

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 131 329

(21) Nº d'enregistrement national :

21 14456

(51) Int Cl⁸ : **C 08 L 7/00** (2022.01), **C 08 L 17/00**, **C 08 L 9/00**,
C 08 L 47/00, **C 08 L 77/00**, **C 08 K 13/08**, **C 08 J 5/00**

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) Composition comprenant un copolymère à blocs polyamides et polyéthers et une poudre de caoutchouc réticulé.

(22) Date de dépôt : 23.12.21.

(30) Priorité :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

(43) Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

(45) Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 21.03.25 Bulletin 25/12.

(72) Inventeur(s) : PRENVEILLE Thomas et MOUGNIER
Sébastien Jun.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(73) Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

(74) Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

FR 3 131 329 - B1



Description

Titre de l'invention : Composition comprenant un copolymère à blocs polyamides et polyéthers et une poudre de caoutchouc réticulé

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne des compositions à base de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et de poudre de caoutchouc réticulé, notamment issue du broyage de pneus usagés ainsi qu'un procédé de préparation de celles-ci. Elle concerne également des articles constitués ou comprenant un élément constitué ou comprenant de telles compositions, telles que des semelles de chaussures, leur procédé de préparation, et leur procédé de recyclage. Elle concerne également les granulés, filaments ou poudres obtenues par ce procédé de recyclage ainsi que les articles préparés à partir de ceux-ci.

Arrière-plan technique

- [0002] Les compositions de polymère utilisées dans le domaine des équipements sportifs, tels que des semelles ou composants de semelles, des gants, raquettes ou balles de golf, ou des éléments de protection individuelle en particulier pour la pratique du sport (gilets, pièces intérieures de casques, de coques...) doivent répondre à de nombreuses exigences, notamment en termes d'aptitude au rebond, de faible déformation rémanente en traction et d'aptitude à endurer des impacts répétés et à revenir à la forme initiale.
- [0003] Le document WO17021164 décrit une composition comprenant de la poudre de caoutchouc, des polyuréthanes thermoplastiques obtenus à partir d'un polyisocyanate et d'un polyol, ainsi qu'un polysiloxane. Cette composition peut notamment être utilisée pour amortir les chocs dans une semelle de chaussure.
- [0004] Il existe un réel besoin de fournir une composition présentant un bon retour élastique et une densité faible, tout en présentant une bonne résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés antidérapantes et de bonnes propriétés en traction.

Résumé de l'invention

- [0005] La présente invention concerne en premier lieu une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :
- [0006] • de 20 à 90%, de préférence de 40 à 70%, en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, et
- [0007] • de 10 à 80%, de préférence de 30 à 60%, en poids, d'au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés.
- [0008] • de 0 à 5% d'additifs, de préférence de 0,1 à 4%, notamment de 1 à 2% ;
- [0009] • de 0 à 40% d'agents compatibilisants, de préférence de 5 à 20%, notamment de 10 à

15%.

- [0010] Dans des modes de réalisation de la composition,
- [0011] – la poudre de caoutchouc réticulé a une surface spécifique comprise entre 0,03 m²/g et 0,50 m²/g ;
- la poudre de caoutchouc réticulé a un diamètre médian D50 compris entre 2 et 500 µm, de préférence entre 50 et 300 µm ;
- le diamètre D90 de la poudre de caoutchouc est compris entre 10 et 800 µm, de préférence entre 80 et 500 µm, et plus préférentiellement entre 100 et 300 µm ;
- le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé est un caoutchouc naturel ou synthétique ou un mélange de ceux-ci ;
- le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé contient de 0 à 50% en poids, de préférence de 5 à 40% en poids d'un caoutchouc synthétique ou d'un mélange de caoutchoucs synthétiques ;
- le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé contient de 10 à 80% en poids, de préférence de 15 à 70% en poids de caoutchouc naturel ;
- le caoutchouc naturel est du cis-1,4-polyisoprène ou du trans-1,4-polyisoprène ;
- la poudre de caoutchouc réticulé comprend du caoutchouc de styrène et de butadiène, de préférence en une teneur supérieure à 5% en poids, plus préférentiellement supérieure à 10% en poids ;
- la poudre de caoutchouc est obtenue par découpe d'un pneu au jet d'eau ;
- la poudre de caoutchouc réticulé contient de 1 à 70%, de préférence de 5 à 50%, plus préférentiellement de 10 à 40% de noir de carbone et/ou de silice ;
- la poudre de caoutchouc réticulé comprend moins de 10 %, avantageusement moins de 5%, très avantageusement moins de 1% de matériau fibreux ;
- la poudre de caoutchouc contient avantageusement de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1% à 2,5% en poids d'oxyde de zinc ;
- l'additif est choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un allongeur de chaîne et un colorant ;
- le au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une dureté Shore comprise entre 10D et 70D, de préférence entre 25D et 50D ;
- les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers sont des blocs de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 10, de polyamide 6, de polyamide 6.10, de polyamide 6.12, de polyamide 10.10 et/ou de polyamide 10.12, de préférence de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 6 et/ou de polyamide 6.12 ; et/ou les blocs polyéthers du co-

polymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers sont des blocs de poly-éthylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.

[0012] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- [0013] • Le mélange, de préférence dans une extrudeuse,
 - de 20 à 90% en poids, de préférence de 40 à 70%, en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, à l'état fondu et
 - de 10 à 80%, de préférence de 30 à 60%, en poids, d'au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés,
 - de 0 à 5% d'additifs, de préférence de 0,1 à 4%, notamment de 1 à 2% ;
 - de 0 à 40% d'agents compatibilisants, de préférence de 5 à 20%, notamment de 10 à 15%,
 - optionnellement, la mise en forme du mélange sous forme de granulés, de filaments ou de poudre, et/ou
 - la récupération de la composition obtenue.

[0014] L'invention concerne également un article constitué, ou comprenant, au moins un élément constitué de ou comprenant, une composition selon l'invention, ledit article étant de préférence choisi parmi les composants de chaussures comme les semelles, les pièces de bâtons de ski, les manches de raquettes et de clubs de golf, les gants de gardiens les tapis roulants, les équipements aquatiques tels que les chaussons de plongée, les pièces de masques et tubas, les pièces de monture de lunette (manchon, branches, plaquettes), les montures pour masques de ski, les pièces permettant l'isolation des vibration dans l'électronique et sur les machines, les coques pour batteries externes, les pièces automobiles (joints, embouts), les jouets, les bracelets de montre, les boutons sur les machines, les joints d'étanchéité, ou les composants de bandes de transports.

[0015] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article, comprenant les étapes de :

- [0016] – Fourniture d'une composition selon l'invention;
- Moulage par injection de ladite composition.

[0017] L'invention concerne également un procédé de recyclage d'un article selon l'invention comprenant les étapes successives suivantes :

- [0018] a. récupération, après séparation éventuelle, d'au moins une partie dudit article en matériau thermoplastique comprenant une composition selon l'invention ;
- b. broyage du matériau thermoplastique pour obtenir des particules,
- c. fonte des particules pour obtenir un mélange fondu, et

- d. optionnellement, ajout d'autres composants dans le mélange fondu,
 - e. optionnellement, la formation de granulés, de filaments ou de poudres à partir du mélange fondu obtenu à l'issu de l'étape c) ou d), et
 - f. optionnellement, mise en forme des granulés, filaments ou poudres.
- [0019] L'invention concerne également un granulé, filament ou poudre susceptible d'être obtenu(e) selon le procédé de recyclage selon l'invention.
- [0020] L'invention concerne également un article constitué ou comprenant au moins un élément préparé à partir de granulés, de filaments ou de poudres selon l'invention
- [0021] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit plus particulièrement une composition présentant une bonne résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés anti-dérapantes (estimée à l'aide du coefficient de friction), et de bonnes propriétés en traction. Cette composition présente notamment un bon retour élastique, une densité faible, un allongement à la rupture élevé, une bonne adhérence sur les surfaces mouillées et est recyclable du fait de son caractère fusible.
- [0022] En particulier, les inventeurs ont pu observer que ces compositions présentaient une tangente delta plus faible que celle des compositions de l'état de la technique. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse pour une utilisation dans des semelles de chaussure de sport puisque moins d'énergie étant dissipée via les compositions, cela permet au coureur de courir plus vite.
- [0023] Cela est accompli grâce à l'utilisation de quantités particulières d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA) et d'au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés.

Description de l'invention

- [0024] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.
- [0025] Ainsi, selon un premier aspect, l'invention concerne une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :
- [0026] • de 20 à 90%, de préférence de 40 à 70%, en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers,
 - [0027] • de 10 à 80%, de préférence de 30 à 60%, en poids, d'au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés,
 - [0028] • de 0 à 5% d'additifs, de préférence de 0,1 à 4%, notamment de 1 à 2% ;
 - [0029] • de 0 à 40% d'agents compatibilisants, de préférence de 5 à 20%, notamment de 10 à 15%.

