

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 945 540

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

09 53224

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 J 9/16** (2006.01), C 08 J 9/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.05.09.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.11.10 Bulletin 10/46.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : TROUILLET FONTI LISE, ROCHE
ERIC et JEOL STEPHANE.

⑦③ Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCEDE DE PREPARATION DE MOUSSE POLYAMIDE ET MOUSSE SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENUE PAR
CE PROCEDE.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration de mousse polyamide et une mousse polyamide sus-
ceptible d'être obtenue selon ce procédé.

Ce procédé comprend le chauffage d'une composition
comprenant au moins un polyamide et au moins un polyuré-
thane, et la stabilisation de la structure alvéolaire obtenue.
L'invention concerne également l'utilisation d'une composi-
tion comprenant au moins un polyamide et au moins un po-
lyuréthane pour préparer une mousse polyamide.

FR 2 945 540 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DE MOUSSE POLYAMIDE ET MOUSSE
SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENUE PAR CE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé de préparation de mousse polyamide,
5 ainsi qu'une mousse polyamide susceptible d'être obtenue selon ce procédé.

Les mousses synthétiques sont utilisées dans de nombreux domaines, tels que l'isolation thermique ou phonique, la sellerie etc.

On distingue essentiellement deux types de mousses : les mousses structurales et les mousses non structurales.

10 Les mousses structurales sont des mousses rigides composées d'un cœur de faible densité et d'une peau dont la densité est proche de celle du polymère composant la matrice. Ces mousses peuvent être utilisées comme structures allégées dans le domaine de l'aéronautique ou de l'automobile par exemple.

Les mousses non structurales peuvent être flexibles ou rigides. Les mousses
15 rigides sont utilisées dans le domaine de l'isolation thermique (le gaz présent dans les cellules joue le rôle d'isolant). Les mousses flexibles sont utilisées dans le domaine de l'ameublement et de la sellerie, pour leurs propriétés de compressibilité et d'amortissement, dans le domaine de l'emballage en raison de leur faible poids, ainsi que dans le domaine de l'isolation phonique (les mousses présentant une porosité ouverte
20 ont la particularité d'absorber certaines fréquences).

On connaît différentes méthodes pour obtenir des mousses de polymère thermoplastique, telles que des mousses de polystyrène, de PVC, de polyéthylène, de polypropylène, etc.

Il est connu d'injecter des gaz sous pression dans le polymère à l'état fondu.

25 Il est également connu d'incorporer des porophores -charges instables thermiquement- dans le polymère à l'état fondu, qui libèrent un gaz lors de leur décomposition. Le contrôle de cette méthode est parfois difficile et les cellules générées peuvent alors être de taille irrégulière.

Il est également possible d'introduire dans le polymère à l'état fondu des composés
30 dissous dans le fondu, la mousse étant obtenue par volatilisation de ces composés.

Enfin, il est connu d'obtenir des mousses à l'aide d'une réaction chimique dégageant du gaz, comme du dioxyde de carbone. C'est le cas par exemple des mousses polyuréthane obtenues par réaction entre des isocyanates, des polyols et de l'eau conduisant à la formation de polyuréthane avec libération de dioxyde de carbone.

35 Des mousses de polyamide peuvent également être obtenues par voie chimique, en mettant en présence des isocyanates et des lactames ainsi que des bases pour activer la polymérisation anionique.

La présente invention propose une autre voie chimique de réalisation de mousses polyamides, à partir d'une composition comportant au moins un polyamide et au moins un polyuréthane. La préparation de la composition et de la mousse est simple, la mousse peut être obtenue *in situ* sans nécessité d'introduction d'agents extérieurs, directement à partir de la composition, et à l'aide d'outils classiques. Le procédé de préparation de la mousse permet notamment le contrôle de la réaction de moussage. Ce procédé est également flexible : en effet des mousses de nature et de propriétés variées peuvent être obtenues par ce procédé notamment par le choix adéquat de la nature et des caractéristiques du polyamide et du polyuréthane de la composition.

