

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 122 182**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 04203**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 75/04 (2020.12), C 08 L 77/12, B 29 B 7/38,  
B 29 C 45/00**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 22.04.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.10.22 Bulletin 22/43.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : ABGRALL Florent et PRENVEILLE  
Thomas.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 **Composition de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers  
comprenant des bouts de chaîne amines.**

⑤7 L'invention concerne une composition comprenant au  
moins un polyuréthane thermoplastique et au moins un co-  
polymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers compren-  
nant des bouts de chaîne amines, ladite composition ayant  
un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

L'invention concerne également une composition obte-  
nue par la réaction d'au moins un copolymère à blocs poly-  
amides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de  
chaîne amines et d'au moins un polyuréthane thermoplas-  
tique ou de précurseurs de polyuréthane thermoplastique,  
des procédés de préparation de telles compositions et des  
articles fabriqués à partie de celles-ci.

Pas de figure

FR 3 122 182 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Composition de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines**

#### **Domaine de l'invention**

[0001] La présente invention concerne des compositions à base de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, ainsi que des procédés de préparation de celles-ci.

#### **Arrière-plan technique**

[0002] Diverses compositions polymères sont utilisées notamment 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...). De telles applications nécessitent un ensemble de propriétés physiques particulières assurant une aptitude au rebond, une faible déformation rémanente après compression ou traction et une aptitude à endurer des impacts répétés et à revenir à la forme initiale. Les compositions polymères sont également utilisées, par exemple, dans le domaine du matériel médical, tel que des cathéters, ou dans d'autres domaines (par exemple pour des bracelets de montre, des jouets ou des applications industrielles, notamment pour des bandes de transports pour les chaînes de production).

[0003] Les documents US 7,383,647 et EP 1871188 concernent des semelles intermédiaires de chaussures pouvant comprendre un ou plusieurs éléments en polyuréthane thermoplastique (TPU), polyester-TPU, polyéther-TPU, polyester-polyéther TPU, polychlorure de vinyle, polyester, éthyle vinyle acétate thermoplastique, styrène-butadiène-styrène, polyétheramide à blocs, polyester technique, mélanges de TPU comportant des caoutchoucs naturels et synthétiques, ou des combinaisons de ceux-ci.

[0004] Le document FR 2831175 concerne une composition comprenant un mélange d'au moins deux polyuréthanes thermoplastiques et un agent de compatibilisation en une quantité inférieure ou égale à 15 %, l'agent de compatibilisation étant de préférence un polyétheramide, un polyesteramide ou un polyétheresteramide.

[0005] Le document JP 5393036 décrit une composition de résine thermoplastique comprenant une résine thermoplastique et un agent antistatique contenant un polyétheresteramide et un élastomère thermoplastique à base de polyuréthane.

[0006] Le document JP 5741139 décrit des compositions de résine polyuréthane comprenant une résine polyuréthane thermoplastique et un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, préparées par mélange à sec des composants, dans laquelle le co-

polymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers est formé par la polymérisation d'un tribloc polyéther diamine, d'un acide dicarboxylique et d'un monomère générateur de polyamide. Ces compositions ont un module de traction très élevé, supérieur à 1110 MPa.

[0007] Il existe un réel besoin de fournir une composition présentant une bonne résistance à la déchirure, une élasticité élevée, une faible densité, une bonne souplesse et une faible déformation rémanente à la traction.

### **Résumé de l'invention**

[0008] L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant :

- au moins un polyuréthane thermoplastique, et
- au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines,

ladite composition ayant un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

[0009] L'invention concerne également une composition obtenue par la réaction de :

- au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et
- au moins un polyuréthane thermoplastique ou des précurseurs de polyuréthane thermoplastique,

ladite composition ayant un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

[0010] 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 urée, la concentration en fonction urée de la composition étant de préférence de 0,001 à 0,1 meq/g, plus préférentiellement de 0,003 à 0,08 meq/g, encore plus préférentiellement de 0,005 à 0,05 meq/g.

[0011] Dans des modes de réalisation, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une concentration en fonction amine  $\text{NH}_2$  de 0,01 meq/g à 1 meq/g, de préférence de 0,02 meq/g à 0,4 meq/g.

[0012] Dans des modes de réalisation, la composition a une  $\tan \delta$  à 23°C inférieure ou égale à 0,12.

[0013] Dans des modes de réalisation, la composition comprend, par rapport au poids total de la composition :

- de 15 à 70 % en poids, de préférence de 20 à 60 % en poids, d'au moins un polyuréthane thermoplastique, et
- de 30 à 85 % en poids, de préférence de 40 à 80 % en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines .

[0014] Dans des modes de réalisation, la composition a une densité inférieure ou égale à

1,16, de préférence inférieure ou égale à 1,14.

- [0015] Dans des modes de réalisation, la composition a une déformation rémanente à la traction après 10 cycles de déformation à 30 % inférieure ou égale à 15 %, de préférence inférieure ou égale à 13 %.
- [0016] Dans des modes de réalisation, le rapport molaire des fonctions uréthanes sur les fonctions amines  $\text{NH}_2$  de l'ensemble constitué du au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du au moins un polyuréthane thermoplastique vaut de 15 à 350, de préférence de 25 à 250, plus préférentiellement de 40 à 200.
- [0017] Dans des modes de réalisation, le polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples, dans lequel :
- les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, les blocs polycarbonates et une combinaison de ceux-ci, de préférence les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, et une combinaison de ceux-ci, et sont plus préférentiellement des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol ; et/ou
  - les blocs rigides comprennent des motifs issus du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et/ou du 1,6-hexaméthylène diisocyanate et, de préférence, des motifs issus d'au moins un allongeur de chaîne choisi parmi le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, et/ou le 1,6-hexanediol.
- [0018] Dans des modes de réalisation, les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines 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 comprenant des bouts de chaîne amines sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.
- [0019] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition, comprenant les étapes suivantes :
- le mélange, de préférence dans une extrudeuse, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines à l'état fondu et d'au moins un polyuréthane thermoplastique à l'état fondu ; et
  - optionnellement, la mise en forme du mélange sous forme de granulés ou de poudre ;
- dans lequel la composition a un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.
- [0020] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition,

comprenant les étapes suivantes :