Poudre de caoutchouc réticulé

- [0031] La poudre de caoutchouc réticulé mise en œuvre dans les compositions de l'invention peut se caractériser par une surface spécifique particulière.

- [0032] Selon un mode de réalisation préféré, la surface spécifique de la poudre de caoutchouc est comprise entre 0,03 m²/g et 0,50 m²/g.
- [0033] Cette surface spécifique est mesurée par la méthode BET telle que décrite dans Shen et al. Constr. Build. Mater. 2009, 23 (1), 304-310.
- [0034] Elle est avantageusement comprise entre de 0,05 m²/g à 0,30 m²/g, de préférence comprise entre 0,08 m²/g à 0,20 m²/g, plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2 m²/g.
- [0035] La poudre de caoutchouc réticulé présente de préférence une granulométrie particulière, notamment un diamètre D50, D90 et/ou D10 spécifique caractérisant la distribution de taille des particules de caoutchouc réticulé.
- [0036] La poudre de caoutchouc réticulé a de préférence un diamètre médian D50 compris entre 2 et 500 µm, de préférence entre 50 et 300 µm, et plus préférentiellement entre 60 et 200 µm.
- [0037] Le diamètre D90 de la poudre peut notamment être compris entre 10 et 800 µm, de préférence entre 80 et 500 µm, et plus préférentiellement entre 100 et 300 µm.
- [0038] Le diamètre D10 de la poudre peut notamment être compris de 1 à 300 µm, de préférence de 5 à 200 µm, et plus préférentiellement de 10 à 100 µm.
- [0039] On entend par le terme « diamètre » ou « D » de la poudre, le diamètre moyen en masse d'une matière pulvérulente, tel que mesuré selon la méthode « Ro-tap sieve tests » à l'aide de machines comme le RX-94 Duo ou le RO-TAP Premium commercialisées par W.S. Tyler, équipées de tamis respectant la norme ISO 3310-1 :2016.
- [0040] On distingue différents diamètres. Plus spécifiquement, le D50 désigne le diamètre médian en masse, respectivement les diamètres en-dessous desquels se situent 50% en masse des particules. En outre, le D10 et D90 désignent respectivement les diamètres en-dessous desquels se situent 10 ou 90% en masse des particules.
- [0041] Par « caoutchouc réticulé », on entend, au sens de la présente description, un caoutchouc naturel réticulé et/ou un caoutchouc synthétique (élastomère) réticulé.
- [0042] Le caoutchouc utilisé dans la fabrication de la poudre de caoutchouc peut être pratiquement n'importe quel type de composé de caoutchouc vulcanisé au soufre et peut provenir d'une grande variété de sources. A titre d'exemple, on peut citer le caoutchouc de bromobutyle, le caoutchouc de butyl, la caoutchouc polyisoprène, le caoutchouc de polynorbornène, le caoutchouc d'éthylène-propylène (EPR), le caoutchouc d'éthylène-propylène-diène (EPDM), le caoutchouc de nitrile, le caoutchouc de nitrile carboxylé, le caoutchouc de polychloroprène (caoutchouc de néoprène), les caoutchoucs de polysulfure, les caoutchoucs polyacryliques, les caoutchoucs de silicone, les caoutchoucs de polyéthylène chlorosulfoné, les caoutchoucs comprenant du polybutadiène, les caoutchoucs de styrène butadiène, et similaires, ainsi que divers mélanges de ceux-ci.
- [0043] Le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé peut contenir de 0 à 50% en

poids, de préférence de 5 à 40% en poids d'un caoutchouc synthétique ou d'un mélange de caoutchoucs synthétiques.

- [0044] Le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé peut contenir de 10 à 80% en poids, de préférence de 15 à 70% en poids de caoutchouc naturel.
- [0045] Le caoutchouc naturel peut être notamment choisi parmi du cis-1,4-polyisoprène ou du trans-1,4-polyisoprène.
- [0046] Le caoutchouc de la poudre de caoutchouc peut contenir un caoutchouc de styrène et de butadiène, de préférence en une teneur supérieure à 5% en poids, plus préférentiellement supérieure à 10% en poids.
- [0047] La poudre de caoutchouc réticulé est issue de pneus usagés, notamment en fin de vie et/ou ayant roulé au moins 20 km, notamment que l'on souhaite recycler. Le caoutchouc de pneu usagé peut ainsi comprendre des fonctions produites lors de réactions de thermo-oxydation en une teneur supérieure à celle observée dans un caoutchouc vierge de toute utilisation. Ces fonctions peuvent être notamment des phényl-hydrazone, carbonyle tels que les cétones, hydroxyle ou acide sulfénique, avantageusement des fonctions carbonyle et acide sulfénique.
- [0048] Sans vouloir être liée par une théorie particulière, ces fonctions polaires pourraient permettre d'améliorer les interactions entre la matrice à base de PEBA thermoplastique, et les particules de poudre de caoutchouc réticulé et ainsi les propriétés physiques du matériau composite.
- [0049] A titre d'exemple de source de poudre de caoutchouc issue de pneus usagés, on peut citer le composé de caoutchouc récupéré lors du polissage des bandes de roulement de pneus de véhicules, dans le cadre de procédures de reconditionnement. Toutefois, le caoutchouc peut provenir d'une grande variété de sources, y compris de pneus entiers, de flancs de pneu, de doublures intérieures de pneu ou de carcasses de pneu.
- [0050] En conséquence, la poudre de caoutchouc utilisée conformément à la présente description est typiquement une poudre d'un mélange de caoutchouc naturel, de caoutchouc synthétique polyisoprène, de caoutchouc polybutadiène et de caoutchouc styrène-butadiène. Cependant, la poudre de caoutchouc mise en œuvre selon l'invention peut être un mélange de deux ou plusieurs de ces caoutchoucs ou elle peut être composée d'un seul type de caoutchouc. Par exemple, la poudre de caoutchouc peut être constituée uniquement de caoutchouc naturel, de caoutchouc polyisoprène synthétique, de caoutchouc styrène-butadiène, d'un mélange de caoutchouc naturel et de caoutchouc polybutadiène, ou d'un mélange de caoutchouc naturel et de caoutchouc styrène-butadiène.
- [0051] La poudre de caoutchouc peut être préparée selon différentes méthodes. A titre d'exemple, la poudre de caoutchouc peut être obtenue par un procédé de broyage d'un pneu, avantageusement en fin de vie, ayant notamment roulé plus de 20 km. Différents

procédés de broyage existent tels que, par exemple, les broyages mécaniques à température ambiante, les broyages cryogéniques, les broyages à l'aide de jets d'eau (dit « waterjet » en anglais), la micronisation de poudre. De préférence, la poudre de caoutchouc est obtenue par broyage d'un pneu au jet d'eau, technique également dénommée découpe au jet d'eau.

- [0052] La poudre de caoutchouc réticulé peut contenir de 1 à 70%, de préférence de 5 à 50%, plus préférentiellement de 10 à 40% de noir de carbone et/ou de silice.
- [0053] Dans un mode de réalisation, la poudre de caoutchouc peut comprendre du noir de carbone et de la silice. Avantageusement, le taux de silice est 2 fois, très avantageusement 5 fois supérieur au taux de noir de carbone, le taux représentant la teneur en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0054] Par ailleurs, la poudre de caoutchouc réticulé peut comprendre moins de 10 %, avantageusement moins de 5%, très avantageusement moins de 1% de matériau fibreux.
- [0055] De préférence, la composition ne comprend pas de fibre de verre.
- [0056] En outre, la poudre de caoutchouc peut contenir de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1% à 2,5% en poids d'oxyde de zinc.
- [0057] Copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA)
- [0058] Les PEBA résultent de la polycondensation de blocs polyamides (blocs rigides ou durs) à extrémités réactives avec des blocs polyéthers (blocs souples ou mous) à extrémités réactives, telle que, entre autres la polycondensation :

 - [0059] 1) de blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;
 - [0060] 2) de blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols (blocs polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylées aliphatiques), les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

- [0061] 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.
- [0062] On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.
- [0063] Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement 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.
- [0064] A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide

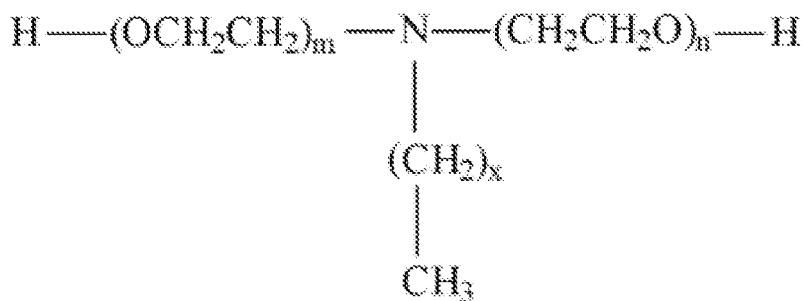
1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphthalique et isophthalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

