pourcentage massique en bloc rigide polyamide est supérieure à 10% ;
- le pourcentage massique en blocs souples est supérieur à 20% ;

sur la masse totale de tribloc.

Selon un mode de réalisation préféré, le bloc souple dans le copolymère à blocs rigides PA et blocs souples selon l'invention, comprend (et de préférence est) un bloc polyéther PE, choisi de préférence parmi PTMG, PPG, PO3G et/ou PEG.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le bloc souple dans le copolymère à blocs rigides PA et blocs souples selon l'invention, comprend (et de préférence est) un bloc polyester PES, choisi parmi les polyesters diols, le poly(caprolactone) et les polyesters à base de dimères d'acide gras.

Avantageusement, dans le copolymère selon l'invention, le ratio en poids des blocs PA sur les blocs souples est compris dans la gamme de 0,3 à 10, de préférence de 0,3 à 6, de préférence de 0,3 à 3, de préférence de 0,3 à 2.

Des polycarbodiimides appropriés pour la présente invention sont représentés par la formule générale suivante:

$$R-[-N=C=N-R']_n-$$

où R est monovalent, R' est divalent, n vaut de 2 à 50, de préférence de 2 à 45, de préférence de 2 à 20, et de préférence de 5 à 20.

R peut être, par exemple, un groupe alkyle en C1-C20 ou cycloalkyle en C3-C10 ou alcényle en C1-C20, et peut être cyclique ou ramifié, ou peut contenir un noyau aromatique en C8-C16, et peut être substitué par des groupes fonctionnels.

R' peut être un groupe divalent correspondant à tout ce qui précède, par exemple un alkylène en C1-C20, un cycloalkylène en C3-C10, etc. Des exemples de groupes fonctionnels comprennent, mais sans y être limités, cyanato et isocyanato, halo, amido, carboxamido, amino, imido, imino, silyle, etc. Ces listes sont destinées uniquement à des fins d'illustration et non à titre limitatif de la portée de la présente invention.

A titre d'exemples de polycarbodiimides utilisables selon la présente invention, on peut citer des motifs répétés de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, N,N'-diisopropylcarbodiimide, N,N'-diphénylcarbodiimide, N,N'-di-2,6-diisopropylphénylcarbodiimide, 4,4'-dicyclohexylméthanecarbodiimide, tétraméthylxylylènecarbodiirnide (carbodiimide aromatique), N,N-diméthylphénylcarbodiimide, N,N'-di-2,6-diisopropylphénylcarbodiimide, 2,2',6,6'-tétraisopropyl diphényl carbodiimide (carbodiimide aromatique),

homopolymère aromatique de 1,3,5-triisopropyl-2,4-diisocyanatobenzène, hétéropolymère aromatique de 1,3,5-triisopropyl-2,4-diisocyanatobenzène et 2,6-diisopropylphénylisocyanate, ou des combinaisons de ceux-ci.

Des exemples spécifiques de R' comprennent, mais sans y être limités, les radicaux divalents dérivés du 2,6-diisopropylbenzène, du naphtalène, du 3,5-diéthyltoluène, du 4,4'-méthylène-bis(2,6-diéthylènephényle), 4,4'-méthylène-bis(2-éthyle-6-méthylphényl), 4,4'-méthylène-bis (2,6-diisopropylphényl), 4,4'-méthylène-bis (2-éthyl-5-méthylcyclohexyle), 2,4,6-triisopropylphényle, n-hexane, cyclohexane, dicyclohexylméthane et le méthylcyclohexane, et analogues.

Les documents de brevet US5130360, US5859166, US368493, US7456137 US2007/0278452, US2009/0176938, et en particulier US5360888 décrivent encore d'autres exemples de polycarbodiimides.

Des polycarbodiimides appropriés peuvent être obtenus auprès de sources disponibles dans le commerce telles que la série Stabaxol P chez Rhein Chemie, la série Stabilizer chez Raschig, et d'autres chez Ziko ou encore Teijin par exemple.

Avantageusement, le polycarbodiimide est choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000 correspondant au Poly-(1,3,5-triisopropyl-phenylene-2,4-carbodiimide), un Stabaxol®, notamment un stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, le polycarbodiimide est de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000 g/mol.

Avantageusement, la masse moléculaire moyenne en poids du polycarbodiimide est comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids du polycarbodiimide utilisé dans la présente invention est mesurée par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans du tétrahydrofurane (THF).

La teneur en poids du polycarbodiimide représente avantageusement de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 0,5 à 7% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, de préférence de 0,5 à 2,5%, de préférence de 0,5 à 2% en poids, sur le poids total de copolymère selon l'invention.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit acide carboxylique du copolymère selon l'invention forme une liaison urée par réaction avec un carbodiimide du polycarbodiimide.