L'invention propose un procédé de préparation d'une mousse polyamide comportant au moins les étapes suivantes :

a) Chauffer une composition comprenant au moins les composés suivants :

- A : un polyamide

- B : un polyuréthane

- éventuellement C : un composé comprenant au moins une fonction acide, de préférence carboxylique

à une température supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide A de la composition

b) Stabiliser la structure alvéolaire obtenue

L'invention propose également une mousse polyamide susceptible d'être obtenue par ce procédé.

Enfin, l'invention propose l'utilisation d'une composition telle que décrite ci-dessus pour préparer une mousse polyamide.

Le polyuréthane B de la composition comprend des fonctions uréthane ; il est susceptible de libérer des fonctions isocyanates sous l'effet de la température.

Par fonction acide, on entend toute fonction acide qui peut par réaction avec une fonction isocyanate permettre un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone ; à titre d'exemple on peut citer les fonctions acide carboxylique, phosphorique, sulfonique etc. On préfère toutefois les fonctions acide carboxylique. Par fonction acide, on entend également les fonctions dérivées de la fonction acide, telle que la fonction anhydride d'acide, chlorure d'acide, ester etc. Ces fonctions dérivées conduisent soit directement à un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone par réaction à chaud avec la fonction isocyanate, soit indirectement après réaction des fonctions dérivées avec un composé régénérant la fonction acide; à titre d'exemple de fonction dérivée pouvant conduire à un dégagement gazeux indirectement, on peut citer la fonction chlorure d'acide ou la fonction anhydride d'acide carboxylique pour lesquelles la fonction acide carboxylique peut être régénérée par réaction avec l'eau.

Le composé C de la composition comprend au moins une fonction acide. Le polyamide de l'invention A comprend généralement également des fonctions acide carboxylique ; ces fonctions peuvent être présentes aux extrémités terminales du polyamide, et/ou réparties le long de la chaîne polyamide.

- 5 Le polyuréthane B de l'invention peut également comprendre des fonctions acide, notamment acide carboxylique.

Ces fonctions acide carboxylique sont susceptibles de réagir avec les fonctions isocyanate du polyuréthane B selon la réaction suivante :



10

De manière générale la composition expansible de l'invention comprend une certaine quantité de fonctions acide et de fonctions isocyanate, dont la réaction entraîne un dégagement gazeux notamment de dioxyde de carbone lors de la préparation de la mousse à partir de la composition expansible.

- 15 D'autres mécanismes peuvent également intervenir lors de la préparation de la mousse. Notamment l'eau apportée par le polyamide A de la composition peut réagir avec les fonctions isocyanate du polyuréthane B selon la réaction suivante :



- 20 Des fonctions acide peuvent être apportées par le polyamide A seul, par le polyuréthane B seul, par le composé C seul, par deux quelconques de ces composés A, B et C, ou par les trois composés A, B et C.

- Le polyamide A de l'invention est un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation à partir de diacides carboxyliques et de diamines, ou du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou aminoacides. Le polyamide de l'invention peut être un mélange de polyamides de différents types et/ou du même type, et/ou des copolymères obtenus à partir de différents monomères correspondant au même type et/ou à des types différents de polyamide.
- 25

- Le polyamide A de l'invention présente avantageusement une masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 14000 g/mol, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 17000 g/mol.
- 30

- A titre d'exemple de polyamide pouvant convenir pour l'invention, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4,6 ; 6,10 ; 6,12 ; 12,12, 6,36 ; les polyamides semi-aromatiques, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, le copolyamide 6,6/6,T, leurs copolymères et alliages.
- 35

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères. Avantageusement le polyamide est le polyamide 6,6.

5 Selon une variante particulière de l'invention, le polyamide A de l'invention est un polyamide linéaire.

Selon une autre variante particulière de l'invention, le polyamide A de l'invention comprend des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743
10 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, le polyamide A de l'invention est un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A de l'invention peut être un polyamide de faible viscosité, tel que décrit dans le document WO2008/107314.

Le polyamide A de l'invention peut également être une composition comprenant un polyamide linéaire et comme additif un polyamide étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-
20 dessus.

Le polyamide A de l'invention peut également être une composition comprenant comme additif un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298.

Le polyamide A peut comporter éventuellement d'autres fonctions telles que des
25 fonctions ester, et / ou urée, et / ou éther, etc..

Le polyuréthane B de l'invention est un polymère qui est généralement obtenu à partir d'un diisocyanate, d'un polyol et éventuellement d'un diol à chaîne courte.