- l'introduction dans un réacteur, de préférence une extrudeuse, de précurseurs d'au moins un polyuréthane thermoplastique ;
  - l'introduction dans le réacteur d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines ;
  - la synthèse du polyuréthane thermoplastique dans le réacteur en présence du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, de sorte à obtenir une composition de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers; et
  - optionnellement, la mise en forme de la composition sous forme de granulés ou de poudre ;
- dans lequel la composition a un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

- [0021] L'invention concerne également un article constitué, ou comprenant au moins un élément constitué, d'une composition telle que décrite ci-dessus, ledit article étant de préférence choisi parmi les semelles de chaussures de sport, les ballons ou balles, les gants, les équipements de protection individuels, les semelles pour rails, les pièces automobiles, les pièces de construction, les pièces d'équipements optiques, les pièces d'équipements électriques et électroniques, les bracelets de montre, les jouets, les pièces d'équipement médical telles que les cathéters, les courroies de transmission ou de transport, les engrenages et les bandes de transports pour chaîne de production.
- [0022] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un article tel que décrit ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :
- la fourniture d'une composition telle que décrite ci-dessus ;
  - le moulage par injection de ladite composition.
- [0023] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit plus particulièrement une composition de faible densité présentant à la fois une élasticité et une souplesse importantes, une faible déformation rémanente à la traction et une résistance à la déchirure et une durabilité élevées.
- [0024] Cela est accompli grâce à la combinaison, avec un polyuréthane thermoplastique (ou TPU), d'un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (ou PEBA) possédant des fins de chaîne amine ( $\text{NH}_2$ ) et au module de traction spécifique de la composition.
- [0025] Selon certains modes de réalisation avantageux, une réaction a lieu entre au moins une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et au moins une partie du polyuréthane thermoplastique, et plus particulièrement entre les fonctions amines du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et les fonctions uréthanes du polyuréthane thermoplastique ou les fonctions isocyanates présentes dans les précurseurs du polyuréthane thermoplastique.

Cette réaction entre au moins une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et au moins une partie du polyuréthane thermoplastique permet une meilleure compatibilité entre ces polymères. Cela résulte en une amélioration des propriétés des alliages ainsi obtenus, et en particulier des propriétés mentionnées ci-dessus.

### **Description détaillée**

- [0026] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.
- [0027] L'invention concerne une composition comprenant au moins un polyuréthane thermoplastique et au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers ayant des fins de chaîne amines. Dans le présent texte, les termes « *fin de chaîne* » et « *bout de chaîne* » ont le même sens et peuvent être utilisés interchangeablement.
- [0028] Copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA)
- [0029] Les PEBA selon l'invention ont des fins de chaîne amines.
- [0030] Les PEBA selon l'invention 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, en particulier 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 hydrogénation de blocs polyoxyalkylène  $\alpha,\omega$ -dihydroxylées aliphatiques appelés polyétherdiols.
- [0031] 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.
- [0032] On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.
- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [0035] 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), le para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).

[0036] 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.

[0037] Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides  $\alpha,\omega$ -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  $\alpha,\omega$ -amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-10-décanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

[0038] 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 amino.

[0039] Selon un troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide  $\alpha,\omega$ -aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.

[0040] 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  $\alpha,\omega$ -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 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 ;

- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques.

[0041] 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.

[0042] Selon une variante de ce troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides  $\alpha,\omega$ -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'exemples d'acide  $\alpha,\omega$ -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. 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, dodécane-dicarboxylique, 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  $\alpha,\omega$ -diacides. A titre d'exemples de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). 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 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.

[0043] A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivants :  
 - 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 ;  
 - 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.

[0044] 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.

[0045] Avantagusement, les blocs polyamides du copolymère utilisé dans l'invention com-

prennent 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.

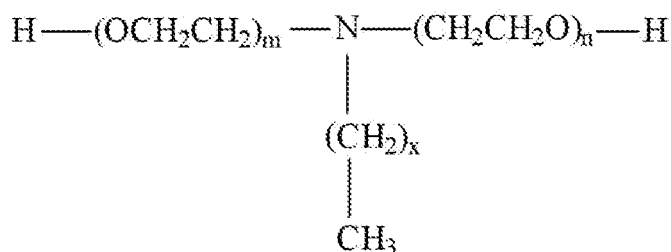
[0046] Les blocs polyéthers sont constitués de motifs d'oxyde d'alkylène.

[0047] 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 (propylène glycol) 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.

[0048] 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.

[0049] 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 :

[Chem. 1]



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.

[0050] Les blocs souples polyéthers selon l'invention comprennent des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes NH<sub>2</sub>, de tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène α,ω-dihydroxylés aliphatiques appelés poly-

étherdiols. Plus particulièrement, les produits commerciaux Jeffamine ou Elastamine peuvent être utilisés (par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman, également décrits dans les documents JP 2004346274, JP 2004352794 et EP 1482011).

- [0051] Les blocs polyétherdiols sont ainsi aminés pour être transformés en polyéthers diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. 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). Des polyétherdiols à bouts de chaînes OH peuvent être présents avec les polyétherdiols aminés lors de leur condensation avec les blocs polyamides. Ces polyétherdiols à bouts de chaînes OH peuvent être condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, formant des liaisons esters entre les blocs PA et les blocs PE (les produits obtenus étant des polyétheresteramides).
- [0052] 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 Pelestat® type PEBA commercialisés par Sanyo ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.
- [0053] 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.
- [0054] Par exemple, le copolymère selon l'invention 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 copolyétheresteramide.
- [0055] 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.
- [0056] 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.

[0057] 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.

[0058] La masse molaire moyenne en nombre est fixée par la teneur en limiteur de chaîne. Elle peut être calculée selon la relation :

$$M_n = n_{\text{monomère}} \times MW_{\text{motif de répétition}} / n_{\text{limiteur de chaîne}} + MW_{\text{limiteur de chaîne}}$$

[0059] 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.

[0060] 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).

[0061] Avantagusement, 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.

[0062] De préférence, le copolymère utilisé dans l'invention présente une dureté Shore D supérieure ou égale à 30. De préférence, le copolymère utilisé dans l'invention présente une dureté instantanée de 65 Shore A à 80 Shore D, de préférence encore de 75 Shore A à 65 Shore D, plus préférentiellement de 80 Shore A à 55 Shore D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.