Un des avantages du copolymère à blocs à fin de chaine acide bloquée selon l'invention est qu'il reste sous forme linéaire non réticulée, la dispersité Mw/Mn du copolymère étant inférieure à 3. Ceci est surprenant dans la mesure où, dans l'art antérieur, les carbodiimides sont plutôt utilisés pour viscosifier les polyamides (voir par exemple le document de brevet FR3027907), notamment en les réticulant, et pour améliorant leur tenue à l'hydrolyse comme décrit dans US5360888.

La présente invention a également pour objet l'utilisation, dans un procédé de fabrication de copolymère à blocs rigides polyamides PA et à blocs souples, ledit copolymère comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, d'un polycarbodiimide pour améliorer l'extrudabilité du copolymère, la capacité d'étirement du copolymère, la résistance à l'abrasion, la résistance à la déchirure et la durabilité dudit copolymère, sans augmenter sa dispersité,

De préférence, pour l'utilisation selon l'invention, le polycarbodiimide est de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000 g/mol, de préférence comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

Avantageusement, au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction urée formée par réaction avec le polycarbodiimide.

La présente invention a aussi pour objet une composition à base de copolymère selon l'invention, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 51% à 99,9% en poids dudit copolymère,
- de 0,1 à 49% en poids d'au moins un autre composant choisi parmi les polyamides, les polyoléfines fonctionnelles, les copolyétheresters, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, et les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate,

et/ou

- de 0,1 à 10% en poids d'additifs choisis parmi les agents nucléants, les charges, notamment les charges minérales, telles que le talc, les fibres de

renfort, notamment de verre ou de carbone, les colorants, les absorbeurs UV, les antioxydants, notamment phénoliques, ou à base de phosphore ou à base de soufre, les stabilisants lumière de type amine encombrée ou HALS, et leurs mélanges,

sur le poids total de la composition.

La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication de copolymère selon l'invention, comprenant le mélange de copolymère à blocs tel que défini selon l'invention et de polycarbodiimide tel que défini plus haut de sorte qu'au moins une fin de chaine acide carboxylique du copolymère à blocs réagit avec la fonction carbodiimide du polycarbodiimide, pour former avantageusement une fonction urée.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le mélange est réalisé au moyen d'une extrudeuse mono-vis ou bi-vis afin de réaliser un mélange intime du copolymère et du polycarbodiimide en voie fondue, et permettre la réaction entre la fonction acide du copolymère et la fonction carbodiimide du polycarbodiimide. Le mélange des composants peut aussi être réalisé par ajout du polycarbodiimide lors de la synthèse du copolymère à bloc. Le copolymère selon l'invention peut aussi être fabriqué par utilisation d'un mélange maître comprenant le copolymère à bloc et le polycarbodiimide réalisé de façon décrite précédemment, puis dilution du mélange maître dans le copolymère à bloc lors de l'étape de mise en œuvre de l'objet fini.

La présente invention a aussi pour objet article façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube, pièce injectée et/ou extrudée, comprenant un copolymère ou une composition selon l'invention.

De préférence, ledit article constitue au moins une partie d'un des articles suivants : article de sport, élément de chaussure, élément de chaussure de sport, semelle de chaussure, notamment crampon, élément de ski, notamment de chaussure de ski ou de coque de ski, ustensile de sport tel que patins à glace, fixations de skis, raquettes, battes de sports, planches, fers à cheval, guêtre de protection, palmes, balles de golf, article de loisirs, de bricolage, outil ou équipement de voirie, équipement ou article de protection, tel que visières de casques, lunettes, branches de lunettes, pièce automobile, élément de voiture tel que tableau de bord, airbag, protège-phares, rétroviseur, petite pièce de voitures tout terrain, réservoir, en particulier de scooter, cyclomoteur, motos, pièce industrielle, additif

industriel, pièce électrique, électronique, informatique, tablette, téléphone, ordinateur, accessoire de sécurité, enseigne, bandeau lumineux, panneau signalétique et publicitaire, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration, balle de contact, dispositif médical, prothèse dentaire, implant, article d'ophtalmologie, membrane pour hémodialyseur, fibres optique, objet d'art, sculpture, lentilles d'appareils photo, lentilles d'appareil photo jetable, support d'impression, notamment support d'impression directe avec encres UV, pour tableau photo, vitre, toit panoramique, courroie de transmission, additif antistatique, produit ou film imper-respirant, support de molécules actives, agent colorant, agent de soudure, élément de décoration, et/ou additif pour polyamide, semelle pour rail, pièce pour poussette, roue, poignée, élément de siège, pièce de siège-auto pour enfant, pièce de construction, pièce d'équipement audio, d'isolation acoustique et/ou thermique, pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, des roues, à roulement doux comme un pneu, textile, tissé ou non tissé, emballage, courroie péristaltique, bande de courroie transporteuse, peau et/ou cuir synthétique, et tout article comprenant un mélange de ces articles.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les normes utilisées dans les exemples correspondent également à celles utilisées plus généralement pour caractériser l'invention dans la description ou les revendications.