Des exemples de diisocyanates pouvant être utilisés pour la préparation du polyuréthane sont l'isophorone diisocyanate, le 1,3- et 1,4-cyclohexane diisocyanate, le
30 1,2-éthylène diisocyanate, le 1,4-tétraméthylène diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4 et 2,4,4-triméthyl-1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 1,12-dodécane diisocyanate, le alpha,alpha'-diisocyanatodipropyl éther, le 1,3-cyclobutane diisocyanate, le 2,2- et 2,6-diisocyanato-1-méthylcyclohexane, le 2,5 et 3,5-bis(isocyanatométhyl)-8-méthyl-1,4-méthano-décahydronaphthalène, le 1,5-, 2,5-, 1,6- et
35 2,6-bis(isocyanatométhyl)-4,7-méthano-hexahydroindane, le 1,5-, 2,5- et 2,6-bis(isocyanato)-4,7-méthano-hexahydroindane, le 2,4'- et 4,4'-dicyclohexyl diisocyanate, le 2,4- et 2,6-hexahydrotolylène diisocyanate, le perhydro-2,4'- et 4,4'-diphénylméthane

diisocyanate, le alpha,alpha'-diisocyanato-1,4-diéthylbenzène, le 1,3-et 1,4-phénylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatobiphényle, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-dichlorobiphényle, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthoxybiphényle, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthylbiphényle, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diphénylbiphényle, le 2,4'- et 4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le
 5 naphthylène 1,5-diisocyanate, le 2,4- et 2,6-toluène diisocyanate, le N,N'-(4,4'-diméthyl-3,3'-diisocyanatodiphényl)uretdione, le m-xylylène diisocyanate, le dicyclohexylméthane diisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate, et les analogues et mélanges.

Le polyol utilisé pour la préparation du polyuréthane est généralement un polyester, une polycaprolactone ou un polyéther.

10 Les polyesters sont issus de la condensation d'un diacide carboxylique, généralement l'acide adipique, avec un diol. A titre d'exemple de polyester, on peut citer le poly(butanediol adipate), le poly(hexanediol adipate), le poly(éthanediol-butanediol adipate) etc.

Les polycaprolactones sont des polyesters issus de la polymérisation de l' ϵ -
 15 caprolactone et de diols.

A titre d'exemple de polyéther on peut citer le poly(éthylène glycol) (PEG), le poly(propylène glycol) (PPG), le poly(tetra méthylène glycol) (PTMG) etc.

Le diol à chaîne courte pouvant être utilisé pour la préparation du polyuréthane peut par exemple être l'hexanediol ou le butanediol, ou un diol aromatique.

20 Le polyuréthane est avantageusement un polyuréthane thermoplastique.

Le polyuréthane peut être aromatique ou aliphatique, en fonction de la nature aromatique ou aliphatique du diisocyanate utilisé pour le préparer. Avantageusement le polyuréthane de l'invention est aliphatique.

Le polyuréthane de l'invention peut être un mélange de plusieurs polyuréthanes
 25 différents.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyuréthane présente une masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 2000 g/mol. Avantageusement il présente une masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 5000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 10000 g/mol, encore plus préférentiellement supérieure
 30 ou égale à 13000 g/mol.

Le composé C comprenant au moins une fonction acide est de préférence un polyacide, c'est-à-dire un composé comprenant au moins deux fonctions acide. On peut utiliser des mélanges de différents composés C.

Le composé C peut aussi être un composé comprenant une fonction acide et une
 35 autre fonction, réactive avec la fonction carboxylique ou amine du polyamide, on peut ainsi citer à titre d'exemple de fonction réactive les fonctions amines primaires ou secondaires, alcools, sulfhydriles etc. Comme exemple de tel composé C, on peut citer

l'acide citrique. Les fonctions réactives préférées sont les fonctions amines primaires ou secondaires.

Le composé C peut aussi être un composé comprenant une fonction acide et une autre fonction, non réactive avec la fonction carboxylique ou amine du polyamide, on peut ainsi citer à titre d'exemple de fonction non réactive les fonctions sulfonate, phosphonate etc. Comme exemple de tel composé C, on peut citer le sel de sodium de l'acide 3-sulfobenzoïque et le sel de potassium de l'acide 4-sulfobenzoïque.