[0063] Avantagement, le PEBA selon l'invention a une concentration en fonction  $\text{NH}_2$  de 0,01 meq/g à 1 meq/g, de préférence de 0,02 meq/g à 0,4 meq/g. Le PEBA peut avoir une concentration en fonction  $\text{NH}_2$  de 0,01 à 0,015 meq/g, ou de 0,015 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,025 meq/g, ou de 0,025 à 0,03 meq/g, ou de 0,03 à 0,035 meq/g, ou de 0,035 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,045 meq/g, ou de 0,045 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 0,2 meq/g, ou de 0,2 à 0,3 meq/g, ou de 0,3 à 0,4 meq/g, ou de 0,4 à 0,5 meq/g, ou de 0,5 à 0,6 meq/g, ou de 0,6 à 0,7 meq/g, ou de 0,7 à 0,8 meq/g, ou de 0,8 à 0,9 meq/g, ou de 0,9 à 1 meq/g. La concentration en fonction  $\text{NH}_2$  peut être mesurée à l'aide d'un dosage potentiométrique. Ce dosage peut par exemple être effectué de la façon suivante : les PEBA sont d'abord dissous dans le m-crésol à 80°C puis les fonctions  $\text{NH}_2$  terminales sont dosées par une solution d'acide perchlorique.

[0064] Le PEBA selon l'invention peut avoir une concentration en fonction  $\text{COOH}$  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  $\text{COOH}$  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  $\text{COOH}$  peut être déterminée par analyse potentiométrique. Un protocole de mesure est détaillé 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.

[0065] Le PEBA selon l'invention peut comprendre des bouts de chaîne hydroxyles (OH) (provenant par exemple de la condensation de polyétherdiols à bouts de chaînes OH avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques). En particulier, le PEBA selon l'invention peut avoir une concentration en fonction OH (c'est-à-dire en bouts de chaîne hydroxyles) de 0,002 à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 à 0,05 meq/g. La concentration en fonction OH peut être déterminée en RMN du proton. Un protocole de mesure est détaillé 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.

- [0066] Polyuréthane thermoplastique (TPU)
- [0067] Le polyuréthane thermoplastique selon l'invention est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples.
- [0068] 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. 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, préférentiellement des polyols.
- [0069] Le polyisocyanate peut être aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique et/ou aromatique. De préférence, le polyisocyanate est un diisocyanate.
- [0070] 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.
- [0071] 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.
- [0072] 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.
- [0073] 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.

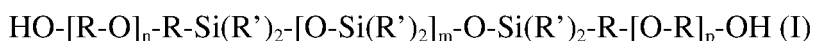
- [0074] De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate (de préférence un polyol) a une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 100000 g/mol. Le composé réactif avec l'isocyanate peut avoir une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 8000 g/mol, de préférence encore de 700 à 6000 g/mol, plus particulièrement de 800 à 4000 g/mol. 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.
- [0075] 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.
- [0076] De préférence, le polyol est choisi dans le groupe constitué des polyesters polyols, des polyéthers polyols, des polycarbonates diols, des polysiloxanes diols, des polyalkylènes 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 blocs polyesters (le polyol étant un polyéther polyol et/ou un polyester polyol).
- [0077] En tant que polyester polyol, on peut citer les polyols polycaprolactones et/ou les copolyesters 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-pentanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et/ou le polytétrahydrofurane. 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 copolyesters.

[0078] En tant que polyéther polyol, on utilise de préférence des polyétherdiols (c'est-à-dire des blocs polyoxyalkylène  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés 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. 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.

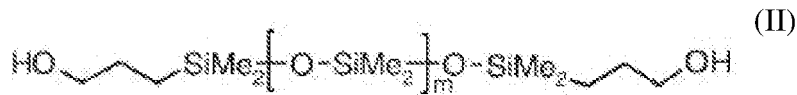
[0079] Les polysiloxanes diols utilisables dans l'invention ont de préférence une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 15000 g/mol, de préférence de 1000 à 3000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1 :2012. De manière avantageuse, le polysiloxane diol est un polysiloxane de formule (I) :

[Chem. 2]



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 :

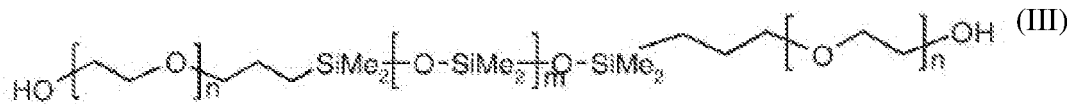
[Chem. 3]



dans laquelle Me est un groupe méthyle,

ou la formule (III) suivante :

[Chem. 4]



- [0080] Les polyalkylène diols utilisables dans l'invention sont de préférence à base de butadiène.
- [0081] Les polycarbonates diols utilisables dans l'invention sont de préférence des polycarbonates diols aliphatiques. Le polycarbonates 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-pentanediol, 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-pentanediol, 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.
- [0082] Un ou plusieurs polyols peuvent être utilisés en tant que composé réactif avec l'isocyanate.
- [0083] De manière particulièrement préférée, les blocs souples du TPU sont des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol.
- [0084] 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.
- [0085] L'allongeur de chaîne peut être aliphatique, araliphatique, aromatique et/ou cycloaliphatique. 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* »). On peut utiliser un seul allongeur de chaîne ou un mélange d'au moins deux allongeurs de chaîne.