Matériaux utilisés :

Dans les exemples qui suivent :

PEBA 1 : PA 12-PTMG (Mn : 600-2000)

PEBA 1 est un copolymère à blocs PA 12 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 600 - 2000.

Copo 1 : 98,5% PEBA 1 + 1,5% PCDI

PEBA 2 : PA 12-PTMG (Mn : 850-2000)

PEBA 2 est un copolymère selon l'invention, à blocs PA 12 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 850 - 2000.

Copo 2 : 98% PEBA 2 + 2% PCDI

PEBA 3 : PA 12-PTMG (Mn : 2000-1000)

PEBA 3 est un copolymère selon l'invention, à blocs PA 12 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 2000 - 1000.
Copo 3 : 98,5% PEBA 3 + 1,5% PCDI
PEBA 4 : PA11-PTMG (600-1000)
PEBA 4 est un copolymère à blocs PA11 et blocs PTMG de masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) respectives 600 - 1000.
Copo 4 : 98% PEBA 4 + 2% PCDI
PCDI : Polycarbodiimide utilisé dans les exemples : Poly-(1,3,5-triisopropyl-phenylene-2,4-carbodiimide)

Exemple 1 : Mesure de l'extrudabilité des matériaux PEBAs et Copos

Le tableau 1 suivant donne les résultats de mesure de viscosité à l'état fondu eta* (en Pa.s) à 220°C, en fonction de la fréquence angulaire (rad/s) selon la norme ISO 6721-10:2015.

Tableau 1

Fréquence angulaire	eta* - PEBA 1	Eta* - Copo 1	eta* - PEBA 3	eta* - Copo 3	eta* - PEBA 4	eta* - Copo 4
[1/s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
628	206	363	312	404	182	361
292	258	508	415	575	237	518
135	302	659	516	767	288	705
62,8	334	802	606	967	337	943
29,2	353	923	676	1160	382	1190
13,5	363	1010	726	1340	418	1490
6,28	368	1080	761	1510	444	1820
2,92	372	1120	785	1660	461	2170
1,35	375	1150	805	1810	470	2520
0,628	379	1170	825	1980	476	2830
0,292	381	1170	849	2260	472	3080
0,135	396	1190	930	2910	477	3380
0,0628	442	1210	1190	4200	498	3750

On observe que les matériaux Copos selon l'invention présentent une plus grande viscosité à l'état fondu que les PEBAs comparatifs.
Les matériaux Copos selon l'invention sont donc plus facilement extrudables que les matériaux PEBAs comparatifs.

Exemple 2 : Mesure de l'aptitude à l'étirement des PEBAs et Copos au moyen d'un Rhéotens

Description du test de rhéologie élongationnelle :

Principe : Un jonc est extrudé à travers une filière d'un rhéomètre capillaire; celui-ci est saisi, à l'état fondu, par 2 paires de roues entraînées par un moteur à vitesse variable. Une première paire de roues ainsi que le moteur sont montés à l'extrémité libre, déviable, d'un support relié directement à un capteur, représentant la force de rappel.

La 2ème paire de roues (couplée aux premières) permet de guider et de limiter l'enroulement du jonc autour des roues supérieures. Des petits tampons imbibés de liquide tensioactif (mélange eau, ethanol, et tensioactif) sont également appliqués sur les roues afin de les refroidir et ainsi limiter l'effet de collage.

Les courbes de melt strenght des figures 1 et 2 représentent la contrainte d'élongation en ordonnée en fonction du facteur d'élongation en abscisse.

Contrainte d'élongation : $\sigma_E = \frac{F \cdot v}{A_0 \cdot v_0}$

Facteur d'élongation : $\dot{\varepsilon} = \frac{v}{v_0}$

Avec v : Vitesse avec laquelle le jonc est étiré : vitesse des roues

F : Force appliquée par le jonc

A_0 : Aire du jonc lorsqu'il sort de la filière

v_0 : Vitesse d'extrusion du jonc en sortie de filière

Conditions opératoires :

- Rhéomètre capillaire :

Appareil : RHEOMETRE CAPILLAIRE GOTTFERT RHEOTESTER 2000.

Filière : 30 mm X 1 mm Filières L/d = 30/1

Capteur : 0-1400 bar (référence 131055)

Temps de préchauffage : 300 s (5 min)

Températures d'essai : 150°C ou 180°C selon les grades

Gradient de cisaillement : 50 s^{-1}

- Rhéotens :
Roues : Inox rainurées
Hauteur de tirage : 105 mm
Entrefer : environ ≈ 0,6 mm
Vo (vitesse initile) ≈ 6 mm/s
Accélérations : a * t, a = 2,4 mm/s²
Lubrification : mélange eau + tensioactif
Diamètre du piston : 12 mm
Vitesse du piston : 0,043 mm/s

La figure 1 représente le résultat de mesure de rhéologie élongationnelle du PEBA 3 (courbe du bas) et du Copo 3 (courbe du haut) à 180°C.