- [0065] A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine,
- [0066] l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylène diamine, 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), le paraamino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).
- [0067] Avantageusement, des blocs polyamides PA 4.12, PA 4.14, PA 4.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18, PA 9.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14 et PA 10.18 sont utilisés. Dans la notation PA X.Y, X représente le nombre d'atomes de carbone issu des résidus de diamine, et Y représente le nombre d'atomes de carbone issu des résidus de diacide, de façon conventionnelle.
- [0068] Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides α,ω -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 18 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 α,ω -amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-10-décanoïque, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.
- [0069] Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont des blocs de PA 10 (polydécanamide), PA 11 (polyundécanamide), de PA 12 (polydodécanamide) ou de PA 6 (polycaprolactame). Dans la notation PA X, X représente le nombre d'atomes de carbone issus des résidus d'acide.
- [0070] Selon un troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide α,ω -aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.
- [0071] Dans ce cas, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation :
- [0072] - de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes décarbone ;
- [0073] - du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
- [0074] - du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides
- [0075] α,ω -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),

- [0076] - ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant avantageusement jusqu'à 50 %, de préférence jusqu'à 20 %, encore plus avantageusement jusqu'à 10 % par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;
- [0077] - en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques.
- [0078] Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant
- [0079] Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stoechiométrie de la ou des diamines.
- [0080] Selon une variante de ce troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides α,ω -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.
- [0081] A titre d'exemples d'acide α,ω -aminocarboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-10-décanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemples de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine.
- [0082] A titre d'exemples de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemples 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 ; il s'agit par exemple des produits commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "CRODA", ou sous la marque EMPOL par la société BASF, ou sous la marque Radiacid par la société OLEON, et des polyoxyalkylènes α,ω -diacides. A titre d'exemples de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphthalique (T) et isophthalique (I).
- [0083] A titre d'exemples 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 le paraamino-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.
- [0084] A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivants :
- [0085] - le PA 6.6/6, où 6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique et 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame ;

- [0086] - le PA 6.6/6.10/11/12, où 6.6 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique, 6.10 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique, 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque et 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.
- [0087] Les notations PA X/Y, PA X/Y/Z, etc. se rapportent à des copolyamides dans lesquels X, Y, Z, etc. représentent des unités homopolyamides telles que décrites ci-dessus.
- [0088] Avantageusement, les blocs polyamides du copolymère utilisé dans l'invention comprennent des blocs de polyamide PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 5.4, PA 5.9, PA 5.10, PA 5.12, PA 5.13, PA 5.14, PA 5.16, PA 5.18, PA 5.36, PA 6.4, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 6.14, PA 6.16, PA 6.18, PA 6.36, PA 10.4, PA 10.9, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.13, PA 10.14, PA 10.16, PA 10.18, PA 10.36, PA 10.T, PA 12.4, PA 12.9, PA 12.10, PA 12.12, PA 12.13, PA 12.14, PA 12.16, PA 12.18, PA 12.36, PA 12.T, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci ; et de préférence comprennent des blocs de polyamide PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 10.12, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci, plus préférentiellement des blocs de polyamide PA 11, PA 12, PA 6, PA 6.12, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci.
- [0089] Les blocs polyéthers sont constitués de motifs d'oxyde d'alkylène.
- [0090] Les blocs polyéthers peuvent notamment être des blocs PEG (polyéthylène glycol) c'est à dire constitués de motifs oxyde d'éthylène, et/ou des blocs PPG (propylèneglycol) c'est à dire constitués de motifs oxyde de propylène, et/ou des blocs PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire constitués de motifs polytriméthylène éther de glycol, et/ou des blocs PTMG c'est à dire constitués de motifs tetraméthylène de glycol appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.
- [0091] On peut également utiliser des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphénols, tels que par exemple le bisphénol A. Ces derniers produits sont décrits notamment dans le document EP 613919.
- [0092] 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 :

[0093] [Chem.1]



[0094] dans laquelle m et n sont des entiers compris entre 1 et 20 et x un entier compris entre 8 et 18. Ces produits sont par exemple disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

[0095] Les blocs polyétherdiols sont copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons esters entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le document FR 2846332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA ayant des liaisons amides entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le document EP 1482011. Les blocs polyéthers peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour préparer les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).

[0096] Le PEBA peut comprendre des bouts de chaînes amines, sous réserve qu'il comprend des bouts de chaînes OH. Les PEBA comprenant des bouts de chaînes amines peuvent résulter de la polycondensation de blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par exemple par cyanoéthylation et hydrogénéation de blocs polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylées aliphatiques appelés polyétherdiols.

[0097] Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux PEBA[®] commercialisés par Arkema, aux Vestamid[®] commercialisés par Evonik[®], aux Grilamid[®] commercialisés par EMS, qu'aux Pelestat[®] type PEBA commercialisés par Sanyo ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.

[0098] Si les copolymères à blocs décrits ci-dessus comprennent généralement au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, la présente invention couvre également les copolymères comprenant deux, trois, quatre (voire plus) blocs différents choisis parmi ceux décrits dans la présente description, dès lors que ces blocs comportent au moins des blocs polyamides et polyéthers.

[0099] Par exemple, le copolymère peut être un copolymère segmenté à blocs comprenant trois types de blocs différents (ou « tribloc »), qui résulte de la condensation de

plusieurs des blocs décrits ci-dessus. Ledit tribloc peut par exemple être un copolymère comprenant un bloc polyamide, un bloc polyester et un bloc polyéther ou un copolymère comprenant un bloc polyamide et deux blocs polyéthers différents, par exemple un bloc de PEG et un bloc de PTMG. Le tribloc est de préférence un copolymère esteramide.

- [0100] Des copolymères PEBA particulièrement préférés dans le cadre de l'invention sont les copolymères comportant des blocs : PA 10 et PEG ; PA 10 et PTMG ; PA 11 et PEG ; PA 11 et PTMG ; PA 12 et PEG ; PA 12 et PTMG ; PA 6.10 et PEG ; PA 6.10 et PTMG ; PA 6 et PEG ; PA 6 et PTMG ; PA 6.12 et PEG ; PA 6.12 et PTMG.
- [0101] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de préférence de 400 à 20000 g/mol, plus préférentiellement de 500 à 10000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de 400 à 500 g/mol, ou 500 à 600 g/mol, ou de 600 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 9000 g/mol, ou de 9000 à 10000 g/mol, ou de 10000 à 11000 g/mol, ou de 11000 à 12000 g/mol, ou de 12000 à 13000 g/mol, ou de 13000 à 14000 g/mol, ou de 14000 à 15000 g/mol, ou de 15000 à 16000 g/mol, ou de 16000 à 17000 g/mol, ou de 17000 à 18000 g/mol, ou de 18000 à 19000 g/mol, ou de 19000 à 20000 g/mol.
- [0102] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de préférence de 100 à 6000 g/mol, plus préférentiellement de 200 à 3000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de 100 à 200 g/mol, ou de 200 à 500 g/mol, ou de 500 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 4500 g/mol, ou de 4500 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 5500 g/mol, ou de 5500 à 6000 g/mol.
- [0103] La masse molaire moyenne en nombre est fixée par la teneur en limiteur de chaîne. Elle peut être calculée selon la relation :
- [0104]
$$M_n = n_{\text{monomère}} \times MW_{\text{motif de répétition}} / n_{\text{limiteur de chaîne}} + MW_{\text{limiteur de chaîne}}$$
- [0105] Dans cette formule, $n_{\text{monomère}}$ représente le nombre de moles de monomère, $n_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente le nombre de moles de limiteur diacide en excès, $MW_{\text{motif de répétition}}$ représente la masse molaire du motif de répétition, et $MW_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente la masse molaire du diacide en excès.
- [0106] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides et des blocs polyéthers peut être mesurée avant la copolymérisation des blocs par chromatographie par

perméation de gel (GPC).