- [0086] 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-pentanediol, 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.
- [0087] Avantageusement, un catalyseur est utilisé pour synthétiser le polyuréthane thermoplastique. Le catalyseur permet d'accélérer la réaction entre les groupes NCO du polyisocyanate et le composé réactif avec l'isocyanate (de préférence avec les groupes hydroxyles du composé réactif avec l'isocyanate) et, s'il est présent, avec l'allongeur de chaîne.
- [0088] Le catalyseur est de préférence une amine tertiaire, plus préférentiellement choisie parmi la triéthylamine, la diméthylcyclohexylamine, la N-méthylmorpholine, la N,N'-diméthylpipérazine, le 2-(diméthylaminoéthoxy)-éthanol et/ou le diazabicyclo-(2,2,2)-octane. Alternativement, ou additionnellement, le catalyseur est un composé métallique organique tel qu'un ester acide de titane, un composé de fer, de préférence l'acétylacétonate ferrique, un composé d'étain, de préférence ceux d'acides carboxyliques, plus préférentiellement le diacétate d'étain, le dioctoate d'étain, le dilaurate d'étain ou les sels d'étain dialkyle, de préférence le diacétate de dibutylétain et/ou le dilaurate de dibutylétain, un sel d'acide carboxylique de bismuth, de préférence le décanoate de bismuth, ou un mélange de ceux-ci.
- [0089] De manière plus préférée, le catalyseur est choisi dans le groupe constitué du dioctoate d'étain, du décanoate de bismuth, des esters acides de titane et des mélanges de ceux-ci. De préférence encore, le catalyseur est le dioctoate d'étain.
- [0090] Lors de la préparation du polyuréthane thermoplastique, les rapports molaires du composé réactif avec l'isocyanate et de l'allongeur de chaîne peuvent être variés pour ajuster la dureté et l'indice de fluidité du TPU. En effet, lorsque la proportion d'allongeur de chaîne augmente, la dureté et la viscosité à l'état fondu du TPU augmente tandis que l'indice de fluidité du TPU diminue. Pour la production de TPU

souple, de préférence de TPU ayant une dureté Shore A inférieure à 95, plus préférentiellement de 75 à 95, le composé réactif avec l'isocyanate et l'allongeur de chaîne peuvent être utilisés dans un ratio molaire de 1:1 à 1:5, de préférence de 1:1,5 à 1:4,5, de préférence de manière à ce que le mélange de composé réactif avec l'isocyanate et d'allongeur de chaîne ait un poids équivalent d'hydroxyle supérieur à 200, plus particulièrement de 230 à 650, encore plus préférentiellement de 230 à 500. Pour la production d'un TPU plus dur, de préférence un TPU ayant une dureté Shore A supérieure à 98, de préférence une dureté Shore D de 55 à 75, le composé réactif avec l'isocyanate et l'allongeur de chaîne peuvent être utilisés dans un ratio molaire de 1:5,5 à 1:15, de préférence de 1:6 à 1:12, de préférence de manière à ce que le mélange de composé réactif avec l'isocyanate et d'allongeur de chaîne ait un poids équivalent d'hydroxyle de 110 à 200, plus préférentiellement de 120 à 180.

- [0091] De manière avantageuse, pour préparer le TPU, le polyisocyanate, le composé réactif avec l'isocyanate, et de préférence l'allongeur de chaîne sont mis en réaction, de préférence en présence d'un catalyseur, en des quantités telles que le ratio en équivalent des groupes NCO du polyisocyanate par rapport à la somme des groupes hydroxyles du composé réactif avec l'isocyanate et de l'allongeur de chaîne est de 0,95:1 à 1,10:1, de préférence de 0,98:1 à 1,08:1, de préférence encore de 1:1 à 1,05:1. Le catalyseur est avantageusement présent en une quantité de 0,0001 à 0,1 parts en poids par 100 parts en poids des réactifs de synthèse du TPU.
- [0092] Le TPU selon l'invention a de préférence une masse molaire moyenne en poids supérieure ou égale à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 40000 g/mol et plus préférentiellement supérieure ou égale à 60000 g/mol. De préférence, la masse molaire moyenne en poids du TPU est inférieure ou égale à 80000 g/mol. Les masses molaires moyennes en poids peuvent être déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC).
- [0093] De manière avantageuse, le TPU est semi-cristallin. Sa température de fusion  $T_f$  est de préférence comprise en 100°C et 230°C, de préférence encore entre 120°C et 200°C. La température de fusion peut être mesurée selon la norme ISO 11357-3 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3.
- [0094] De manière avantageuse, le TPU peut être un TPU recyclé et/ou un TPU partiellement ou complètement biosourcé.
- [0095] De préférence, le TPU a une dureté Shore D inférieure ou égale à 75, plus préférentiellement inférieure ou égale à 65. En particulier, le TPU utilisé dans l'invention peut présenter une dureté de 65 Shore A à 70 Shore D, de préférence de 75 Shore A à 60 Shore D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.
- [0096] Avantageusement, le TPU selon l'invention a une concentration en fonction OH de 0,002 meq/g à 0,6 meq/g, de préférence de 0,01 meq/g à 0,4 meq/g, de préférence

encore de 0,03 meq/g à 0,2 meq/g. Dans des modes de réalisation, le TPU selon l'invention a 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 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,06 meq/g, ou de 0,06 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,1 meq/g, ou de 0,1 à 0,2 meq/g, ou de 0,2 à 0,3 meq/g, ou de 0,3 à 0,4 meq/g, ou de 0,4 à 0,5 meq/g, ou de 0,5 à 0,6 meq/g. La concentration en fonction OH peut être déterminée par RMN en suivant les conditions décrites dans l'article ci-dessous : «Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation», Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.

[0097] Composition de TPU et PEBA

[0098] La composition selon l'invention est un alliage comprenant au moins un PEBA et au moins un TPU. Par « *alliage* », on entend un mélange homogène (macroscopiquement, c'est-à-dire à l'œil nu).

[0099] La composition selon l'invention comprend avantageusement de 20 à 95 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 5 à 80 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, plus préférentiellement de 30 à 85 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 15 à 70 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, encore plus préférentiellement de 40 à 80 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 20 à 60 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, par rapport au poids total de la composition. Dans des modes de réalisation, la composition comprend de 20 à 30 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 70 à 80 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 30 à 40 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 60 à 70 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 40 à 50 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 50 à 60 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 50 à 60 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 40 à 50 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 60 à 70 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 30 à 40 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 70 à 80 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 20 à 30 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 80 à 90 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à

blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 10 à 20 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, ou de 90 à 95 % en poids d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et de 5 à 10 % en poids d'au moins un polyuréthane thermoplastique, par rapport au poids total de la composition.