La figure 2 représente le résultat de mesure de rhéologie élongationnelle du PEBA 4 (courbe du bas) et du Copo 4 (courbe du haut) à 150°C.

Les copolymères Copo 3 et Copo 4 selon l'invention présentent une aptitude à l'étirement améliorée par rapport à celle des témoins respectifs PEBA 3 et PEBA 4.
Les copolymères à blocs comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide présentent une étirabilité améliorée par rapport aux mêmes copolymères respectifs non bloqués.

<u>Exemple 3 – Comparaison de la déformation rémanente en traction du PEBA 1 et du Copo 1</u>
La figure 3 représente les résultats de courbes de traction selon la norme ISO 527-1A:2012 à 23°C pour le PEBA 1 (courbe du bæs) et le Copo 1 (courbe du haut).
Pour une même contrainte en traction (en ordonnée), le pourcentage de déformation résiduelle (abscisse) est plus faible dans le cas du Copo 1 selon l'invention (courbe du haut) que pour le PEBA 1 (courbe du bas), ce qui indique une meilleure durabilité du matériau façonné à partir du Copo1.

<u>Exemple 4 – Comparaison des résistances à l'abrasion et à l'adhérence de différents PEBAs et COPOs</u>
Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 2

Normes	ESSAIS	Unités	PEBA 1	Copo 1	PEBA 2	Copo 2	PEBA 3	Copo 3	PEBA 4	Copo 4
ISO 9352:2012	**Résistance à l'abrasion**		*n= 4*	*n= 4*	*n= 4*	*n= 4*	*n= 4*	*n= 4*	*n= 4*	*n= 4*
	Perte de masse	**mg**	**36,7**	**26,3**	**41,9**	**33,9**	**17,0**	**13,1**	**55,4**	**41,9**
	ET		*7,3*	*6,0*	*4,4*	*3,3*	*3,9*	*2,4*	*2,8*	*2,9*
ISO 34-1:2015	**Résistance à la déchirure**		*n= 5*	*n= 5*						
	Médiane SI	**kN/m**	**41**	**48**						
	min		*37*	*45*						
	max		*45*	*49*						
	Médiane SO	**kN/m**	**29**	**33**						
	min		*27*	*31*						
	max		*35*	*35*						

La perte de masse est inférieure dans le cas de copolymères selon l'invention, donc les copolymères selon l'invention présentent une meilleure résistance à l'abrasion que les PEBAs témoins respectifs.

De même, les copolymères selon l'invention présentent une meilleure résistance à la déchirure que les PEBAs témoins respectifs.

Exemple 5 – Mesure de la dispersité des différents PEBAs et Copos

Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre Mw et Mn mesurées augmentent respectivement lorsqu'on passe d'un PEBA au Copo correspondant selon l'invention, ce qui indique que la réaction s'est produite entre la fonction carbodiimide du polycarbodiimide et la fonction acide du PEBA, pour former le copolymère à blocs à fin de chaine acide bloquée selon l'invention.

La dispersité Mw/Mn est par ailleurs conservée dans chaque Copo selon l'invention par rapport au PEBA initial correspondant, et elle est mesurée inférieure à 3, dans tous les copolymères, ce qui prouve que les copolymères selon l'invention sont restés sous forme linéaire non réticulée. Ils sont donc parfaitement recyclables.

La dispersité est déterminé comme étant égale au rapport entre masse moléculaire en poids et en nombre Mw/Mn. La précision de la mesure est donnée à 5% près.

La masse moléculaire (ou molaire) moyenne en nombre est fixée par la teneur en limiteur de chaine. Elle peut être calculée selon la relation :

$Mn = (n_{monomère} / n_{limiteur}) * M_{motif\ de\ répétition} + M_{limiteur}$

$n_{monomère}$ = nombre de moles de monomère

$n_{limiteur}$ = nombre de moles de diacide en excès

$M_{motif\ de\ répétition}$ = Masse molaire du motif de répétition

$M_{limiteur}$ = Masse molaire du diacide en excès

En définitive, le polycarbodiimide ainsi utilisé selon la présente invention permet d'améliorer les propriétés d'extrudabilité, d'étirabilité, de durabilité du copolymère, de résistance à l'abrasion, et de résistance à la déchirure, tout en maintenant sa dispersité et donc sa recyclabilité.