- [0107] Avantageusement, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère vaut de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 18, encore plus préférentiellement de 0,6 à 15. Ce rapport massique peut être calculé en divisant la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides par la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers. En particulier, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère peut être de 0,1 à 0,2, ou de 0,2 à 0,3, ou de 0,3 à 0,4, ou de 0,4 à 0,5, ou de 0,5 à 0,6, ou de 0,6 à 0,7, ou de 0,7 à 0,8, ou de 0,8 à 0,9, ou de 0,9 à 1, ou de 1 à 1,5, ou de 1,5 à 2, ou de 2 à 2,5, ou de 2,5 à 3, ou de 3 à 3,5, ou de 3,5 à 4, ou de 4 à 4,5, ou de 4,5 à 5, ou de 5 à 5,5, ou de 5,5 à 6, ou de 6 à 6,5, ou de 6,5 à 7, ou de 7 à 7,5, ou de 7,5 à 8, ou de 8 à 8,5, ou de 8,5 à 9, ou de 9 à 9,5, ou de 9,5 à 10, ou de 10 à 11, ou de 11 à 12, ou de 12 à 13, ou de 13 à 14, ou de 14 à 15, ou de 15 à 16, ou de 16 à 17, ou de 17 à 18, ou de 18 à 19, ou de 19 à 20.
- [0108] De manière avantageuse, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une dureté Shore D supérieure ou égale à 30. De préférence, l'au moins un copolymère utilisé dans l'invention présente une dureté instantanée Shore comprise entre 10D et 70D, de préférence entre 25D et 50D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.
- [0109] Avantageusement, le PEBA selon l'invention a une concentration en fonction OH de 0,002 meq/g à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence encore de 0,01 meq/g à 0,08 meq/g et/ou une concentration en fonction COOH de 0,002 meq/g à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence encore de 0,01 meq/g à 0,08 meq/g. En particulier, le PEBA selon l'invention peut avoir une concentration en fonction OH de 0,002 à 0,005 meq/g, ou de 0,005 à 0,01 meq/g, ou de 0,01 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,03 meq/g, ou de 0,03 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,05 meq/g, ou de 0,05 à 0,06 meq/g, ou de 0,06 à 0,07 meq/g, ou de 0,07 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,09 meq/g, ou de 0,09 à 0,1 meq/g, ou de 0,1 à 0,15 meq/g, ou de 0,15 à 0,2 meq/g, et/ou avoir une concentration en fonction COOH de 0,002 à 0,005 meq/g, ou de 0,005 à 0,01 meq/g, ou de 0,01 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,03 meq/g, ou de 0,03 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,05 meq/g, ou de 0,05 à 0,06 meq/g, ou de 0,06 à 0,07 meq/g, ou de 0,07 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,09 meq/g, ou de 0,09 à 0,1 meq/g, ou de 0,1 à 0,15 meq/g, ou de 0,15 à 0,2 meq/g. La concentration en fonction COOH peut être déterminée par analyse potentiométrique et la concentration en fonction OH peut être déterminée en RMN du proton. Des protocoles de mesure sont détaillés dans l'article « *Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) - II. Characterization and properties of the multiblock copolymers* », Maréchal et al., *Polymer*, Volume 41, 2000, 3561–3580.
- [0110] De préférence, les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs po-

lyéthers sont des blocs de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 10, de polyamide 6, de polyamide 6.10, de polyamide 6.12, de polyamide 10.10 et/ou de polyamide 10.12, de préférence de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 6 et/ou de polyamide 6.12 ; et/ou les blocs polyéthers du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.

Les additifs

- [0111] Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre de 0 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 2% en poids d'additifs par rapport au poids total de la composition.
- [0112] L'additif peut être choisi notamment parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un allongeur de chaîne et un colorant.

Les agents compatibilisants

- [0113] Selon un mode de réalisation, la composition comprend de 0 à 5%, 5 à 10%, de 10 à 15%, de 15 à 20%, de 20 à 25%, de 25 à 30%, de 30 à 35% ou de 25 à 40% en poids d'agents compatibilisants par rapport au poids total de la composition.
- [0114] En effet, selon la nature du PEBA et de la poudre de caoutchouc, la présence d'un agent compatibilisant peut être avantageuse en vue d'obtenir une bonne dispersion des particules de poudre de caoutchouc réticulé au sein de la matrice de copolymère PEBA.
- [0115] Par « comptabilisant », on entend un agent permettant de favoriser la compatibilisation de la matrice de copolymère PEBA et des particules de caoutchouc réticulé. Il peut notamment s'agir de molécules, de macromolécules, de polymères ou de copolymères ayant une bonne affinité à la fois avec la matrice de copolymère PEBA et la poudre de caoutchouc, susceptible ainsi de favoriser une cohésion physique entre les différents constituants de la composition ou de former une liaison chimique avec la matrice et/ou la poudre.
- [0116] La cohésion physique peut résulter par exemple d'un enrobage des particules de caoutchouc, d'un enchevêtrement des chaînes polymères et/ou copolymères et/ou de liaisons de Van Der Waals ou hydrogène entre tout ou partie des constituants de la composition.
- [0117] Dans un mode de réalisation, l'agent compatibilisant est lié, au moins partiellement, par une liaison covalente à la matrice et/ou à la poudre de caoutchouc. Les groupes liants l'agent compatibilisant à la matrice et/ou à la poudre peuvent être des groupes urées, uréthane, amides, esters ou alkoxysilane.
- [0118] Dans des modes de réalisation, au moins une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers est lié de manière covalente à au moins une partie du

polyuréthane thermoplastique par une fonction uréthane, de préférence une quantité inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 5% en poids, du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers est lié de manière covalente à au moins une partie du polyuréthane thermoplastique par une fonction uréthane.

- [0119] L'agent compatibilisant porte avantageusement des fonctions réactives pouvant, de préférence, réagir avec les fonctions alcool, amine ou acide carboxylique portées par l'élastomère thermoplastique.
- [0120] La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents compatibilisants choisis parmi les copolyamides, les composés connus comme modifiants chocs, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les polymères contenant des groupements silanes, des siloxanes, ou un mélange de ceux-ci.
- [0121] *[Copolyamides]*
- [0122] Selon des modes de réalisation, les agents compatibilisants peuvent être choisis parmi les copolyamides. Le copolyamide peut être notamment de formule X/YZ ou les motifs YZ/Y₂Z₂,
- [0123] X étant un α,ω -aminocarboxylique aliphatique ou un lactame ayant un nombre de carbone de 6 à 18, avantageusement de 6 à 12
- [0124] Y et Y₂ étant une diamine ayant un nombre de carbone de 2 à 48, avantageusement de 2 à 36
- [0125] Z et Z₂ étant un diacide carboxylique ayant un nombre de carbone de 6 à 48, avantageusement de 6 à 36.
- [0126] Dans des modes de réalisation, le copolyamide comprend du dimère d'acide gras ayant un nombre de carbone de 18 à 48, avantageusement de 36 à 48.
- [0127] *[Modifiant choc]*
- [0128] Selon des modes de réalisation, les agents compatibilisants peuvent être choisis parmi les modifiants chocs, fonctionnalisés ou non.
- [0129] Par l'expression « modifiant choc », il faut entendre un polymère de module inférieur à celui de la résine, présentant une bonne adhésion avec la matrice, de manière à dissiper l'énergie de fissuration.
- [0130] Le modifiant choc est avantageusement un polymère présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa (tel que mesuré selon la norme ISO 178) et de Tg inférieure à 0°C (tel que mesurée selon la norme 11357-2 au niveau du point d'infexion du thermogramme DSC), en particulier une polyoléfine.
- [0131] La polyoléfine du modifiant choc peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée, ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier on a désigné la polyoléfine par (B) et on a décris ci-dessous des polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées

(B2).

- [0132] Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :
- [0133] - les homo polymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène ;
- [0134] - les homopolymères ou copolymères du propylène ;
- [0135] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM) ;
- [0136] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS) ;
- [0137] - les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.
- [0138] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ; de tels motifs réactifs peuvent être notamment les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines précédentes (B2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple de 40/60 à 90/10, ledit mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids, avantageusement de 2,8 à 5 % en poids.
- [0139] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :
- [0140] - du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;
- [0141] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

- [0142] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- [0143] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- [0144] - des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- [0145] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.
- [0146] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-20 0342066).
- [0147] La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que l'anhydride maléique ou acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.
- [0148] A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 13% en poids du copolymère :
- [0149] - les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- [0150] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- [0151] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.
- [0152] Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.
- [0153] Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) ou (B2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.
- [0154] Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.) ; le terme polyoléfine fonctionnalisée comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel tel que diacide, dianhydride, diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir

entre elles.