- [0100] Le rapport molaire des fonctions uréthanes sur les fonctions amines  $\text{NH}_2$  de l'ensemble constitué du au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du au moins un polyuréthane thermoplastique, dans la composition selon l'invention, peut valoir de 15 à 350, de préférence de 25 à 250, de manière encore plus préférée de 40 à 200. Les concentrations en fonction amines et en fonction uréthanes peuvent être déterminées par RMN en suivant les conditions décrites dans l'article ci-dessous : «Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation», Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.
- [0101] La composition selon l'invention peut consister en l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et en l'au moins un polyuréthane thermoplastique.
- [0102] Alternativement, la composition peut comprendre un ou plusieurs additifs, de préférence choisi parmi les modifiants chocs, les polyoléfines fonctionnelles ou non fonctionnelles, les copolyétheresters, les copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate, les copolymères comprenant de l'éthylène et du styrène, les polyorganosiloxanes, les plastifiants, les agents nucléants, les agents lubrifiants, les agents démoulants, les colorants, les pigments, les charges organiques ou inorganiques, les agents de renforcement, les ignifugeants, les absorbeurs UV, les azurants optiques, les stabilisants lumières, les antioxydants et leurs mélanges. Avantageusement, les additifs sont présents en une quantité de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0103] La composition selon l'invention a un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa. Le module de traction de la composition peut être déterminé selon la norme ISO 527-1A. De manière plus préférée, le module de traction à 23°C de la composition est inférieur ou égale à 150 MPa. En particulier, il peut être de 20 à 30 MPa, ou de 30 à 40 MPa, ou de 40 à 50 MPa, ou de 50 à 60 MPa, ou de 60 à 70 MPa, ou de 70 à 80 MPa, ou de 80 à 90 MPa, ou de 90 à 100 MPa, ou de 100 à 110 MPa, ou de 110 à 120 MPa, ou de 120 à 130 MPa, ou de 130 à 140 MPa, ou de 140 à 150 MPa, ou de 150 à 160 MPa, ou de 160 à 170 MPa.
- [0104] De manière avantageuse, la composition a une  $\tan \delta$  à 23°C inférieure ou égale à 0,12, de préférence inférieure ou égale à 0,11, avantageusement inférieure ou égale à

0,10. La  $\tan \delta$  (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  $\tan \delta$  permet de caractériser l'élasticité de la composition : plus la  $\tan \delta$  est faible, plus le retour élastique est grand. La  $\tan \delta$  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 0,12.

- [0105] La composition selon l'invention a de préférence une densité inférieure ou égale à 1,16, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1,14, avantageusement inférieure ou égale à 1,12. La densité de la composition peut être déterminée selon la norme ISO 1183-1. Dans des modes de réalisation, la composition peut avoir une densité de 1,00 à 1,01, ou de 1,01 à 1,02, ou de 1,02 à 1,03, ou de 1,03 à 1,04, ou de 1,04 à 1,05, ou de 1,05 à 1,06, ou de 1,06 à 1,07, ou de 1,07 à 1,08, ou de 1,08 à 1,09, ou de 1,09 à 1,10, ou de 1,10 à 1,11, ou de 1,11 à 1,12, ou de 1,12 à 1,13, ou de 1,13 à 1,14, ou de 1,14 à 1,15, ou de 1,15 à 1,16.
- [0106] La composition a de préférence une dureté Shore A de 70 à 98, de préférence encore de 75 à 95. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.
- [0107] La composition est avantageusement sous forme de granulés. Alternativement, elle peut être sous forme de poudre.
- [0108] Avantageusement, la composition de TPU et de PEBA selon l'invention comprend au moins une partie de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers lié de manière covalente à au moins une partie de polyéther thermoplastique par une fonction urée.
- [0109] De préférence, la composition selon l'invention a une concentration en fonction urée de 0,001 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence de 0,003 meq/g à 0,08 meq/g, de préférence encore de 0,005 meq/g à 0,05 meq/g. La concentration en fonction urée peut être déterminée par RMN en suivant les conditions décrites dans l'article ci-dessous :  
« Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation », Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.
- [0110] De préférence, la partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers lié de manière covalente à au moins une partie du polyuréthane thermoplastique par une fonction urée représente 10 % ou moins en poids, de préférence encore 5 % ou moins en poids, de préférence encore 3 % ou moins en poids, plus préférentiellement 2 % ou moins en poids, de la quantité du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers.
- [0111] Selon un autre aspect, l'invention concerne une composition obtenue par la réaction d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et d'au moins un polyuréthane thermoplastique ou de pré-

courseurs de polyuréthane thermoplastique. Les caractéristiques décrites ci-dessus peuvent s'appliquer de manière similaire à cet aspect de l'invention. Ainsi, notamment, les quantités dans la composition du au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du au moins un polyuréthane thermoplastique décrites ci-dessus peuvent s'appliquer, respectivement, à la quantité du au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et à la quantité du au moins un polyuréthane thermoplastique ou des précurseurs de polyuréthane thermoplastique mis en réaction. La composition présente un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

[0112] Procédés de préparation

[0113] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition telle que décrite ci-dessus.

[0114] Selon une première variante avantageuse, la composition selon l'invention peut être préparée par un procédé comprenant une étape de mélange d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines à l'état fondu et d'au moins un polyuréthane thermoplastique à l'état fondu. Un tel procédé de préparation permet, dans certaines conditions de température et de temps de mélange, qu'une réaction ait lieu entre les fonctions amines d'une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et les fonctions uréthane du TPU, ce qui améliore la compatibilité entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le polyuréthane thermoplastique.

[0115] De manière avantageuse, la quantité de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines à l'état fondu mélangé vaut de 20 à 95 % en poids, de préférence de 30 à 85 % en poids, plus préférentiellement de 40 à 80 % en poids, et la quantité de polyuréthane thermoplastique à l'état fondu mélangé vaut de 5 à 80 % en poids, de préférence de 15 à 70 % en poids, plus préférentiellement de 20 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0116] Le mélange peut avoir lieu dans tout dispositif de mélangeage, de malaxage ou d'extrusion des matières plastiques à l'état fondu connu de l'homme du métier, tel qu'un mélangeur interne, un mélangeur à cylindre, une extrudeuse, tel qu'une extrudeuse monovis ou une extrudeuse bi-vis contra- ou corotatives, un co-malaxeur, tel qu'un co-malaxeur continu, ou un réacteur agité. De préférence, le mélange a lieu dans une extrudeuse ou un co-malaxeur, plus préférentiellement dans une extrudeuse, encore plus préférentiellement dans une extrudeuse bi-vis.