Le composé C de l'invention est de préférence un diacide carboxylique. On peut citer à titre d'exemple de diacide carboxylique l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide téréphtalique etc..

Avantageusement la composition de l'invention comprend entre 0,5 et 20%, de préférence entre 1 et 10 % en poids de polyuréthane par rapport au poids de polyamide et de polyuréthane de la composition.

La composition de l'invention peut également comprendre, outre les composés A, B et éventuellement C, des agents porogènes qui permettront d'amplifier le phénomène de moussage lors de la préparation de la mousse à partir de la composition. De tels agents porogènes sont connus de l'homme du métier.

La composition expansible de l'invention peut également comprendre d'autres additifs utiles pour la préparation ultérieure de la mousse, tels que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc. Ces additifs sont connus de l'homme du métier.

La composition peut également comprendre des charges de renfort telles que des fibres de verre, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure, des agents antistatiques, des ignifugeants, des charges de haute ou faible densité etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

Toute méthode connue de l'homme du métier pour préparer une composition peut être utilisée pour préparer la composition de l'invention, comprenant un polyamide A, un polyuréthane B et éventuellement un composé C. On peut par exemple réaliser un mélange intime des poudres des différents composés. Il est également possible d'introduire le polyuréthane dans le polyamide à l'état fondu. Le mélange peut par exemple être réalisé dans un dispositif d'extrusion. Le polyamide peut également se présenter sous la forme de granulés, que l'on enrobe par du polyuréthane.

Lorsque la composition est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion par exemple, celle-ci peut ensuite être mise sous forme de granulés. Ces granulés pourront ensuite être utilisés tels quels pour préparer la mousse à partir de la composition.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition est préparée par introduction du polyuréthane dans le polyamide fondu, la température du milieu étant choisie de façon à éviter tout dégagement de gaz significatif. Avantageusement la température $T(^{\circ}\text{C})$ de préparation de la composition de l'invention est supérieure ou égale $T_f - 30$, de préférence supérieure ou égale à $T_f - 20$, encore plus préférentiellement supérieure ou égale $T_f - 10$, T_f étant la température de fusion (en $^{\circ}\text{C}$) du polyamide A de la composition. La température $T(^{\circ}\text{C})$ de préparation de la composition de l'invention est de préférence inférieure ou égale à 275°C . Dans ce cas la composition peut être préparée dans un dispositif d'extrusion, puis être mise sous forme de granulés par exemple. Les granulés obtenus sont des granulés expansibles, qui peuvent ensuite être introduits directement par exemple dans un dispositif de transformation et mise en forme, dans lequel la mousse polyamide de l'invention est préparée. Avantageusement la composition de l'invention avant l'étape a) est sous forme de granulés expansibles.

La température à atteindre lors de l'étape a) de chauffage du procédé de l'invention doit être suffisante pour qu'il y ait un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone et la formation d'une structure alvéolaire. Le dégagement gazeux provient notamment de la réaction entre les fonctions isocyanate et les fonctions acide carboxylique du polyuréthane et du polyamide de la composition, et éventuellement du composé C. Il provient également de la réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau contenue dans la composition. La température et la cinétique des réactions générant le dégagement gazeux sont dépendants de la nature des différents constituants de la mousse, c'est-à-dire du polyuréthane, du polyamide, et de la présence ou non de catalyseurs.

La température à atteindre lors de l'étape a) de chauffage est supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide A de la composition. Avantageusement cette température $T'(^{\circ}\text{C})$ est supérieure ou égale à $T(^{\circ}\text{C}) + 10$, de préférence supérieure ou égale à $T(^{\circ}\text{C}) + 15$, $T(^{\circ}\text{C})$ étant la température de préparation de la composition de l'invention, décrite ci-dessus.

L'étape a) est généralement réalisée à l'état fondu. Un dispositif de transformation de matière plastique, tel qu'un dispositif d'extrusion, peut être utilisé lors de cette étape.

La durée de l'étape a) varie en fonction du dispositif utilisé. On peut mettre en œuvre lors de cette étape un catalyseur, ou un mélange de catalyseurs.