Ces propriétés avantageuses n'ont pas pu être observées avec des carbodiimides monomériques, leur volatilité n'ayant pas permis à ces derniers de réagir ni de bloquer effectivement ledit acide carboxylique du copolymère à blocs de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Copolymère à blocs comprenant au moins un bloc rigide polyamide PA et au moins un bloc souple, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une fin de chaîne acide carboxylique bloquée par un polycarbodiimide.

2. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel la masse moléculaire moyenne en poids du polycarbodiimide est supérieure à 10000 g/mol, de préférence comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

3. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la teneur en poids du polycarbodiimide représente de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 0,5 à 7% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, de préférence de 0,5 à 2,5%, de préférence de 0,5 à 2% en poids, sur le poids total de copolymère.

4. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit acide carboxylique forme une liaison urée par réaction avec le carbodiimide du polycarbodiimide.

5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est sous forme linéaire non réticulée, sa dispersité Mw/Mn étant inférieure à 3.

6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit bloc souple comprend au moins un bloc choisi parmi : polyéther, polyester, polydiméthylsiloxane, polyoléfine, polycarbonate, et leurs mélanges ou copolymères.

7. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit bloc souple comprend au moins un polyéther PE, de préférence choisi parmi PTMG, PPG, PO3G et/ou PEG.

8. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit bloc souple comprend au moins un polyester PES, de préférence choisi parmi les polyesters diols, le poly(caprolactone) et les polyesters à base de dimères d'acide gras.

9. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit bloc polyamide PA comprend au moins un des motifs de polyamide suivants : 11, 12, 6, 610, 612, 1010, 1012, et leurs mélanges ou copolyamides.

10. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le ratio en poids des blocs PA sur les blocs souples est compris dans la gamme de 0,3 à 10, de préférence de 0,3 à 6, de préférence de 0,3 à 3, de préférence de 0,3 à 2.

11. Utilisation d'un polycarbodiimide dans un procédé de fabrication de copolymère à blocs polyamides et blocs souples comportant au moins une fin de chaîne acide carboxylique, pour améliorer l'extrudabilité du copolymère, la capacité d'étirement du copolymère, la résistance à l'abrasion, la résistance à la déchirure et la durabilité du copolymère, sans augmenter sa dispersité,
dans laquelle au moins une fin de chaîne acide carboxylique du copolymère est bloquée par une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.

12. Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le polycarbodiimide est de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000 g/mol, de préférence comprise dans la gamme de 10000 à 40000 g/mol, de préférence de 15000 à 30000 g/mol.

13. Composition à base de copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- de 51% à 99,9% en poids dudit copolymère,
- de 0,1 à 49% en poids d'au moins un autre composant choisi parmi les polyamides, les polyoléfines fonctionnelles, les copolyétheresters, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, et les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate,
et/ou
- de 0,1 à 10% en poids d'additifs choisis parmi les agents nucléants, les charges, notamment les charges minérales, telles que le talc, les fibres de renfort, notamment de verre ou de carbone, les colorants, les absorbeurs UV, les antioxydants, notamment phénoliques, ou à base de phosphore ou à base de soufre, les stabilisants lumière de type amine encombrée ou HALS, et leurs mélanges,
sur le poids total de la composition.

14. Procédé de fabrication de copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant le mélange de copolymère à blocs et de polycarbodiimide de sorte qu'au moins une fin de chaine acide carboxylique du copolymère à blocs réagit avec une fonction carbodiimide du polycarbodiimide.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le mélange est réalisé au moyen d'une extrudeuse mono-vis ou bi-vis ou par ajout du polycarbodiimide lors de la synthèse du copolymère à bloc.

16. Article façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube, pièce injectée et/ou extrudée, comprenant un copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, ou une composition selon la revendication 13.

17. Articlé façonné selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il constitue au moins une partie d'un des articles suivants : article de sport, élément de chaussure, élément de chaussure de sport, semelle de chaussure, notamment crampon, élément de ski, notamment de chaussure de ski ou de coque de ski, ustensile de sport tel que patins à glace, fixations de skis, raquettes, battes de sports, planches, fers à cheval, guêtre de protection, palmes, balles de golf, article de loisirs, de bricolage, outil ou équipement de voirie, équipement ou article de protection, tel que visières de casques, lunettes, branches de lunettes, pièce automobile, élément de voiture tel que tableau de bord, airbag, protège-phares, rétroviseur, petite pièce de voitures tout terrain, réservoir, en particulier de scooter, cyclomoteur, motos, pièce industrielle, additif industriel, pièce électrique, électronique, informatique, tablette, téléphone, ordinateur, accessoire de sécurité, enseigne, bandeau lumineux, panneau signalétique et publicitaire, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration, balle de contact, dispositif médical, prothèse dentaire, implant, article d'ophtalmologie, membrane pour hémodialyseur, fibres optique, objet d'art, sculpture, lentilles d'appareils photo, lentilles d'appareil photo jetable, support d'impression, notamment support d'impression directe avec encres UV, pour tableau photo, vitre, toit panoramique, courroie de transmission, additif antistatique, produit ou film imper-respirant, support de molécules actives, agent colorant, agent de soudure, élément de décoration, et/ou additif pour polyamide, semelle pour rail, pièce pour poussette, roue, poignée, élément de siège, pièce de siège-auto pour enfant, pièce de construction, pièce d'équipement audio, d'isolation acoustique et/ou thermique, pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, des roues, à roulement doux comme un pneu, textile, tissé ou non tissé, emballage, courroie péristaltique, bande de courroie