[0117] De préférence, le mélange est effectué à une température supérieure ou égale à 160°C, de préférence de 160 à 300°C, de préférence encore de 180 à 260°C. Ces gammes de température permettent une réaction optimale entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le poly-

uréthane thermoplastique, et donc une meilleure compatibilité des deux polymères.

- [0118] Avantageusement, le mélange est effectué pendant une durée de 30 secondes à 15 minutes, de préférence de 40 secondes à 10 minutes. De préférence, le mélange est effectué sous agitation. Ces conditions de mélange permettent une réaction optimale entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le polyuréthane thermoplastique, et donc une meilleure compatibilité des deux polymères.
- [0119] Le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le polyuréthane thermoplastique peuvent indépendamment être, avant leur mélange à l'état fondu, sous forme de poudre ou de granulés.
- [0120] L'étape de mélange peut comprendre le mélange du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du polyuréthane thermoplastique, à l'état fondu, avec d'autres constituants de la composition (par exemple les additifs).
- [0121] Avantageusement, le procédé de préparation comprend une étape de mise en forme du mélange sous forme de granulés ou de poudre.
- [0122] Lorsque le mélange est mis sous forme de poudre, il est de préférence d'abord mis sous forme de granulés puis les granulés sont broyés en poudre. Tout type de broyeur peut être utilisé, tel qu'un broyeur à marteaux, un broyeur à broches, un broyeur à disques d'attrition ou un broyeur classificateur à impact.
- [0123] De préférence, le mélange est mis sous forme de granulés.
- [0124] Selon une autre variante avantageuse, la composition peut être préparée par introduction d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines lors de la synthèse d'au moins un polyuréthane thermoplastique. Dans un tel procédé de préparation, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines est utilisé en tant que composé réactif avec l'isocyanate (tel que décrit ci-dessus dans la section « *Polyuréthane thermoplastique (TPU)* »), optionnellement en addition d'un autre composé réactif avec l'isocyanate, de préférence un polyol tel que décrit ci-dessus, et/ou d'un allongeur de chaîne tel que décrit ci-dessus.
- [0125] Ainsi, le procédé de préparation peut comprendre les étapes de :
- introduction dans un réacteur des précurseurs du polyuréthane thermoplastique (c'est-à-dire au moins un polyisocyanate, optionnellement au moins un composé réactif avec l'isocyanate et optionnellement au moins un allongeur de chaîne) ;
  - introduction dans le réacteur du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines; et
  - synthèse du polyuréthane thermoplastique dans le réacteur en présence du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne

amines, de sorte à obtenir une composition de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers.

- [0126] Un tel procédé de préparation permet la réaction d'une partie des fonctions amines  $\text{NH}_2$  du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers avec les fonctions isocyanates d'une partie du polyisocyanate lors de la synthèse du polyuréthane thermoplastique, conduisant à la formation de liaisons covalentes entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le thermoplastique polyuréthane, ce qui améliore la compatibilité entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le polyuréthane thermoplastique.
- [0127] De manière avantageuse, la quantité de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines introduit dans le réacteur vaut de 20 à 95 % en poids, de préférence de 30 à 85 % en poids, plus préférentiellement de 40 à 80 % en poids, et la quantité des précurseurs de polyuréthane thermoplastique introduits dans le réacteur vaut de 5 à 80 % en poids, de préférence de 15 à 70 % en poids, plus préférentiellement de 20 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0128] Les étapes d'introduction des précurseurs du polyuréthane thermoplastique et d'introduction du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines peuvent être simultanées ou réalisées dans n'importe quel ordre. Un catalyseur, en particulier tel que décrit ci-dessus, peut également être introduit dans le réacteur.
- [0129] Le réacteur peut être un réacteur batch, un réacteur agité, un mélangeur statique, un mélangeur interne, un mélangeur à cylindre, une extrudeuse, telle qu'une extrudeuse monovis ou une extrudeuse bi-vis contra- ou corotative, un co-malaxeur continu, ou une combinaison de ceux-ci. De préférence, le réacteur est une extrudeuse, de préférence encore une extrudeuse bi-vis.
- [0130] De préférence, l'étape de synthèse du polyuréthane thermoplastique (en présence du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines) est effectuée à une température supérieure ou égale à  $160^\circ\text{C}$ , de préférence de  $160$  à  $300^\circ\text{C}$ , de préférence encore de  $180$  à  $270^\circ\text{C}$ . Ces gammes de température permettent une réaction optimale entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le polyuréthane thermoplastique, et donc une meilleure compatibilité des deux polymères.
- [0131] Le procédé peut comprendre l'introduction dans le réacteur d'un ou plusieurs additifs, et leur mélange avec le polyuréthane thermoplastique et le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines dans le réacteur.
- [0132] De préférence, le procédé de préparation comprend une étape de mise en forme de la composition sous forme de granulés ou de poudre, plus préférentiellement sous forme

de granulés. La composition peut être mise sous forme de poudre de la manière décrite ci-dessus en relation avec la première variante de procédé de préparation.

[0133] Dans ces procédés de préparation, toutes les caractéristiques décrites ci-dessus en relation avec le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le polyuréthane thermoplastique (notamment leur nature, leur quantité...) peuvent s'appliquer de manière similaire.

[0134] De manière générale, lors de la préparation de la composition, on pourra diminuer le module de traction à 23°C de la composition :

- en augmentant la masse molaire moyenne en nombre des blocs souples du PEBA et/ou du TPU ;
- en utilisant en tant que blocs souples du PEBA et/ou du TPU un matériau présentant un module de traction plus faible ;
- en diminuant le rapport massique des blocs rigides par rapport aux blocs souples du PEBA et/ou du TPU ;
- en induisant une réaction entre au moins une partie du PEBA comprenant des bouts de chaîne amines et au moins une partie du TPU.

[0135] L'invention concerne également une composition obtenue par, ou susceptible d'être obtenue par, un procédé de préparation tel que décrit ci-dessus. Les caractéristiques décrites ci-dessus, notamment dans la section « *Composition de TPU et PEBA* », peuvent s'appliquer de manière similaire à cette composition.