Un catalyseur peut être utilisé pour accélérer la réaction de décarboxylation de l'anhydride carbamique et d'acide obtenu par réaction de la fonction acide avec la fonction isocyanate ; à titre d'exemple on peut citer les amines tertiaires telles que la diazabicyclooctane (DABCO), la diazabicycloundécène (DBU), la triéthylamine.

La préparation de la composition de l'invention et la préparation de la mousse à partir de cette composition peuvent s'effectuer simultanément. Elles peuvent être mises en œuvre dans des dispositifs identiques, tels qu'un dispositif d'extrusion.

Des agents porogènes peuvent être introduits lors de l'étape a), ainsi que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc.

D'autres composés peuvent également être introduits lors de l'étape a), tels que des charges de renfort comme les fibres de verre, des matifiants comme le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antisalissure, des agents antistatiques, des ignifugeants etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

L'étape b) de stabilisation de la structure alvéolaire peut être obtenue par exemple par voie physique -par exemple par refroidissement à une température inférieure à la température de fusion ou à la température de transition vitreuse du polyamide, et/ou par voie chimique -par réticulation du polyamide-. Le refroidissement est généralement obtenu en réalisant une trempe (diminution rapide de la température). La réticulation du polyamide peut être réalisée par ajout d'agents réticulants connus de l'homme du métier. Ce sont en général des composés comprenant au moins deux fonctions réactives avec les fonctions acide et/ou amine du polyamide. Généralement ces composés comprennent au moins trois fonctions réactives. On peut citer à titre d'exemple d'agents réticulants les carbonylbislactames tels que le carbonylbiscaprolactame, le bisoxazine, le bisoxazoline. L'étape b) est avantageusement réalisée par voie physique et par refroidissement.

La structure mousse obtenue peut être mise en forme en mettant en œuvre un dispositif de moulage, de moulage par injection, de thermoformage ou compression, par exemple de type SMC (« Sheet Molding Compound »), d'injection/soufflage, d'extrusion, d'extrusion/soufflage etc.

Le procédé de l'invention propose donc une méthode simple d'obtention de mousse polyamide. En effet la mousse polyamide peut être obtenue aisément selon des conditions classiques de transformation en voie fondue de polyamides aliphatiques tels que le polyamide 66, et à l'aide d'outils classiques. De plus, la mousse peut être obtenue *in situ* sans nécessité d'introduction de composés extérieurs, et directement à partir de la composition. Enfin ce procédé, notamment par la mise en œuvre de matériaux polymériques (polyuréthane et polyamide), permet l'obtention d'une mousse présentant de bonnes propriétés mécaniques.

L'invention concerne également des mousses polyamide susceptibles d'être obtenues par le procédé décrit ci-dessus.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'une composition comprenant au moins un polyamide et au moins un polyuréthane pour préparer une mousse polyamide. Tout ce

qui a été décrit ci-dessus concernant la composition de l'invention s'applique à l'identique à cette composition. Avantageusement la composition de l'invention est sous forme de granulés expansibles.

5 D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

La figure 1 représente une vue en coupe de la mousse de l'invention, observée au microscope optique.

10 **EXEMPLES**

Les teneurs en groupements terminaux acides et amines des polyamides sont dosées par potentiométrie. GTA signifie : groupements terminaux amine ; GTC signifie : groupements terminaux acide carboxylique.

15 Les Indices de Viscosité (IV) des polyamides sont mesurés à partir d'une solution à 0,5% de polymère dissous dans de l'acide formique à 90%, selon la norme ISO EN 307

Exemple 1 : Fabrication des granulés expansibles

20 Les composés utilisés sont les suivants :

- PA1: Polyamide 66 ayant un IV de 138 ml/g et contenant 1500 ppm d'eau. Teneurs en groupements terminaux : GTA = 42 meq/kg, GTC = 79 meq/kg.

- PA2 : Polyamide 66 ayant un IV de 163 ml/g et contenant 900 ppm d'eau. Teneurs en groupements terminaux : GTA = 35 meq/kg, GTC = 67 meq/kg.