transporteuse, peau et/ou cuir synthétique, et tout article comprenant un mélange de ces articles.

5

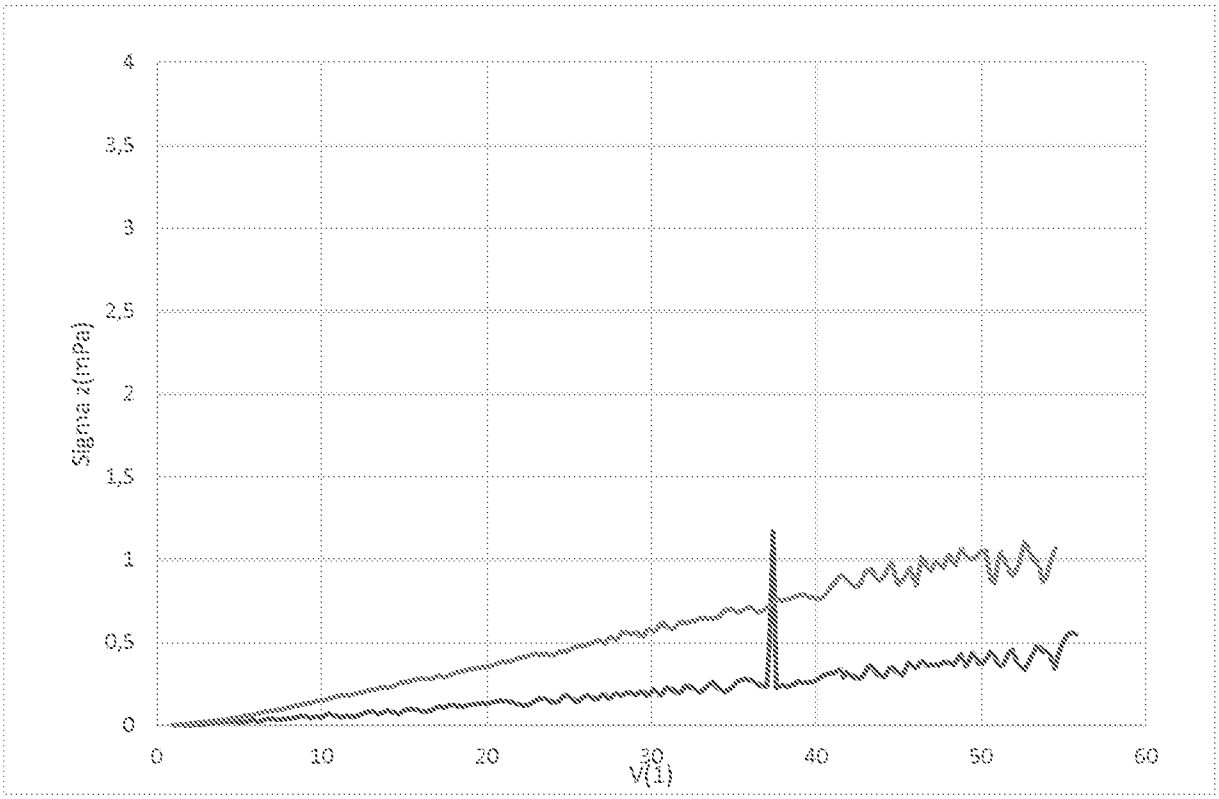


Figure 1

Rhéométrie élongationnelle

Copo 3 selon l'invention (courbe du haut)
comparé à PEBA 3 (courbe du bas)