[0136] Applications

[0137] La composition selon l'invention peut être utilisée pour fabriquer des équipements de sport, tels que des semelles de chaussures de sport, de chaussures de ski, des semelles intermédiaires, des semelles intérieures, ou encore des composants fonctionnels de semelles, sous forme d'inserts dans différentes parties de la semelle (talon ou voute plantaire par exemple), ou encore des composants des dessus de chaussures sous forme de renforts ou d'inserts dans la structure du dessus de chaussure, sous forme de protections.

[0138] Elle peut également être utilisée pour fabriquer des ballons, des gants de sport (par exemple des gants de football), des composants de balles de golf, des raquettes, des éléments de protection (gilets, éléments intérieurs de casques, de coques...).

[0139] La composition selon l'invention peut aussi être utilisée pour la fabrication de diverses pièces :

- dans l'industrie optique : composants de montures de lunettes, plaquettes ou coussinets de nez, éléments de protection sur les montures ; en effet, les compositions de l'invention ont un toucher doux-soyeux, adhèrent bien au polyamide et plus précisément au polyamide transparent par surmoulage, et résistent au sébum ;
- dans l'industrie automobile : éléments décoratifs d'intérieur ; en effet, les com-

positions de l'invention ont un toucher doux, de bonnes propriétés haptiques, adhèrent parfaitement par surmoulage, sont résistantes au sébum et résistantes à l'abrasion ;

- dans l'industrie manufacturière : courroies de transmission ou de transport, engrenages silencieux ; en effet, les compositions de l'invention sont résistantes à la chaleur, résistantes à l'abrasion, et faciles à mettre en œuvre par surmoulage ;

- dans le secteur médical : patches, patches biofeedback, dispositifs d'administration de médicaments, capteurs, cathéters ;

- dans l'industrie électronique : éléments de casques d'écoute, écouteurs, bijouterie et montres Bluetooth, écrans d'afficheurs, montres connectées, lunettes connectées, composants et dispositifs de jeux interactifs, GPS, chaussures connectées, moniteurs et capteurs de bioactivité, ceintures et bracelets interactifs, traqueur pour enfant ou animal familier, scanner ou ordinateur de poche, capteurs d'emplacement, traqueurs, aide à la vision ;

- dans l'industrie des transports : semelles de rails de chemin de fer ;

- dans l'industrie du jouet ;

- dans l'industrie de la bijouterie : bracelets de montre.

[0140] Les articles ou éléments constitués d'une composition telle que décrite ci-dessus peuvent être fabriqués par moulage par injection.

### **Exemples**

[0141] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

[0142] Les polymères suivants ont été utilisés :

- TPU n°1 : TPU à blocs rigides à base de 4,4'-MDI et d'1,6-HDO (1,6-hexanediol) et à blocs souples polyesters à base d'acide adipique et de butane diol, de dureté 95 Shore A.

- TPU n°2 : TPU à blocs rigides à base de 4,4'-MDI et d'1,6-HDO (1,6-hexanediol) et à blocs souples polyesters à base d'acide adipique et de butane diol, de dureté 59 Shore D.

- PEBA : copolymère PEBA comprenant des bouts de chaîne amines, comprenant des blocs rigides de polyamide 11 et des blocs souples de polyéther (copolymère de PTMG et PPG) comprenant des bouts de chaîne amine, les blocs rigides de polyamide 11 de masse molaire moyenne en nombre 1000 g/mol, et les blocs souples de polyéther de masse molaire moyenne en nombre 1000 g/mol, le copolymère PEBA ayant une concentration en fonction  $\text{NH}_2$  de 0,032 meq/g.

[0143] Différentes compositions ont été préparées. Les quantités de leurs constituants sont indiquées en pourcentage massique dans le tableau ci-dessous.

[0144]

[Tableaux1]

<b>Composition n°</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>TPU n°1</b>	75	50	
<b>TPU n°2</b>			50
<b>PEBA</b>	25	50	50

- [0145] Toutes les compositions ci-dessus ont été fabriqués à l'aide d'une extrudeuse bi-vis ZSK 18 mm (Coperion). La température des fourreaux était réglée à 210 °C et la vitesse des vis était de 280 rpm avec un débit de 8 kg/h.
- [0146] Les compositions ont ensuite été séchées sous pression réduite à 80 °C afin d'atteindre un taux d'humidité inférieure à 0,04 %.
- [0147] Des éprouvettes 1A (selon la norme ISO 527) 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 non-polis. Les paramètres suivants ont été appliqués lors de l'injection :
- Température du fourreau : 180°C.
  - Température de la buse : 200°C.
  - Température du moule : 30°C.
  - Temps de cycle : 60 secondes.
- [0148] Les compositions n°1 et n°2 sont des compositions selon l'invention, la composition n°3 est une composition comparative.
- [0149] Différentes propriétés de ces compositions ont été évaluées :
- [0150]
- le module de traction à 23°C : mesuré selon la norme ISO 527-1A ;
  - la contrainte à 50 % de déformation à 23°C : mesurée selon la norme ISO 527-1A ;
  - l'allongement à la rupture : mesurée selon la norme ISO 527-1A ;
  - la contrainte à la rupture : mesurée selon la norme ISO 527-1A ;
  - la déformation rémanente à la traction et l'aire de l'hystérèse : les essais d'hystérèse réalisés afin de déterminer la déformation rémanente et l'aire de l'hystérèse après 10 cycles de déformation à 30 % ont été réalisés dans les conditions détaillées ci-dessous :
    - Echantillons : éprouvette type 1A selon la norme ISO 527 ;
    - Conditionnement : 2 semaines à 23°C et 50 % d'humidité relative ;
    - Dynamomètre : Zwick 1 ;
    - L0 : 75 mm ;
    - Vitesse d'essai : 200 mm/min ;
    - Déformation : 30 % ;

- Nombre de cycles : 10.
- la densité à 23 °C : mesurée selon la norme ISO 1183-1 ;
- la dureté Shore A à 23 °C : mesurée après 3s selon la norme ISO 7619-1 ;
- la  $\tan \delta$  à 23°C : mesurée selon mesurée selon la norme ISO 6721 datant de 2019, à une déformation de 0,1 % en tension, à une fréquence de 1 Hz , et à une vitesse de chauffe de 2°C/min.