25 - PU1 : Polyuréthane thermoplastique aliphatique base ϵ -caprolactone vendu sous la dénomination Krystalgran PN03-214 par la société Huntsman

- PU2 : Polyuréthane thermoplastique aliphatique base polyester vendu sous la dénomination Krystalgran PN3429-218 par la société Huntsman

30 Les compositions sont préparées par mélange en phase fondue, à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative de type THERMO PRISM modèle TSE16TC, présentant un rapport longueur/diamètre égal à 25.

Les compositions préparées et les conditions d'extrusion sont détaillées dans le tableau 1. La proportion des composés est indiquée en pourcentage en poids dans la composition.

35 Les compositions extrudées sont refroidies dans l'eau à température ambiante et coupées sous forme de granulés.

Tableau 1

Composé	Composition 1	Composition 2	Composition 3	Composition 4
PA1	90	90		
PA2			90	90
PU1	10		10	
PU2		10		10
Température du polymère fondu dans l'extrudeuse (°C)	259(filière)-270-257-263	256(filière)-268-256-263	255(filière)-270-268-265	252(filière)-271-272-271
Vitesse de rotation (tours/min)	500	500	500	500
Débit (kg/h)	2,6	2,6	2,7	2,7
Densité des granulés expansibles	1,09	1,06	1,06	-

La densité du polyuréthane seul est de 1,13. La densité du polyamide 66 seul a été mesurée après extrusion sur la même extrudeuse, elle est de 1,11.

Exemple 2 : Fabrication de matériau expansé à l'aide d'un dispositif d'extrusion

Le moussage des granulés expansibles de l'exemple 1 est réalisé en phase fondue, à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative de type THERMO PRISM modèle TSE16TC, présentant un rapport longueur/diamètre égal à 25.

Les conditions d'extrusion et les densités obtenues sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2

Composition	Composition 1	Composition 3
Taux d'eau avant moussage (ppm)	1000	1100
Température du polymère fondu dans l'extrudeuse (°C)	246(filière)-271-295-290	245(filière)-271-293-288
Débit (kg/h)	2,0	1,6
Vitesse de rotation (tours/min)	500	250
Densité	0,7	0,7

Dans les deux cas, la distribution cellulaire est de type fermé.

5 **Exemple 3 : Fabrication d'articles expansés à l'aide d'un dispositif d'injection**

Le moussage des granulés expansibles de l'exemple 1 est réalisé en phase fondue, à l'aide d'une presse à injecter BOY 12M 129-18 de BEWE PLAST avec un moule de type « plaque » de dimension (en mm) 80x10x4.

- 10 Les conditions d'injection et les densités obtenues sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3

Composition	Composition 1	Composition 3
Taux d'eau avant moussage (ppm)	1000	1100
Profil de température (°C)	300(buse)-295-295-275	300(buse)-295-295-275
Pression d'injection maximale	60 bars hydraulique	60 bars hydraulique
Temps d'injection (s)	2,3	2,6
Température moule (°C)	80	80
Densité	0,75	0,84

- 15 Dans les deux cas, la distribution cellulaire est de type fermée. On observe une structure cœur-peau avec un gradient de tailles de cellules allant de 50 µm environ sous la peau à 1mm environ à cœur (voir figure 1 qui correspond à la composition 1), typique d'une mousse structurelle.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une mousse polyamide comportant au moins les étapes
5 suivantes :
 - a) Chauffer une composition comprenant au moins les composés suivants :
 - A : un polyamide
 - B : un polyuréthane
 - éventuellement C : un composé comprenant au moins une fonction acide, de
10 préférence carboxylique
 - à une température supérieure ou égale à la température de fusion du polyamide A de la composition
 - b) Stabiliser la structure alvéolaire obtenue
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyamide est un polymère de masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 14000 g/mol, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 17000 g/mol.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyuréthane présente une masse moléculaire en nombre supérieure ou égale 2000 g/mol, avantageusement supérieure ou égale à 5000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 10000 g/mol.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyamide est un polyamide linéaire
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, le polyamide 6,10, leurs
30 mélanges et copolymères.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyamide est le polyamide 66.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend entre 0,5 et 20%, de préférence entre 1 et 10 % en poids de polyuréthane par rapport au poids de polyamide et de polyuréthane de la composition