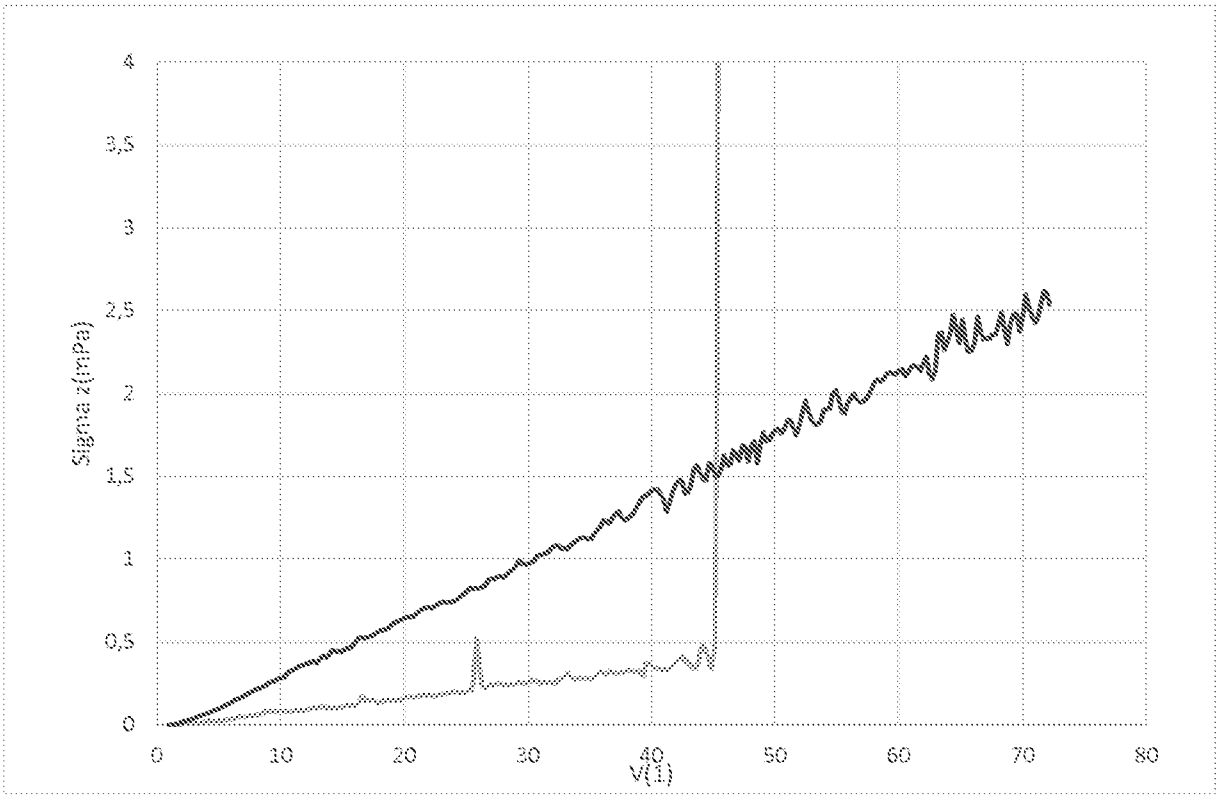


Figure 2

Rhéométrie élongationnelle

Copo 4 selon l'invention (courbe du haut)
comparé à PEBA 4 (courbe du bas)