- [0155] Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.
- [0156] Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238 ou ISO 1133 :2011.
- [0157] Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un comonomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le butène, l'hexène, l'octène ou le 4-méthyl 1-Pentène. On peut citer par exemple les PP, les PE de haute densité, PE de moyenne densité, PE basse densité linéaire, PE basse densité, PE de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'Homme de l'Art comme étant produits selon un procédé « radicalaire », selon une catalyse de type « Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».
- [0158] Avantageusement les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les Lotader® de SK Global Chemical ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de SK Global Chemical ainsi que des ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth) acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.
- [0159] Avantageusement, le modifiant choc est une polyoléfine fonctionnalisée (B1) portant des fonctions anhydride maléiques ou époxydes.
- [0160] *[TPU]*
- [0161] Selon des modes de réalisation, les agents compatibilisants peuvent être choisis parmi les polyuréthanes thermoplastiques (TPU).
- [0162] Le polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples. Les polyuréthanes thermoplastiques résultent de la réaction d'au moins un polyisocyanate avec au moins un composé réactif avec l'isocyanate, de préférence ayant deux groupes fonctionnels réactifs avec l'isocyanate, plus préférentiellement un polyol, et avec optionnellement un allongeur de chaîne, optionnellement en présence d'un catalyseur.

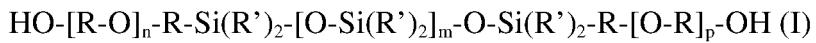
- [0163] Les blocs rigides du TPU sont des blocs constitués de motifs issus de polyisocyanates et d'allongeurs de chaîne tandis que les blocs souples comprennent majoritairement des motifs issus des composés réactifs avec l'isocyanate ayant une masse molaire comprise entre 0,5 et 100 kg/mol, préféablement des polyols.
- [0164] Le polyisocyanate peut être aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique et/ou aromatique. De préférence, le polyisocyanate est un diisocyanate.
- [0165] De manière avantageuse, le polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué des tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta- et/ou octaméthylène diisocyanate, du 2-méthyl-pentaméthylène 1,5-diisocyanate, du 2-éthyl-butylène-1,4-diisocyanate, du 1,5-pentaméthylène diisocyanate, du 1,4-butylène-diisocyanate, du 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhyl-cyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), du 1,4- bis(isocyanatométhyl)cyclohexane, du 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (HxDI), du 2,4-paraphénylène diisocyanate (PPDI), du 2,4-tétraméthylène xylène diisocyanate (TMXDI), des 4,4'-, 2,4'- et/ou 2,2'-dicyclohexylméthane diisocyanate (H12 MDI), du 1,4-cyclohexane diisocyanate, des 1-méthyl-2,4- et/ou 1-méthyl-2,6-cyclohexane diisocyanate, des 2,2'-, 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI), du 1,5-naphthylène diisocyanate (NDI), des 2,4- et/ou 2,6-toluène diisocyanate (TDI), du diphénylméthane diisocyanate, du 3,3'-diméthyl-diphényl diisocyanate, du 1,2-diphényléthane diisocyanate, du phénylène diisocyanate, du méthylène bis (4-cyclohexylisocyanate) (HMDI) et des mélanges de ceux-ci.
- [0166] De manière plus préférée, le polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué des diphénylméthane diisocyanates (MDI), des toluène diisocyanates (TDI), du pentaméthylène diisocyanate (PDI), de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), du méthylène bis (4-cyclohexylisocyanate) (HMDI) et des mélanges de ceux-ci.
- [0167] De manière encore plus préférée, le polyisocyanate est le 4,4'-MDI (4,4'-diphénylméthane diisocyanate), le 1,6-HDI (1,6-hexaméthylène diisocyanate) ou un mélange de ceux-ci.
- [0168] Le ou les composés réactifs avec l'isocyanate ont de préférence une fonctionnalité moyenne entre 1,8 et 3, de préférence encore entre 1,8 et 2,6, plus préférentiellement entre 1,8 et 2,2. La fonctionnalité moyenne du ou des composés réactifs avec l'isocyanate correspond au nombre de fonctions réactives avec l'isocyanate des molécules, calculé théoriquement pour une molécule à partir d'une quantité de composés. De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate a, selon une moyenne statistique, un nombre d'hydrogène actif Zerewitinoff dans les gammes ci-dessus.
- [0169] De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate (de préférence un polyol) a une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 100000 g/mol. Le composé réactif avec l'isocyanate peut avoir une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 8000 g/mol,

- de préférence encore de 700 à 6000 g/mol, plus particulièrement de 800 à 4000 g/mol.
- [0170] Dans des modes de réalisation, le composé réactif avec l'isocyanate a une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 600 g/mol, ou de 600 à 700 g/mol, ou de 700 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 10000 g/mol, ou de 10000 à 15000 g/mol, ou de 15000 à 20000 g/mol, ou de 20000 à 30000 g/mol, ou de 30000 à 40000 g/mol, ou de 40000 à 50000 g/mol, ou de 50000 à 60000 g/mol, ou de 60000 à 70000 g/mol, ou de 70000 à 80000 g/mol, ou de 80000 à 100000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1 :2012.
- [0171] De manière avantageuse, le composé réactif avec l'isocyanate a au moins un groupe réactif choisi parmi le groupe hydroxyle, le groupe amine, le groupe thiol et le groupe acide carboxylique. De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate a au moins un groupe réactif hydroxyle, plus préférentiellement plusieurs groupes hydroxyles. Ainsi, de manière particulièrement avantageuse, le composé réactif avec l'isocyanate comprend ou consiste en un polyol.
- [0172] De préférence, le polyol est choisi dans le groupe constitué des polyesters polyols, des polyéthers polyols, des polycarbonates diols, des polysiloxanes diols, des poly-alkylènes diols et des mélanges de ceux-ci. De manière plus préférée, le polyol est un polyéther polyol, un polyester polyol et/ou un polycarbonate diol, de sorte que les blocs souples du polyuréthane thermoplastique sont des blocs polyéthers, des blocs polyesters et/ou des blocs polycarbonates, respectivement. De préférence encore, les blocs souples du polyuréthane thermoplastique sont des blocs polyéthers et/ou des
- [0173] blocs polyesters (le polyol étant un polyéther polyol et/ou un polyester polyol).
- [0174] En tant que polyester polyol, on peut citer les polyols polycaprolactones et/ou les copolysters à base d'un ou plusieurs acides carboxyliques choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide pentanedioïque et/ou l'acide sébacique et d'un ou plusieurs alcools choisis parmi le 1,2-éthanediol, le 1,3- propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 3-méthyl-1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol et/ou le polytétrahydrofurane.
- [0175] Plus particulièrement, le copolyester peut être à base d'acide adipique et d'un mélange de 1,2-éthanediol et de 1,4-butanediol, ou le copolyester peut être à base d'acide adipique, d'acide succinique, d'acide pentanedioïque, d'acide sébacique ou de mélanges de ceux-ci, et de polytétrahydrofurane (tétraméthylène de glycol), ou le copolyester peut être un mélange de ces copolysters.
- [0176] En tant que polyéther polyol, on utilise de préférence des polyétherdiols (c'est-à-dire

des blocs polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylées aliphatiques). De préférence, le polyéther polyol est un polyétherdiol à base d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, et/ou d'oxyde de butylène, un copolymère à blocs à base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, un polyéthylène glycol, un polypropylène glycol, un polybutylène glycol, un polytétrahydrofurane, un polybutane diol ou un mélange de ceux-ci.

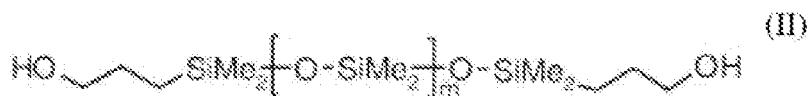
- [0177] Le polyéther polyol est de préférence un polytétrahydrofurane (des blocs souples du polyuréthane thermoplastique étant donc des blocs de polytétrahydrofurane) et/ou un polypropylène glycol (des blocs souples du polyuréthane thermoplastique étant donc des blocs de polypropylène glycol) et/ou un polyéthylène glycol (des blocs souples du polyuréthane thermoplastique étant donc des blocs de polyéthylène glycol), de préférence un polytétrahydrofurane ayant une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 15000 g/mol, de préférence de 1000 à 3000 g/mol. Le polyéther polyol peut être un polyétherdiol qui est le produit de réaction de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène ; le rapport molaire de l'oxyde d'éthylène par rapport à l'oxyde de propylène est de préférence de 0,01 à 100, plus préférentiellement de 0,1 à 9, plus préférentiellement de 0,25 à 4, plus préférentiellement de 0,4 à 2,5, plus préférentiellement de 0,6 à 1,5 et il est plus préférentiellement de 1.
- [0178] Les polysiloxanes diols utilisables dans l'invention ont de préférence une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 15000 g/mol, de préférence de 1000 à 3000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1 :2012. De manière avantageuse, le polysiloxane diol est un polysiloxane de formule (I) :

[0179] [Chem. 2]