[0151] Toutes ces évaluations ont été réalisées sur des éprouvettes sèches (non-conditionnées).

[0152] Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

[0153] [Tableaux2]

<b>Composition n°</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Module de traction (MPa)</b>	134,4	141,0	193,6
<b>Contrainte à 50 % (MPa)</b>	12,2	14,4	17,2
<b>Allongement à la rupture (%)</b>	341,8	313,8	319,2
<b>Contrainte à la rupture (%)</b>	22,3	27,2	29,6
<b>Déformation rémanente à la traction (%)</b>	11,2	12,5	16,8
<b>Aire de l'hystérèse (J)</b>	1,1	1,4	1,6
<b>Densité</b>	1,136	1,111	1,080
<b>Dureté Shore A</b>	95	96	95
<b>Tan <math>\delta</math> à 23°C</b>	0,11	0,090	0,14

[0154] On constate que les compositions selon l'invention présentent une déformation rémanente à la traction plus faible que la composition comparative : une pièce constituée de telles compositions aura une durabilité supérieure à une pièce constituée de la composition comparative.

[0155] En outre, les compositions selon l'invention ont un facteur de perte ( $\tan \delta$ ) à 23°C inférieur à celui de la composition comparative, et ont donc une élasticité plus élevée que la composition comparative, tout en conservant une densité faible.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant :
- au moins un polyuréthane thermoplastique, et
  - au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines,
- ladite composition ayant un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.
- [Revendication 2] Composition obtenue par la réaction de :
- au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, et
  - au moins un polyuréthane thermoplastique ou des précurseurs de polyuréthane thermoplastique,
- ladite composition ayant un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle 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 urée, la concentration en fonction urée de la composition étant de préférence de 0,001 à 0,1 meq/g, plus préférentiellement de 0,003 à 0,08 meq/g, encore plus préférentiellement de 0,005 à 0,05 meq/g.
- [Revendication 4] Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une concentration en fonction amine NH<sub>2</sub> de 0,01 meq/g à 1 meq/g, de préférence de 0,02 meq/g à 0,4 meq/g.
- [Revendication 5] Composition selon l'une des revendications 1 à 4, ayant une tan δ à 23°C inférieure ou égale à 0,12.
- [Revendication 6] Composition selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant, par rapport au poids total de la composition :
- de 15 à 70 % en poids, de préférence de 20 à 60 % en poids, d'au moins un polyuréthane thermoplastique, et
  - de 30 à 85 % en poids, de préférence de 40 à 80 % en poids, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines .

- [Revendication 7] Composition selon l'une des revendications 1 à 6, ayant une densité inférieure ou égale à 1,16, de préférence inférieure ou égale à 1,14.
- [Revendication 8] Composition selon l'une des revendications 1 à 7, ayant une déformation rémanente à la traction après 10 cycles de déformation à 30 % inférieure ou égale à 15 %, de préférence inférieure ou égale à 13 %.
- [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le rapport molaire des fonctions uréthanes sur les fonctions amines  $\text{NH}_2$  de l'ensemble constitué du au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du au moins un polyuréthane thermoplastique vaut de 15 à 350, de préférence de 25 à 250, plus préférentiellement de 40 à 200.
- [Revendication 10] Composition selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle le polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples, dans lequel :
- les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, les blocs polycarbonates et une combinaison de ceux-ci, de préférence les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, et une combinaison de ceux-ci, et sont plus préférentiellement des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol ; et/ou
  - les blocs rigides comprennent des motifs issus du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et/ou du 1,6-hexaméthylène diisocyanate et, de préférence, des motifs issus d'au moins un allongeur de chaîne choisi parmi le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et/ou le 1,6-hexanediol.
- [Revendication 11] Composition selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines 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 comprenant des bouts

de chaîne amines sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.

[Revendication 12] Procédé de préparation d'une composition, comprenant les étapes suivantes :

- le mélange, de préférence dans une extrudeuse, d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines à l'état fondu et d'au moins un polyuréthane thermoplastique à l'état fondu ; et
- optionnellement, la mise en forme du mélange sous forme de granulés ou de poudre ;

dans lequel la composition a un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

[Revendication 13] Procédé de préparation d'une composition, comprenant les étapes suivantes :

- l'introduction dans un réacteur, de préférence une extrudeuse, de précurseurs d'au moins un polyuréthane thermoplastique ;
- l'introduction dans le réacteur d'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines ;
- la synthèse du polyuréthane thermoplastique dans le réacteur en présence du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, de sorte à obtenir une composition de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers; et
- optionnellement, la mise en forme de la composition sous forme de granulés ou de poudre ;

dans lequel la composition a un module de traction à 23°C inférieur ou égal à 170 MPa.

[Revendication 14] Article constitué, ou comprenant au moins un élément constitué, d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11, ledit article étant de préférence choisi parmi les semelles de chaussures de sport, les ballons ou balles, les gants, les équipements de protection individuels, les semelles pour rails, les pièces automobiles, les pièces de construction,

les pièces d'équipements optiques, les pièces d'équipements électriques et électroniques, les bracelets de montre, les jouets, les pièces d'équipement médical telles que les cathéters, les courroies de transmission ou de transport, les engrenages et les bandes de transports pour chaîne de production.

[Revendication 15] Procédé de fabrication d'un article selon la revendication 14, comprenant les étapes suivantes :

- la fourniture d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11 ;
- le moulage par injection de ladite composition.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement  
 national

 FA 891928  
 FR 2104203

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	JP 5 741139 B2 (UBE INDUSTRIES) 1 juillet 2015 (2015-07-01) * alinéa [0090]; revendication 1; exemple 3; tableau 1 * * alinéa [0087] * * alinéa [0086] * * alinéa [0015]; revendication 3 * * alinéa [0024] - alinéa [0025] * * alinéas [0088], [0090] * -----	1-15	C08L75/04 C08L77/12 B29B7/38 B29C45/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 décembre 2021		Ojea Jimenez, Isaac	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2104203 FA 891928**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-12-2021**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 5741139 B2	01-07-2015	JP 5741139 B2	01-07-2015
		JP 2012211251 A	01-11-2012
-----			