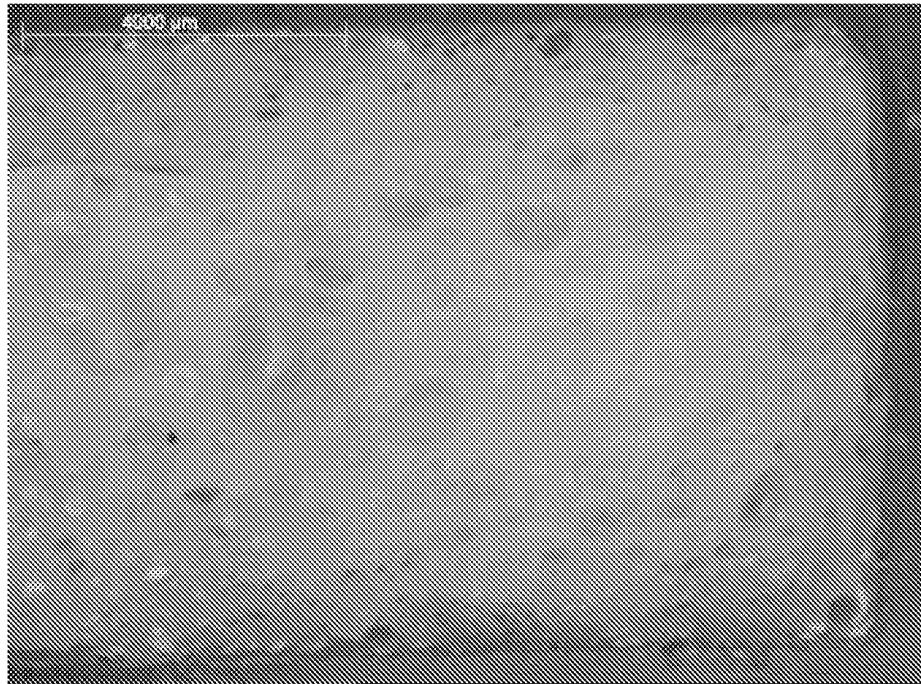
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape b) est obtenue par voie physique.
- 5 9. Mousse susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8
10. Article obtenu par mise en forme de la mousse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8, ou par mise en forme de la mousse selon la revendication 9
- 10 11. Utilisation d'une composition décrite dans l'une des revendications 1 à 9 pour préparer une mousse polyamide
- 15 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la composition est sous forme de granulés expansibles

1

5

10

15



20

Figure 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 722034
FR 0953224

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	BE 608 461 A (PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY) 22 novembre 1961 (1961-11-22)	1,8-12	C08J9/16 C08J9/08
Y	* page 20, ligne 4-16 * * revendications 1,8 *	2,4-7	
X	FR 2 662 699 A1 (OLIN CORP [US]) 6 décembre 1991 (1991-12-06) * page 2, ligne 8-28 * * revendications 1-3 *	1,3,9-12	
Y	US 2005/143548 A1 (LOONTJENS JACOBUS A [NL] ET AL) 30 juin 2005 (2005-06-30) * page 2, alinéas [0020],[0022] * * revendications *	2,4-7	
A	FR 2 841 253 A1 (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR]) 26 décembre 2003 (2003-12-26) * le document en entier *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 février 2010		Oudot, René	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0953224 FA 722034**

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 **11-02-2010**

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
BE 608461	A		AUCUN	

FR 2662699	A1	06-12-1991	DE 4117679 A1	05-12-1991
			IT 1244985 B	13-09-1994
			JP 3243259 B2	07-01-2002
			JP 6016763 A	25-01-1994
			US 5100997 A	31-03-1992

US 2005143548	A1	30-06-2005	AT 366762 T	15-08-2007
			AU 2003214711 A1	16-09-2003
			DE 60314847 T2	20-03-2008
			EP 1338616 A1	27-08-2003
			WO 03074581 A1	12-09-2003

FR 2841253	A1	26-12-2003	AU 2003255684 A1	06-01-2004
			CA 2490519 A1	31-12-2003
			CN 1671763 A	21-09-2005
			EP 1539849 A1	15-06-2005
			WO 2004000908 A1	31-12-2003
			JP 4303201 B2	29-07-2009
			JP 2005530017 T	06-10-2005
			RU 2326897 C2	20-06-2008
			TW 287550 B	01-10-2007
			US 2006167124 A1	27-07-2006