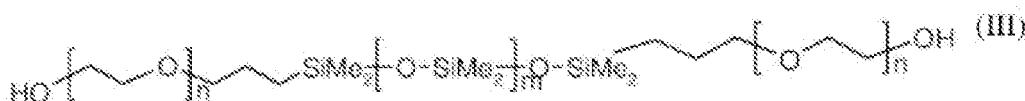
[0180] dans laquelle R est de préférence un alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$, R' est de préférence un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et chacun de n, m et p représente indépendamment un entier de préférence compris entre 0 et 50, m valant plus préférentiellement de 1 à 50, encore plus préférentiellement de 2 à 50. De préférence, le polysiloxane a la formule (II) suivante :

[0181] [Chem.3]



- [0182] dans laquelle Me est un groupe méthyle,
 [0183] ou la formule (III) suivante :

[0184] [Chem.4]



- [0185] Les polyalkylène diols utilisables dans l’invention sont de préférence à base de butadiène.
- [0186] Les polycarbonates diols utilisables dans l’invention sont de préférence des polycarbonates diols aliphatiques. Le polycarbonate diol est de préférence à base d’alcanediol. De préférence, il est strictement bifonctionnel. Les polycarbonates diols préférés selon l’invention sont ceux à base de butanediol, pentanediol et/ou d’hexanediol, en particulier le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le 3-méthylpentane-(1,5)-diol, ou de mélanges de ceux-ci, plus préférentiellement à base de 1,4-butanediol, 1,5-pantanediol, 1,6-hexanediol, ou de mélanges de ceux-ci. En particulier, le polycarbonate diol peut être un polycarbonate diol à base de butanediol et d’hexanediol, ou à base de pentanediol et d’hexanediol, ou à base d’hexanediol, ou peut être un mélange de deux ou plus de ces polycarbonates diols. Le polycarbonate diol a avantageusement une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 4000 g/mol, de préférence de 650 à 3500 g/mol, plus préférentiellement de 800 à 3000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1 :2012.
- [0187] Un ou plusieurs polyols peuvent être utilisés en tant que composé réactif avec l’isocyanate.
- [0188] De manière particulièrement préférée, les blocs souples du TPU sont des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol.
- [0189] De préférence, un allongeur de chaîne est utilisé pour la préparation du polyuréthane thermoplastique, en plus de l’isocyanate et du composé réactif avec l’isocyanate.
- [0190] L’allongeur de chaîne peut être aliphatique, araliphatique, aromatique et/ou cycloaliphatique.
- [0191] Il a avantageusement une masse molaire moyenne en nombre de 50 à 499 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1 :2012. L’allongeur de chaîne a de préférence deux groupes réactifs avec l’isocyanate (également appelés « groupes fonctionnels »).
- [0192] On peut utiliser un seul allongeur de chaîne ou un mélange d’au moins deux allongeurs de chaîne.
- [0193] L’allongeur de chaîne est de préférence bifonctionnel. Des exemples d’allongeurs de chaînes sont les diamines et les alcanediols ayant de 2 à 10 atomes de carbone. En particulier, l’allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du 1,2-éthylène glycol, du 1,2-propanediol, du 1,3-propanediol, du 1,4-butanediol, du 2,3-butanediol,

du 1,5-pantanediol, du 1,6-hexanediol, du diéthylène glycol, du dipropylène glycol, du 1,4-cyclohexanediol, du 1,4-diméthanol cyclohexane, du néopentylglycol, de l'hydroquinone bis (beta-hydroxyéthyl) éther (HQEE), des di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- and/or déca-alkylène glycol, de leur oligomères respectifs, du polypropylène glycol et des mélanges de ceux-ci. Plus préférentiellement, l'allongeur de chaîne est choisi dans le groupe constitué du 1,2-éthylène glycol, du 1,3-propanediol, du 1,4-butanediol, du 1,5 pentanediol, du 1,6-hexanediol, et des mélanges de ceux-ci, et de manière plus préférée il est choisi parmi le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et/ou le 1,6-hexanediol. Encore plus préférentiellement, l'allongeur de chaîne est un mélange de 1,4-butanediol et de 1,6-hexanediol, plus préférentiellement dans un ratio molaire de 6:1 à 10:1.

[0194] Avantageusement, un catalyseur est utilisé pour synthétiser le polyuréthane thermoplastique.

[0195] Les TPU sont par exemple disponibles dans le commerce chez Covestro (gamme Desmopan) et chez BASF (gamme Elastollan).

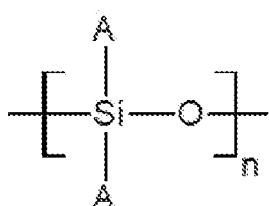
[0196] *[Silanes]*

[0197] Selon des modes de réalisation, les agents compatibilisants peuvent être choisis parmi des molécules ou macromolécules contenant des groupes silanes ou alkoxy silanes. Avantageusement, les molécules utilisées comportent une ou plusieurs fonctions silanes ainsi qu'une fonction choisie parmi les amines, les hydroxyles, les époxydes, les acides carboxyliques ou les anhydrides maléiques. Par exemple, les molécules suivantes peuvent être utilisées : (3-aminopropyl)triéthoxysilane, triéthoxysilane, 2-(3,4-époxy cyclohexyl) éthyltriméthoxysilane, 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane, 3-(2-aminoéthylamino)propyldiméthoxymethylsilane. Ce type de produit est vendu par des fournisseurs comme Gelest, Shinetsu, Dow corning ou Merck.

[0198] *[Polysiloxanes]*

[0199] Selon des modes de réalisation, les agents compatibilisants peuvent être choisis parmi les polysiloxanes ayant la structure suivante :

[0200]



[0201] A pouvant être choisi parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou pentyle, avantageusement A est un groupement méthyle.

[0202] Les polysiloxanes sont des huiles de silicium de haute masse molaire (comprise entre 40 kg/mol et 400 kg/mol) qui sont commercialement disponibles sous forme de

mélanges maîtres dans diverses matrices.

- [0203] Des exemples de polysiloxanes commerciaux sont les MB 50 de Dow corning.
- [0204] Les agents compatibilisants sont très avantageusement choisis parmi les copolyamides, comprenant notamment du dimère d'acide gras, les modifiants chocs, notamment fonctionnalisés anhydride maléique ou époxide, les TPU, et les mélanges de ceux-ci.
- [0205] Selon des modes de réalisation, lorsque la composition comprend un copolymère PEBA et un copolymère TPU, la teneur en poids, rapportée au poids total de la composition, du PEBA est supérieure à celle du TPU.
- [0206] De préférence, les compositions selon l'invention ne comprennent pas de :
 - Particules de polyuréthane (PU) réticulé ; et/ou
 - SBS ou SEBS thermoplastiques.
- [0208] La composition selon l'invention est thermoplastique, c'est-à-dire fusible.
- [0209] La température de fusion de cette composition peut être comprise entre 100 et 220°C, notamment entre 120 et 190°C, de préférence entre 125 et 170°C.
- [0210] De manière avantageuse, la composition a une tan δ à 23°C inférieure ou égale à 0,15, de préférence inférieure ou égale à 0,12, notamment inférieure à 0,10. La tan δ (ou facteur de perte) à 23°C correspond au rapport du module de perte E'' sur le module d'élasticité E' mesurés à une température de 23°C par analyse mécanique dynamique (DMA). Elle peut être mesurée selon la norme ISO 6721 datant de 2019, la mesure étant effectuée à la déformation de 0,1 % en tension, à la fréquence de 1 Hz, et à la vitesse de chauffe de 2°C/min. La tan δ permet de caractériser l'élasticité de la composition : plus la tan δ est faible, plus le retour élastique est grand. La tan δ à 23°C de la composition peut valoir de 0,05 à 0,06, ou de 0,06 à 0,07, ou de 0,07 à 0,08, ou de 0,08 à 0,09, ou de 0,09 à 0,10, ou de 0,10 à 0,11, ou de 0,11 à 0,15.
- [0211] Le coefficient de friction dynamique sur un substrat d'aluminium mouillé mesuré à une vitesse de 50mm/min et jusqu'à un allongement de 25mm selon la procédure SATRA TM 144 : 2011 est généralement supérieur à 0,35 de préférence supérieur à 0,45.
- [0212] Selon un deuxième aspect, l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :
- [0213] • Le mélange, de préférence dans une extrudeuse, de préférence dans un co-malaxeur,
 - de 20 à 90% en poids, de préférence de 40 à 70%, en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, à l'état fondu et
 - de 10 à 80%, de préférence de 30 à 60%, en poids, d'au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés,