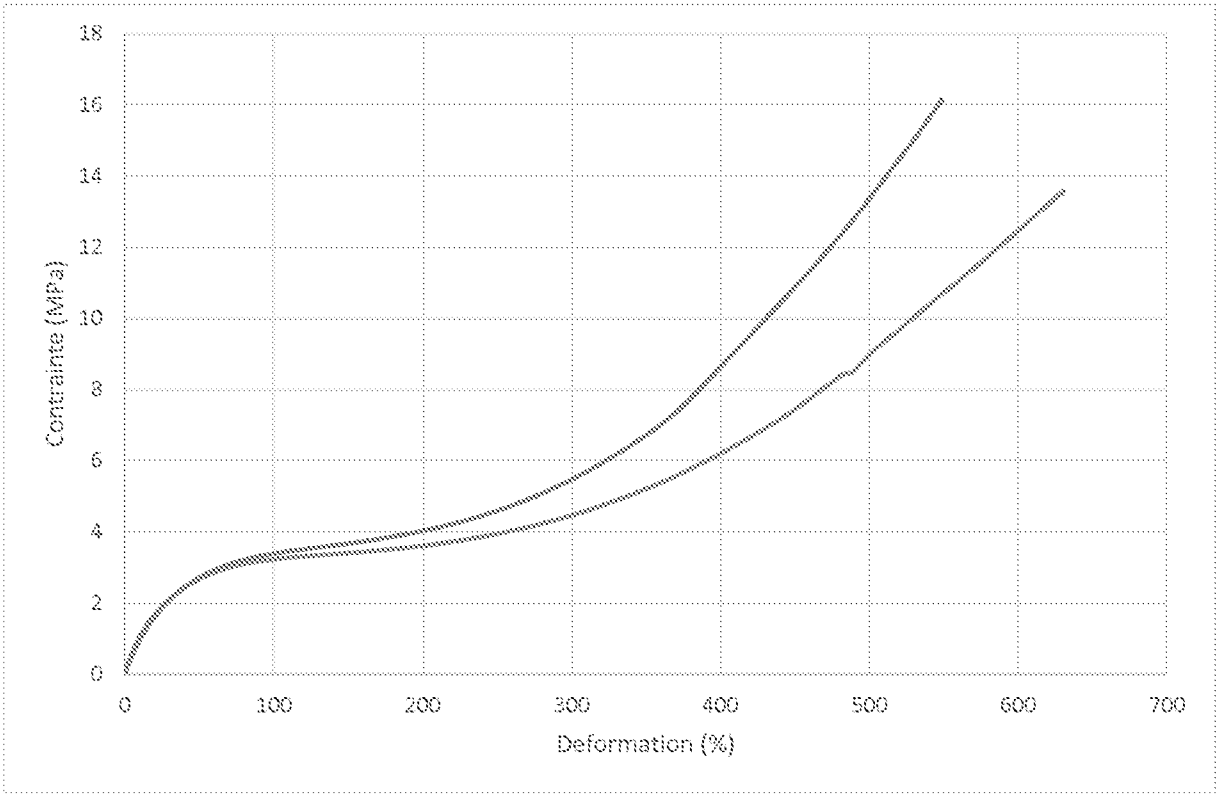


Figure 3

Courbes de traction selon ISO 527 1A à 23°C

Copo 1 selon l'invention (courbe du haut) comparé à PEBA 1 (courbe du bas)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G69/48 C08L77/02 C08L77/12 A43B13/04
ADD. C08G69/40 C08G69/44

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)
C08G C08L A43B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/210852 A1 (SATOU KAZUYA [JP] ET AL) 30 July 2015 (2015-07-30) examples 1-1 paragraph [0159] - paragraph [0160] paragraph [0220] -----	1,3,4, 6-8,10, 11,14-17
X	US 2015/218731 A1 (MITADERA JUN [JP] ET AL) 6 August 2015 (2015-08-06) exemple de production 2-2 exemple 2-2 paragraph [0207] paragraph [0217] -----	1,3,4, 6-8,10, 11,14-17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 February 2019	06/03/2019

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Barrère, Matthieu

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052870

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/313853 A1 (DUNN PATRICIA E [US] ET AL) 2 November 2017 (2017-11-02) example 12 table 6 paragraph [0117] paragraph [0294] -----	1-17

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015210852 A1	30-07-2015	CN 104583321 A	29-04-2015
		EP 2886608 A1	24-06-2015
		KR 20150044884 A	27-04-2015
		TW 201414771 A	16-04-2014
		US 2015210852 A1	30-07-2015
		WO 2014027651 A1	20-02-2014
US 2015218731 A1	06-08-2015	CN 104583473 A	29-04-2015
		EP 2886687 A1	24-06-2015
		KR 20150042194 A	20-04-2015
		TW 201410930 A	16-03-2014
		US 2015218731 A1	06-08-2015
		WO 2014027648 A1	20-02-2014
US 2017313853 A1	02-11-2017	CN 109069700 A	21-12-2018
		EP 3448449 A1	06-03-2019
		US 2017313853 A1	02-11-2017
		WO 2017189761 A1	02-11-2017

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052870

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G69/48 C08L77/02 C08L77/12 A43B13/04
ADD. C08G69/40 C08G69/44

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)
C08G C08L A43B

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

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 2015/210852 A1 (SATOU KAZUYA [JP] ET AL) 30 juillet 2015 (2015-07-30) exemples 1-1 alinéa [0159] - alinéa [0160] alinéa [0220] -----	1,3,4, 6-8,10, 11,14-17
X	US 2015/218731 A1 (MITADERA JUN [JP] ET AL) 6 août 2015 (2015-08-06) exemple de production 2-2 exemple 2-2 alinéa [0207] alinéa [0217] -----	1,3,4, 6-8,10, 11,14-17

-/--

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

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 février 2019	06/03/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Barrère, Matthieu

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052870

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2017/313853 A1 (DUNN PATRICIA E [US] ET AL) 2 novembre 2017 (2017-11-02) exemple 12 tableau 6 alinéa [0117] alinéa [0294] -----	1-17

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052870

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015210852 A1	30-07-2015	CN 104583321 A	29-04-2015
		EP 2886608 A1	24-06-2015
		KR 20150044884 A	27-04-2015
		TW 201414771 A	16-04-2014
		US 2015210852 A1	30-07-2015
		WO 2014027651 A1	20-02-2014
US 2015218731 A1	06-08-2015	CN 104583473 A	29-04-2015
		EP 2886687 A1	24-06-2015
		KR 20150042194 A	20-04-2015
		TW 201410930 A	16-03-2014
		US 2015218731 A1	06-08-2015
		WO 2014027648 A1	20-02-2014
US 2017313853 A1	02-11-2017	CN 109069700 A	21-12-2018
		EP 3448449 A1	06-03-2019
		US 2017313853 A1	02-11-2017
		WO 2017189761 A1	02-11-2017