- de 0 à 5% d'additifs, de préférence de 0,1 à 4%, notamment de 1 à 2% ;
 - de 0 à 40% d'agents compatibilisants, de préférence de 5 à 20%, notamment de 10 à 15%.
 - optionnellement, la mise en forme du mélange sous forme de granulés, de filaments ou de poudre, et/ou
 - la récupération de la composition obtenue.
- [0214] L'étape de mélange du procédé peut notamment être réalisée en appliquant un cisaillement élevé, une chauffe ou une irradiation pour permettre une bonne dispersion des particules de la poudre de caoutchouc au sein de la matrice de copolymère PEBA et donc l'obtention d'un mélange homogène.
- [0215] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un article constitué, ou comprenant au moins un élément constitué de ou comprenant, une telle composition, ledit article étant de préférence choisi parmi les composants de chaussures comme les semelles, les chaussures pouvant être choisies parmi les chaussures de villes, les chaussures de sport en salle (volley, badminton ...), les chaussures de sport en extérieur (trail, randonnée, football, ski ...), les chaussons aquatiques (surf, kayak ...), les pièces de bâtons de ski, les manches de raquettes (tennis, badminton ...) et de clubs de golf, les gants de gardiens (football, baseball...), les tapis roulants, les équipements aquatiques tels que les chaussons de plongée, les pièces de masques et tubas, les pièces de monture de lunette (manchon, branches, plaquettes), les montures pour masques de ski, les pièces permettant l'isolation des vibrations dans l'électronique et sur les machines, les coques pour batteries externes, les pièces automobiles (joints, embouts), les jouets, les bracelets de montre, les boutons sur les machines (boutons télé-commande ...), les joints d'étanchéité, les composants de bandes de transports.
- [0216] Les articles ou éléments constitués ou comprenant une composition telle que décrite ci-dessus peuvent être fabriqués notamment par moulage par injection.
- [0217] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un procédé de recyclage d'un article selon l'invention comprenant les étapes successives suivantes :
- [0218] a. récupération, après séparation éventuelle, d'au moins une partie dudit article en matériau thermoplastique comprenant une composition selon l'invention,
- b. broyage du matériau thermoplastique pour obtenir des particules,
- c. fonte des particules obtenues à l'étape précédente pour obtenir un mélange fondu,
- d. optionnellement, ajout d'autres composants dans le mélange fondu, et
- e. optionnellement, la formation de granulés, de filaments ou de poudres à partir du mélange fondu obtenu à l'issu de l'étape c) ou d), et
- f. optionnellement, mise en forme des granulés, filaments ou poudres.

- [0219] De façon très avantageuse, certains articles, comme les chaussures de sport comprenant une semelle constituée d'une composition selon l'invention, ne nécessitent pas d'étape de séparation des différents éléments à l'étape a) : ils peuvent être directement broyés et fondus pour former un nouvel article en matériau thermoplastique recyclé, par exemple une nouvelle semelle pour chaussure de sport. Ceci constitue un avantage économique et écologique considérable au regard des matériaux composites utilisés à l'heure actuelle, notamment dans les chaussures de sport, lesquelles sont difficilement recyclables.
- [0220] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne granulés, filaments ou poudres susceptibles d'être obtenus selon le procédé de recyclage revendiqué.
- [0221] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un article constitué ou comprenant au moins un élément préparé à partir de granulés, de filaments ou de poudres susceptibles d'être obtenus selon le procédé de recyclage revendiqué.
- [0222] Cet article peut être par exemple une semelle pour chaussure, notamment de sport.

Définitions

- [0223] Dans l'ensemble de la description, les termes listés ci-après ont les significations suivantes.
- [0224] Le terme polyamide (PA) désigne dans toute la description un homopolyamide ou un copolyamide, c'est-à-dire les produits de condensation d'mono- et/ou di- monomères de polyamides, notamment de lactames, d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques et/ou de diacides carboxyliques et de diamines.
- [0225] Le terme « monomère » dans la présente description des polyamides doit être pris au sens d' « unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide carboxylique avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide carboxylique, c'est-à-dire le couple diamine.diacide (en quantité équimolaire), qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide carboxylique ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à polymériser. Dans le cas où les polyamides 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. Les copolyamides résultent donc de la polycondensation de plusieurs monomères formant des motifs polyamide.
- [0226] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 *"Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation"*, notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier. Dans la notation PAL, PA désigne polyamide et L désigne le

nombre d'atome de carbone de l'acide alpha-oméga aminocarboxylique ou bien du lactame. Ainsi, le polyamide est obtenu par la polycondensation de l'acide alpha-oméga aminocarboxylique ou du lactame comportant L atomes de carbone. Dans la notation PAMN, M désigne le nombre d'atome de carbone de la diamine et N désigne le nombre d'atome de carbone du diacide carboxylique.

- [0227] A titre d'acide alpha omega aminocarboxylique, on peut citer les acides alpha omega aminocarboxylique en C6 à C18, et en particulier l'acide aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.
- [0228] A titre de lactame, on peut citer les lactames en C6 à C18 et notamment le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.
- [0229] A titre d'acide dicarboxylique, on peut citer les acides dicarboxyliques aliphatiques linéaires ou ramifiés, cycloaliphatiques ou aromatiques en C6 à C18 et notamment l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphthalique et isophthalique, mais aussi les acides gras dimérisés.
- [0230] A titre de diamines, on peut citer les diamines aliphatiques linéaires ou ramifiées, cycliques, saturées ou insaturées, en C2 à C18 et notamment 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).
- [0231] On entend par le terme « copolymère » un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère chimiquement différents, appelés comonomères. Un copolymère est donc formé d'au moins deux motifs de répétition différents. Il peut également être formé de trois ou plus motifs de répétition. Plus spécifiquement, on entend par le terme « copolymère séquencé » ou « copolymère bloc » des copolymères au sens précité, dans lesquels au moins deux blocs de monomère distincts sont liés par liaison covalente. La longueur des blocs peut être variable. De préférence, les blocs sont composés de 1 à 1000, de préférence 1 à 100, et en particulier 1 à 50 unités de répétition. Le lien entre les deux blocs de monomères peut parfois exiger un motif non répétitif intermédiaire appelée bloc de jonction.
- [0232] On entend par le terme « élastomère thermoplastique » un polymère comportant des segments souples et des segments rigides, par exemple sous forme de copolymère bloc, dans lesquels les segments rigides disparaissent, lorsque la température augmente. En alternative, il peut s'agir de mélanges associant la présence d'une phase élastomère souple, réticulée ou non, dispersée dans une phase continue thermoplastique rigide. Les

mélanges peuvent être notamment des mélanges d'un polymère thermoplastique avec un élastomère.

- [0233] On entend par le terme « température de fusion » la température, à laquelle un polymère partiellement cristallin passe à l'état liquide visqueux, telle que mesurée lors de la première chauffe (T_f) par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme NF EN ISO 11 357-3 en utilisant une vitesse de chauffe de 20°C/min.
- [0234] Il est par ailleurs précisé que les grandeurs physiques sont, sauf indications contraires, mesurées dans des conditions normales de température et de pression, notamment à 23°C et à l'état sec (« dry as molded » en anglais).
- [0235] On entend par le terme « polymère thermoplastique » un polymère ayant la propriété de se ramollir lorsqu'il est chauffé suffisamment, et qui, en se refroidissant, redevient dur.
- [0236] Les grandeurs physiques, permettant notamment de caractériser les propriétés mécaniques des compositions selon l'invention sont telles que définies ci-après :
 - [0237] - le module de traction est mesuré selon la norme ISO 527-1A ;
 - [0238] - la contrainte à 50% de déformation est mesurée selon la norme ISO 527-1A ;
 - [0239] - l'allongement à la rupture est mesurée selon la norme ISO 527-1A ;
 - [0240] - la contrainte à la rupture est mesurée selon la norme ISO 527-1A ;
 - [0241] - La résistance à l'abrasion est mesurée selon DIN 53516 ;
 - [0242] - Le coefficient de friction dynamique sur substrat est mesuré à une vitesse de 50mm/min et jusqu'à un allongement de 25mm selon la procédure SATRA TM 144 : 2011 ;
 - [0243] - la dureté Shore A ou D est mesurée après 3s selon la norme ISO 7619-1 ;
 - [0244] - La recyclabilité est évaluée par le caractère fusible ou non de la composition.
- [0245] Il est par ailleurs précisé que les expressions "compris entre... et..." et "de... à..." utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.
- [0246] Sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

Exemples

- [0247] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.
- [0248] Les polymères suivants ont été utilisés :
 - [0249] - PEBA n°1 : copolymère PEBA comprenant des blocs de PA 11 de masse molaire moyenne en nombre 600 g/mol et des blocs souples de PTMG de masse molaire moyenne en nombre 1000 g/mol, de dureté 35 Shore D.
 - [0250] - PEBA n°2 : copolymère PEBA comprenant des blocs rigides de PA 12 de masse molaire moyenne en nombre 600 g/mol et des blocs de PTMG de masse molaire moyenne en nombre 2000 g/mol, de dureté 33 Shore D.

- [0251] -Lotader® AX8900 est un copolymère statistique d'éthylène, d'ester acrylic et de glycicyl méthacrylate commercialement disponible chez SK chemicals.
- [0252] -TyreXol® CW 50 est une poudre de caoutchouc issue de pneus usagés commercialement disponible chez TRS, de surface spécifique supérieure à 0,08 m²/g. Le diamètre D50 de cette poudre est 160 µm et le D90 est de 340 µm.
- [0253] Différentes compositions ont été préparées. Les quantités, en pourcentage massique, de leurs constituants sont indiquées dans le tableau ci-dessous.
- [0254] [Tableaux 1]

	EC1	EC2	EI1	EI2	EI3	EI4
Plaque de caoutchouc synthétique réticulé	100					
PEBA 1		100				62
PEBA 2			82	62	72	
Lotader AX8900			8	8	8	8
Poudre de pneu Tyrexol CW50			10	30	20	30

- [0255] Les compositions EC2 à EI5 ci-dessus ont été fabriquées à l'aide d'une extrudeuse bi-vis ZSK 18 mm (Coperion). La température des fourreaux était réglée à 180°C et la vitesse des vis était de 280 rpm avec un débit de 8 kg/h.
- [0256] La composition EC1 est une plaque de caoutchouc synthétique réticulé.
- [0257] Les compositions ont ensuite été séchées sous pression réduite à 80°C afin d'atteindre un taux d'humidité inférieure à 0,04 %.
- [0258] Des éprouvettes 1A (selon la norme ISO 527), des palais de 6 mm et des plaques de 2 mm ont été fabriquées par moulage par injection à l'aide d'une presse Battenfeld BA800 CDC en utilisant des moules texturés. Les paramètres suivants ont été appliqués lors de l'injection :
- [0259] - Température du fourreau : 150°C.
- [0260] - Température de la buse : 170°C.
- [0261] - Température du moule : 20°C.
- [0262] - Temps de cycle : 60 secondes.
- [0263] Différentes propriétés de ces compositions ont été évaluées :
- [0264] - Le coefficient de friction dynamique sur plaque d'aluminium mouillé et sur carrelage mouillé mesuré à une vitesse de 50mm/min et jusqu'à un allongement de 25mm selon la procédure SATRA TM 144 : 2011 ;
- [0265] - La recyclabilité est évalué par le caractère fusible ou non de la composition.
- [0266] Toutes ces évaluations ont été réalisées sur des éprouvettes sèches

(non-conditionnées).

[0267] Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

[0268] [Tableaux2]

	EC1	EC2	EI1	EI2	EI3	EI4
Coefficient de friction dynamique sur Alu (vitesse 50 mm/min)	0.55	0.32	0.51	0.61	0.61	0.54
Recyclabilité (fusible)	Mauvaise	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne

[0269] On constate que les compositions selon l'invention sont recyclables fusibles) et présentent un coefficient de friction dynamique élevé sur différents un substrat en aluminium, ce qui leur confère de bonnes propriétés anti-dérapantes.

Revendications

[Revendication 1]

Composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- de 20 à 90%, de préférence de 40 à 70%, en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, et
- de 10 à 80%, de préférence de 30 à 60%, en poids, d'au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés.
- de 0 à 5% d'additifs, de préférence de 0,1 à 4%, notamment de 1 à 2% ;
- de 0 à 40% d'agents compatibilisants, de préférence de 5 à 20%, notamment de 10 à 15%.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1, dans laquelle la poudre de caoutchouc réticulé a une surface spécifique comprise entre 0,03 m²/g et 0,50 m²/g.

[Revendication 3]

Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la poudre de caoutchouc réticulé a un diamètre médian D50 compris entre 2 et 500 µm, de préférence entre 50 et 300 µm.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le diamètre D90 est compris entre 10 et 800 µm, de préférence entre 80 et 500 µm, et plus préférentiellement entre 100 et 300 µm.

[Revendication 5]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé est un caoutchouc naturel ou synthétique ou un mélange de ceux-ci.

[Revendication 6]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé contient de 0 à 50% en poids, de préférence de 5 à 40% en poids d'un caoutchouc synthétique ou d'un mélange de caoutchoucs synthétiques.

[Revendication 7]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le caoutchouc de la poudre de caoutchouc réticulé contient de 10 à 80% en poids, de préférence de 15 à 70% en poids de caoutchouc naturel.

[Revendication 8]

Composition selon la revendication 7, dans laquelle le caoutchouc naturel est du cis-1,4-polyisoprène ou du trans-1,4-polyisoprène.

[Revendication 9]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre de caoutchouc réticulé comprend du caoutchouc de styrène et de butadiène, de préférence en une teneur supérieure à 5% en poids, plus préférentiellement supérieure à 10% en poids.

- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre de caoutchouc est obtenue par découpe d'un pneu au jet d'eau.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre de caoutchouc réticulé contient de 1 à 70%, de préférence de 5 à 50%, plus préférentiellement de 10 à 40% de noir de carbone et/ou de silice.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre de caoutchouc réticulé comprend moins de 10 %, avantageusement moins de 5%, très avantageusement moins de 1% de matériau fibreux.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre de caoutchouc contient avantageusement de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1% à 2,5% en poids d'oxyde de zinc.
- [Revendication 14] Composition selon la revendication l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'additif est choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant thermique, un stabilisant UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un allongeur de chaîne et un colorant.
- [Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une dureté Shore comprise entre 10D et 70D, de préférence entre 25D et 50D.
- [Revendication 16] Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers sont des blocs de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 10, de polyamide 6, de polyamide 6.10, de polyamide 6.12, de polyamide 10.10 et/ou de polyamide 10.12, de préférence de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 6 et/ou de polyamide 6.12 ; et/ou les blocs polyéthers du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.
- [Revendication 17] Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant les étapes suivantes :
- Le mélange, de préférence dans une extrudeuse,
 - de 20 à 90% en poids, de préférence de 40 à 70 %, en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, à l'état fondu et

- de 10 à 80 %, de préférence de 30 à 60 %, en poids, d’au moins une poudre de caoutchouc réticulé issue de pneus usagés,
- de 0 à 5 % d’additifs, de préférence de 0,1 à 4%, notamment de 1 à 2% ;
- de 0 à 40 % d’agents compatibilisants, de préférence de 5 à 20%, notamment de 10 à 15%,
- optionnellement, la mise en forme du mélange sous forme de granulés, de filaments ou de poudre, et/ou
- la récupération de la composition obtenue.

- [Revendication 18] Article comprenant au moins un élément comprenant, une composition selon l’une des revendications 1 à 16, ledit article étant de préférence choisi parmi les composants de chaussures comme les semelles, les pièces de bâtons de ski, les manches de raquettes et de clubs de golf, les gants de gardiens les tapis roulants, les équipements aquatiques tels que les chaussons de plongée, les pièces de masques et tubas, les pièces de monture de lunette (manchon, branches, plaquettes), les montures pour masques de ski, les pièces permettant l’isolation des vibration dans l’électronique et sur les machines, les coques pour batteries externes, les pièces automobiles (joints, embouts), les jouets, les bracelets de montre, les boutons sur les machines, les joints d’étanchéité, ou les composants de bandes de transports.
- [Revendication 19] Procédé de fabrication d’un article selon la revendication 18, comprenant les étapes de :
- Fourniture d’une composition selon l’une quelconque des revendications 1 à 16 ;
 - Moulage par injection de ladite composition.
- [Revendication 20] Procédé de recyclage d’un article selon la revendication 18 comprenant les étapes successives suivantes :
- a. récupération, après séparation éventuelle, d’au moins une partie dudit article en matériau thermoplastique comprenant une composition selon l’une quelconque des revendications 1 à 16;
 - b. broyage du matériau thermoplastique pour obtenir des

- particules,
- c. fonte des particules pour obtenir un mélange fondu, et
 - d. optionnellement, ajout d'autres composants dans le mélange fondu,
 - e. optionnellement, la formation de granulés, de filaments ou de poudres à partir du mélange fondu obtenu à l'issu de l'étape c) ou d), et
 - f. optionnellement, mise en forme des granulés, filaments ou poudres.

[Revendication 21] Granulé, filament ou poudre susceptible d'être obtenu(e) selon le procédé de recyclage tel que défini dans la revendication 20.

[Revendication 22] Article constitué ou comprenant au moins un élément préparé à partir de granulés, de filaments ou de poudres selon la revendication 21.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

EP 0 693 367 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR])
24 janvier 1996 (1996-01-24)

EP 0 739 931 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR])
30 octobre 1996 (1996-10-30)

EP 0 858 883 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR])
19 août 1998 (1998-08-19)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT